



> “十三五”国家重点图书
当代化工学术精品丛书·原创

小分子调控大分子结晶 ——理论与实践

CONTROLLED CRYSTALLIZATION OF
POLYMERS BASED ON SMALL MOLECULAR
—THEORETICAL AND PRACTICAL ASPECTS

辛忠/著



华东理工大学出版社
JIAO TONG UNIVERSITY PRESS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

“十三五”国家重点图书

当代化工学术精品丛书·原创

本书出版由上海科技专著出版资金资助

小分子调控大分子结晶

——理论与实践

Controlled Crystallization of Polymers
Based on Small molecular
——Theoretical and Practical Aspects

辛 忠 著

 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

小分子调控大分子结晶: 理论与实践/辛忠著. —
上海: 华东理工大学出版社, 2016. 8
ISBN 978-7-5628-4510-2

I. ①小… II. ①辛… III. ①聚合物-结晶-研究
IV. ①TQ31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 146820 号

项目统筹/马夫娇

责任编辑/马夫娇

出版发行/华东理工大学出版社有限公司

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: 021-64250306

网址: www.ecustpress.cn

邮箱: zongbianban@ecustpress.cn

印 刷/江苏苏中印刷有限公司

开 本/710 mm×1000 mm 1/16

印 张/18

字 数/350 千字

版 次/2016 年 8 月第 1 版

印 次/2016 年 8 月第 1 次

定 价/68.00 元

版权所有 侵权必究

小分子调控出聚合物晶型的五彩缤纷

序

国内外的化工同行们都已认识到,在“三传一反”的经典化学工程经历快速发展、逐步走向成熟,甚至出现停滞时,需要重新审视我们已经走过的道路,更清楚地明确我们的未来之路。

许多研究者都相信,过去我们的化工学科主要关注传统的过程工程,而面向未来绿色化的过程工程,还需要进一步发展创新。然而,多样性和差异性需求正引导化工行业发展出新的领域或方向,这就是化学产品工程。在产品工程中,多尺度、介尺度对产品设计起着重要作用。很显然,产品工程不仅需要分子设计,更需要超分子设计!生物和材料是化工的两个主要发展方向,在材料化工中体现超分子设计策略是非常有意义的。

我早就知道辛忠教授在繁忙的行政管理工作的同时,一直积极地开辟着材料领域的化学产品工程,并在聚合物晶体工程研究方面取得了令国际同行瞩目的成绩。晶体工程在精细化工、材料化工中正当方兴未艾,发挥着相当重要的作用:在不改变分子结构的情况下,在超分子层次微小的晶型变化都会展现出不同的功能!

伴随着对材料微观结构的深入研究,人们逐渐发现,材料的微观结构决定着材料的宏观性能。金刚石和石墨都是由碳组成的,仅仅是微观结构的排列不同,碳以层状排列构成了松软黝黑的石墨,而以立状排列则构成了坚硬璀璨让人爱不释手的钻石。

全球合成的高分子材料中一半以上是结晶性聚合物,聚合物的结晶形态及晶粒尺寸对其宏观性能有着非常重要的影响。近年来,有机小分子作为简单而有实效的添加剂在调控聚合物结晶过程中得到十分广泛的应用,但对于其作用机理、动力学行为、微观结构形态学及宏观性能变化规律等认识,到目前为止,国内外一直缺乏系统介绍这方面知识的著作。辛忠教授根据自己多年的科研工作

实践,依据其对小分子在材料结晶过程中的调控作用的独特和独到的理解与把握,全面阐述了小分子种类、化学结构,及其在聚丙烯、聚酯和聚乳酸等多晶聚合物结晶过程中的作用原理、动力学和宏观性能的影响。这本著作内容丰富、资料详实、涉及面广泛且有深度,不失为一本理论与实践结合并具实用价值的学术专著。

我有充足的理由相信,本书的出版将对我国高性能材料的开发、聚合物加工技术的发展及化学产品工程的发展起到重要的推动作用。此著作将对读者把握分子设计、超分子设计、晶体设计和工程,以及深入了解材料微观结构的调控技术有很好的指导帮助;同时对化学产品工程、材料化工、高分子物理、高分子加工及相关专业高级人才的培养,也将起到有益的促进作用。

中国工程院院士、华东理工大学教授

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized Chinese characters '成旭红'.

2016年1月7日于上海

前 言

结晶性聚合物材料的力学及光学性能受到聚合物微晶结构的直接影响,目前全球生产的合成高分子材料有三分之二以上是可结晶的聚合物,涵盖了主要的几大类合成纤维和工程塑料,如聚乙烯、聚丙烯、聚乳酸、聚酯及聚酰胺等。因此,聚合物结晶的形态学、动力学以及热力学研究是高分子凝聚态物理学、材料加工学、高分子物理和高分子化工等学科交叉领域的重要研究内容。在这方面,国内外已有一些介绍聚合物结晶方面的专著,如 2002 年再版的 Leo Mandelkern 的《Crystallization of Polymers》,1981 年 David Bassett 的《Principles of Polymer Morphology》(1987 年由张国耀和黎书樨译成《聚合物形态学原理》),2001 年 Jerold Schultz 的《Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers》以及 2013 年胡文兵的《高分子结晶学原理》等都较为系统地介绍了这些聚合物结晶的理论和实验进展。近年来,随着高分子材料加工业的快速发展和进步,各种小分子作为添加剂被广泛应用于聚合物的加工改性过程,以改善聚合物的宏观力学及光学性能,且已在工业上取得了大规模的应用。这种小分子改性的本质是改变聚合物大分子的结晶过程及形态学,即球晶的形成速度、形态及尺寸大小,但到目前为止,对于外来小分子在微观上如何引导聚合物大分子的结晶过程尚未有专著系统的介绍。本书的主要内容主要取材于笔者近年来的一系列研究成果,它们曾陆续发表在该领域的国内外核心期刊上。

本书主要介绍了聚合物本身的结晶行为及理论,在小分子的作用下聚丙烯、聚酯、聚乳酸、尼龙等的结晶动力学,以及形态学、结晶行为和宏观性能等。内容涵盖了外源小分子作用下的结晶成核及生长动力学、等温和非等温结晶动力学、结晶形态学及异相成核结晶机理,宏观力学及光学性能等具有理论与实用价值的最新研究成果。每章后面列有大量参考文献以供读者在更深入地了解该研究细节时参考。

本书是在课题组的老师、博士生的大力协助下完成的,这里要特别感谢在成书过程中进行了大量整理工作的石尧麒博士后、周帅博士后、孟鑫副教授、蒋晓峰博士、高文莉博士等。书中所涉及的内容都能通过我近十年来指导毕业的学生的博士或硕士论文工作体现出来,他们是赵世成、石尧麒、张跃飞、李春、唐仕东、周帅、周军、温亮、胡东康、赵亚囡、徐娜、郭小静等,在此也对他们一并表示感谢。

本书在 2010 年就拟订提纲落笔,但由于这一研究方向不断出现新的成果,我总是希望将这些内容放入本书中供大家了解,加之其他事务较多,导致今天才觉得可以定稿出版了。在此期间感谢课题组老师、我的学生他们的鼓励,还要感谢华东理工大学校领导和钱旭红院士对我这本书编写过程中的帮助和支持。由于笔者个人经历和研究水平有限,不妥之处敬请读者批评指正,以便今后修改增补。

辛 忠

2015 年 12 月于华东理工大学

目 录

第 1 章 聚合物结晶概述	1
1.1 聚合物的晶体结构	3
1.1.1 聚合物晶体的晶胞	3
1.1.2 晶片、晶叠与球晶	10
1.1.3 聚合物的结晶结构模型	16
1.2 聚合物的结晶过程	20
1.2.1 成核和晶粒生长	20
1.2.2 聚合物结晶动力学	21
1.2.3 聚合物结晶的研究方法	29
1.3 聚合物的熔融过程	38
1.3.1 分子链结构对熔点的影响	38
1.3.2 晶片厚度对熔点的影响	39
1.3.3 结晶温度对熔点的影响	41
1.3.4 外应力对熔点的影响	41
1.3.5 杂质对熔点的影响	42
1.4 结晶对聚合物性能的影响	42
1.4.1 结晶对聚合物力学性能的影响	43
1.4.2 结晶对聚合物光学性能的影响	45
1.5 聚合物结晶行为的影响因素	45
1.5.1 加工条件对聚合物结晶行为的影响	45
1.5.2 外源物对聚合物结晶行为的影响	49
1.5.3 外源物与剪切共同对聚合物结晶行为的影响	53
参考文献	57
第 2 章 聚丙烯 (PP) 的结晶过程调控	63
2.1 PP 的晶体形态——调控的实验依据	63
2.1.1 聚丙烯 α 晶型	64
2.1.2 聚丙烯 β 晶型	66

2.1.3	聚丙烯不同结晶形态的调控依据	70
2.2	PP 成核结晶机理——调控的理论依据	71
2.2.1	异相成核机理	71
2.2.2	附生结晶过程	72
2.3	PP 成核剂的种类及性能	76
2.3.1	α 晶型成核剂	76
2.3.2	β 晶型成核剂	80
2.4	成核剂作用下聚丙烯的结晶动力学过程	83
2.4.1	等温结晶动力学研究	83
2.4.2	非等温结晶动力学研究	89
2.5	成核剂作用下聚丙烯的结晶形态及尺寸	100
2.6	成核剂作用下聚丙烯的宏观性能	106
2.6.1	光学性质	106
2.6.2	力学性质	109
2.7	α/β 晶型成核剂复合作用下聚丙烯的竞争结晶过程	116
2.7.1	α/β 复合成核聚丙烯结晶动力学研究	117
2.7.2	α/β 复合成核剂对聚丙烯结晶形态的影响	120
2.7.3	α/β 复合成核剂对聚丙烯宏观性能的影响	124
2.7.4	α/β 复合成核剂复配原则	125
2.7.5	α/β 复合成核剂调控聚丙烯结晶的运用实例	126
2.8	聚丙烯结晶过程调控的未来发展方向	127
2.8.1	高分子成核剂调控	127
2.8.2	复合成核剂调控	128
	参考文献	129
第3章 聚酯 (PET) 的结晶过程调控		141
3.1	PET 的晶体形态——调控的实验依据	142
3.1.1	PET 的分子链结构	142
3.1.2	PET 的晶型	143
3.1.3	PET 的结晶形态	144
3.1.4	PET 结晶过程	147
3.2	PET 的成核结晶机理——调控的理论依据	149
3.2.1	异相成核机理	150
3.2.2	附生结晶机理	153
3.3	PET 的成核剂的种类及性能	153

3.3.1	结晶成核剂	153
3.3.2	结晶促进剂	160
3.4	离聚物类成核剂作用下的影响	161
3.4.1	离聚物种类与结构	161
3.4.2	离聚物成核剂作用下 PET 的成核机理	163
3.4.3	PET/离聚物的结晶动力学	166
3.4.4	PET/离聚物的结晶形态及尺寸	173
3.4.5	离聚物对 PET 力学性能的影响	176
3.5	促进剂/成核剂复合作用下 PET 的结晶过程	177
3.5.1	聚乙二醇对 PET 结晶性能的影响	178
3.5.2	离聚物苯乙烯-丙烯酸钠和聚乙二醇复配物对 PET 结晶的影响	178
3.5.3	其他促进剂/成核剂复配对 PET 结晶的影响	180
3.5.4	非等温结晶动力学研究	181
3.6	未来发展方向	187
	参考文献	187
第 4 章	聚乳酸 (PLA) 的结晶过程调控	196
4.1	PLA 的晶体形态	196
4.1.1	聚乳酸的晶型	196
4.1.2	聚乳酸的结晶形态	198
4.2	PLA 的成核结晶机理——调控的理论依据	199
4.3	PLA 成核剂的种类及性能	199
4.3.1	无机类成核剂	200
4.3.2	有机类成核剂	200
4.3.3	高分子类成核剂	204
4.4	成核剂作用下 PLA 的结晶行为	205
4.4.1	磷酸酯盐类成核剂对 PLA 结晶行为的影响	205
4.4.2	杯芳烃包合物对 PLA 结晶行为的影响	206
4.4.3	多支化 PLA 对 PLA 结晶行为的影响	209
4.5	成核剂对聚乳酸结晶动力学的影响	212
4.6	成核剂作用下 PLA 的结晶形态及尺寸	219
4.7	成核剂作用下 PLA 的宏观力学性能	222
4.8	未来发展方向	224
	参考文献	225

第 5 章 聚酰胺 (PA) 及聚甲醛 (POM) 的结晶过程调控 234

5.1 成核剂对聚酰胺结晶的调控 234

5.1.1 聚酰胺 234

5.1.2 成核剂作用下聚酰胺的结晶动力学过程 245

5.1.3 成核剂作用下聚酰胺的结晶形态和尺寸 249

5.1.4 成核剂作用下聚酰胺的宏观力学性能 251

5.2 成核剂对聚甲醛结晶的调控 253

5.2.1 聚甲醛 253

5.2.2 成核剂作用下聚甲醛的结晶动力学过程 262

5.2.3 成核剂作用下聚甲醛的结晶形态和尺寸 265

5.2.4 成核剂作用下聚甲醛的宏观力学性能 268

5.3 未来发展方向 269

参考文献..... 270

第 1 章

聚合物结晶概述

聚合物有两种基本的凝聚状态：晶态和无定形态。处于晶态时，分子链规整地排列在三维有序的周期性阵列中，链轴之间相互平行，取代基也排列在规律性的位置。无定形态基本上是无序状态，分子链的方向与间距没有一定的规律，取代基的位置也是随机的。

结晶聚合物的一个显著特征是半结晶。半结晶的含义为：(1) 只有部分分子链处于三维有序的阵列中，另一部分仍处于无定形态；(2) 一根分子链上只有部分段落处于三维有序的阵列中，其余部分处于无定形态。因此所谓的结晶聚合物是结晶区域与无定形区域的结合体，既有不同凝聚状态的分子链的结合，也有同一分子链中不同凝聚状态段落间的结合。晶体部分所占的百分比称为结晶度。一般将结晶度较高($\geq 40\%$)的聚合物称为结晶聚合物。

聚合物种类繁多，能否形成晶态聚合物主要是高分子链的结构起了主导作用，因为结晶要求高分子链能伸直且平行排列得很紧密，从而形成结晶学中的“密堆砌”。一般结构规整的聚合物分子链在适当条件下都可以结晶。但结晶度的高低，则取决于分子链规整的程度以及外部条件。所谓的结构规整性包括化学规整性和立体结构规整性(简称立构规整性)。

化学规整性是指链的化学结构和构造的规整性。从组成的角度看，均聚物是规整的，而共聚物是不规整的；从构造的角度看，线形链是规整的，支化结构是不规整的。例如，高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)的分子结构以线形主链为主，只存在少量短支链[图 1.1(a)]，因此具有很高的结晶度，往往高达 85% 以上；而存在大量长支链和短支链的低密度聚乙烯[Low Density

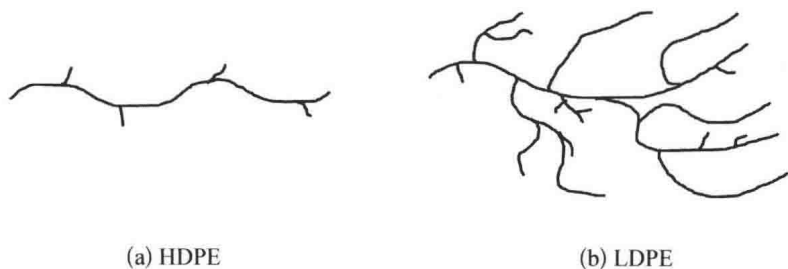


图 1.1 聚乙烯的分子结构示意图

Polyethylene, LDPE, 图 1.1(b)], 其结晶度一般低于 40%。

立构规整性是指立体构型的规整性。对乙烯基类单体而言, 全同与间同旋光构型是规整的, 能够结晶。无规构型的聚合物只有少数能够结晶。如工业上使用的聚丙烯多数是全同的, 都有较高的结晶度, 熔点在 160℃ 以上, 是制造冰箱内饰、洗衣机内胆、汽车保险杠的材料。而无规聚丙烯不能结晶, 是一种黏稠的液体。日常使用的聚苯乙烯和有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)都是无规构型, 因而是无定形的; 而实验室中专门制备的全同聚苯乙烯和全同有机玻璃就能够结晶。对主链上含有双键的聚合物而言, 结晶需要具备几何构型的规整性。图 1.2 中, 顺式与反式聚丁二烯的几何构型都是规整的, 在一定条件下可以结晶。如果在分子链上顺式与反式结构交错, 构型就不规整, 不能结晶。尽管顺、反式聚丁二烯在构型上都是规整的, 但由于重复周期不同, 顺式聚丁二烯就比反式的结晶困难得多。头尾异构也影响聚合物的结晶, 例如聚氯乙烯有一定的间规度, 理应有较高的结晶度, 但由于它含有一些头-头或尾-尾结构, 因此结晶度只在 5% 左右。

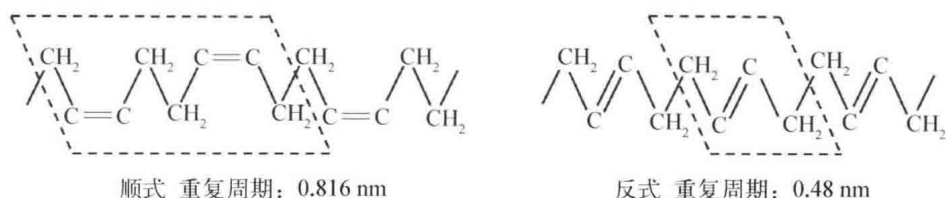


图 1.2 聚丁二烯的顺式与反式结构

化学规整性或立构规整性低的聚合物不能结晶的原因是侧基尺寸与氢原子相比太大, 对侧基的空间位置有比较严格的要求。如果侧基尺寸较小, 即与氢原子的尺寸相当时, 即使不具备化学规整性或立构规整性也可以结晶。除氢以外, 只含—OH, F, C=O 等基团的聚合物一般都能够结晶。例如聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)是无规聚合物, 因为—OH 尺寸小而可以结晶。过去一度认为聚乙烯醇是全同的, 但聚乙烯醇是由聚醋酸乙烯酯水解而来, 而聚醋酸乙烯酯却是无规的, 不能结晶。那么从无规的聚醋酸乙烯酯为何能水解得到全同的聚乙烯醇呢? 这个问题曾一直困扰着人们。后来经科学家研究才发现聚乙烯醇仍是无规的, 能够结晶全是由于—OH 体积小。聚氯乙烯侧基上的氯原子是无规分布的, 故聚氯乙烯基本不结晶, 而同样无规的聚氟乙烯就能够结晶, 原因就在于氟原子的体积小。聚乙烯是结晶的, 全同聚丙烯是结晶的, 而由乙烯与丙烯无规共聚制成的乙丙橡胶就不能结晶, 这是因为化学规整性被破坏了。

除了规整性以外, 分子链的运动能力(刚性或柔性)也会影响聚合物的结晶。刚性分子如聚碳酸酯和聚砜(图 1.3), 因运动能力太差, 规律性堆砌需要很长的时间, 故在普通加工条件下不结晶。

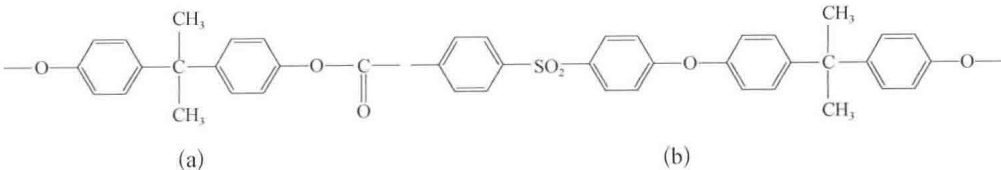


图 1.3 聚碳酸酯(a)和聚砜(b)结构式

1.1 聚合物的晶体结构

1.1.1 聚合物晶体的晶胞

对聚合物晶体的描述,即是描述结晶单元在三维空间周期性重复排列的方式。晶体都由结构单元的规则三维阵列组成。将空间中的结构单元用几何直线相连,就在晶体空间中画出一个格网,称作空间格子。从空间格子中选取对称性最高、最简单、体积最小的重复阵列就能够代表整个晶体的结构,这个最小的重复阵列被称作晶胞,晶体可视作由晶胞堆砌而成。晶胞的几何形状都是平行六面体,平行六面体的六个面称为晶面,晶胞的任何正截面或斜截面也都可称为晶面。平行六面体的具体形状可以用三组棱长 a 、 b 、 c (称为晶胞轴)和棱间交角 α 、 β 、 γ (称为晶胞夹角)来表征(图 1.4),合称晶胞参数。根据这六个晶胞参数的特征与相互关系可将晶胞结构分为七个晶系(图 1.5,表 1.1)。同一种晶胞中重复单元的排列方式可以不同,具体排列方式的晶胞称为 Bravais 晶格。七个晶系共有十四种 Bravais 晶格(图 1.5)。

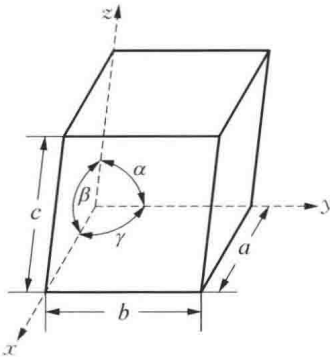


图 1.4 描述晶胞的六个参数

表 1.1 七个晶系的晶胞参数

晶 系	晶 胞 轴	晶 胞 夹 角
立方(cubic)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方(hexagonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
四方(tetragonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三方(菱形)(rhombohedral)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
斜方(正交)(orthorhombic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜(monoclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜(triclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

图 1.5 晶格中的小球代表结构单元。物质的结构单元从液体中结晶时,

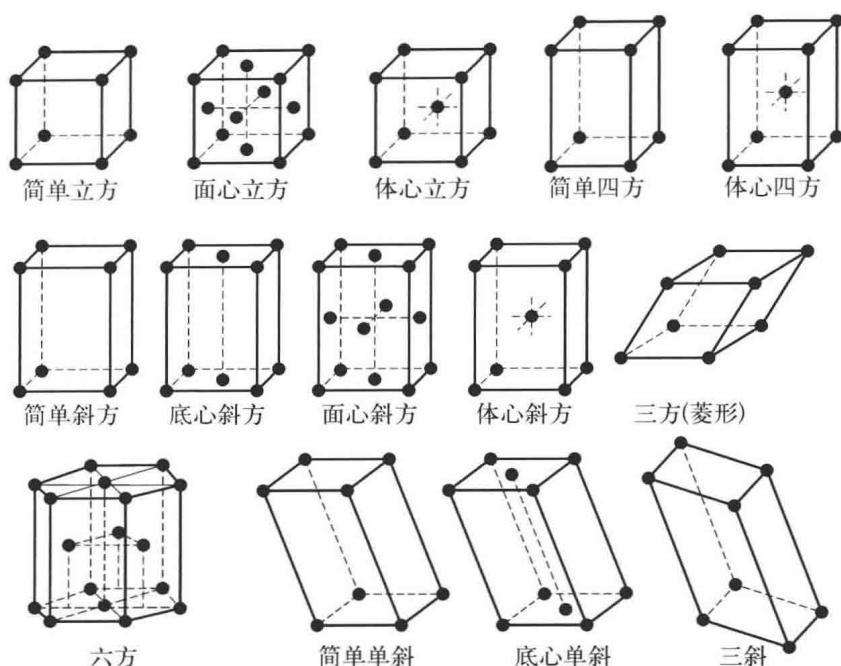


图 1.5 十四种 Bravais 晶格

首先要有一个稳定的排列起点,这个起点称为晶核,如图 1.6 所示。结构单元在晶核上朝各个方向生长,生成球状晶体,称为球晶。如果体系中只有一个晶核,最后只生成一个晶体,就称为单晶体。如果体系中有多个晶核同时生长,得到的结晶物质中就含有多个球晶,将其称为多晶体。多晶体也可以看作由无数个小单晶体堆砌而成,在多晶体中的小单晶体被称作晶粒。如果结晶条件一致,晶粒中的晶格都是相同的,但晶面的朝向不同,往往是朝各个方向无规分布的。

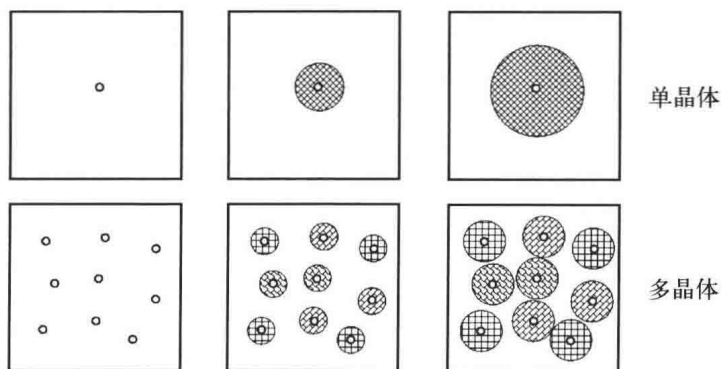


图 1.6 单晶体与多晶体的生长过程

对聚合物晶体结构而言,聚合物晶体中的基本结构单元是具有重复周期的“分子链段”,它们不可分离,聚合物晶胞尺寸与其重复单元的构象密切相关,因此,有必要对晶体中分子链构象的特点有所了解。C—C单键内旋转可形成8种类型的构象(图1.7)。图1.7中,在每个类型旁的数字是等同周期,是以C—C键的长度为0.154 nm、键角为 $109^{\circ}28'$ 时计算的值。分子链的构象不同,等同周期的长度不同,则所包含的键的数目以及形状均不同。其中(1)是平面锯齿形构象,(2)(3)(7)和(8)为螺旋形结构,(4)(5)和(6)为滑移面的对称形构象。

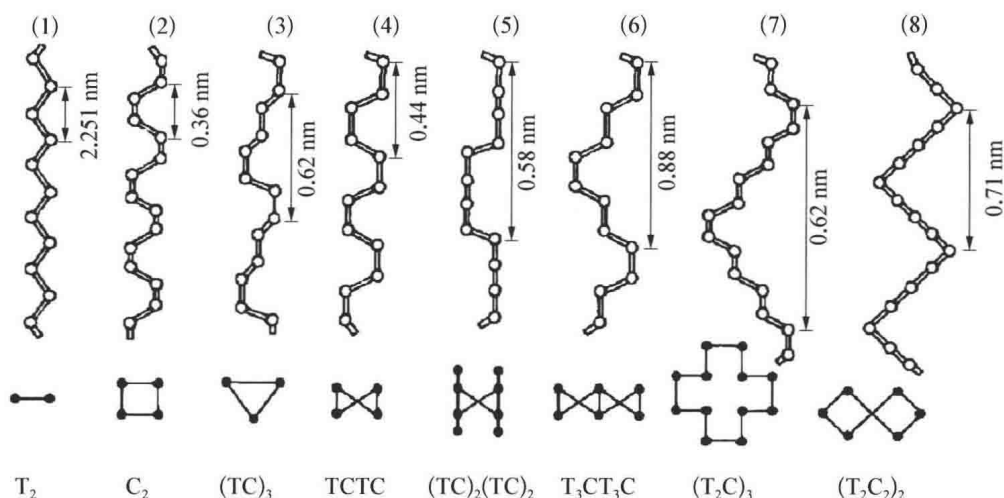


图1.7 C—C单键内旋转形成的各种构象

晶体中高分子链的构象取决于分子链本身和分子链间的相互作用两个因素。分子间的作用力会影响链的相互堆砌,表现为固体的密度发生变化。但是,分子链在晶体中的构象主要取决于分子内的相互作用能。高分子链在晶体中的排列必须遵循两个原则,一是能量最低原则,二是重复周期最短原则。晶体中的每个高分子链只能采取位能最低的一种特定的构象,在晶体中作紧密而规整的排列。下面以几种常用的聚合物为例对这两个原则加以说明。

聚乙烯分子链位能最低的构象是全反式构象,呈平面锯齿状(图1.8)。对聚乙烯而言,这种构象重复周期最短,只含两个亚甲基。这就是说,聚乙烯晶胞中每个小球代表两个亚甲基。测定表明,聚乙烯的晶格为体心斜方,即每个晶胞在八个角上各有一个重复单元,为八个晶胞所共享;晶胞体正中有一个重复单元,故每个晶胞含两个重复单元。斜方体(即长方体)三个轴 a 、 b 、 c 的长度分别为0.742 nm、0.495 nm和0.255 nm(表1.2)。利用晶胞参数可计算晶胞体积(V),根据相对分子质量(M)、晶胞中重复单元数(N)和阿伏加德罗常数(N_A),可计算晶胞的密度。据此计算出聚乙烯晶胞的密度为:

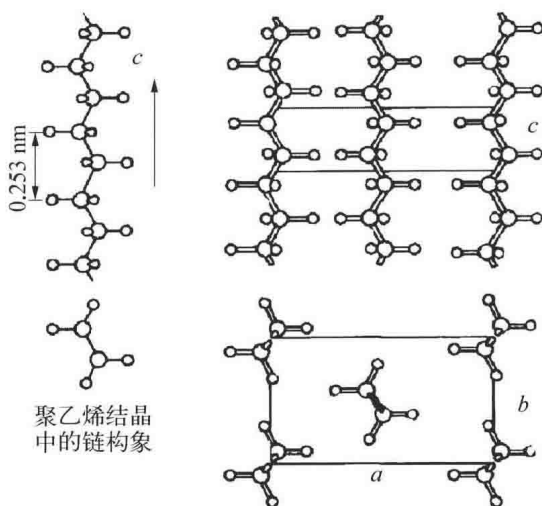


图 1.8 聚乙烯晶体的结构

$$\rho_c = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V} = \frac{2 \times 28}{6.023 \times 10^{23} \times 7.42 \times 4.95 \times 2.55 \times 10^{-24}} = 0.997(\text{g/cm}^3) \quad (1-1)$$

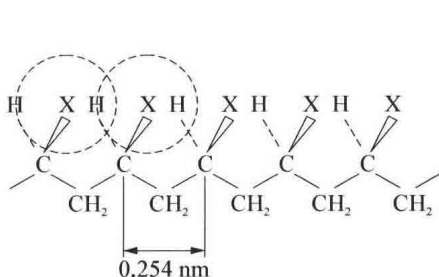


图 1.9 全同乙烯基聚合物

另一大类乙烯基单体 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 聚合物在晶体中却不是平面锯齿构象,因为这种构象不是能量最低状态。假设可以将这一大类全同聚乙烯基聚合物伸直为平面锯齿构象,就成为图 1.9 中的排列方式。虚线代表纸面后方的键,粗箭头代表纸面前方的键,前后两个键都处在垂直于链轴

向的平面上。虚线圆圈代表 X 基的直径。相邻两个 CHX 基间的距离为 0.254 nm,但如果 X 基的直径大于这个尺寸,就没有足够的空间容纳 X 基。以常用的全同聚丙烯为例,聚丙烯中的甲基范德华半径为 0.4 nm,在 0.254 nm 的空间中就会发生强烈的排斥作用,为了降低能量,全同聚丙烯就不能取全反式构象,而是每个主链 C—C 键必须相对于前两个 C—C 键所在平面旋转一个角度以容纳甲基,且旋转的角度要符合周期最短原则。对全同聚丙烯而言,最适当的排

列方式是旋转 120° 成为旁式构象,三个 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 单元刚好旋转 360° (图 1.10),这样全同聚丙烯的重复周期就是三个重复的化学单元。由于每隔一个主链 C—C 键就出现一次旋转,整个分子链呈螺旋状,因此将这样的旋转构象称为螺旋构象。螺旋构象的表示法通式为 $A \times u/t$ 。A 代表重复化学单元中的