

第一章 高分子链的结构

概 论

高分子物理的内容主要由三部分组成：

1. 高分子的结构，包括链结构和聚集态结构
2. 高分子的性能，主要是粘弹性、力学性能
3. 分子运动的统计学
- 4.

高分子结构的内容可分为**链结构**与**聚集态结构**两个组成部分：

1. **链结构**是指单个分子的结构和形态，又分为近程结构和远程结构——

近程结构属于化学结构，又称**一级结构**，包括构造和构型；

远程结构包括分子的大小与形态，链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。远程结构又称**二级结构**。

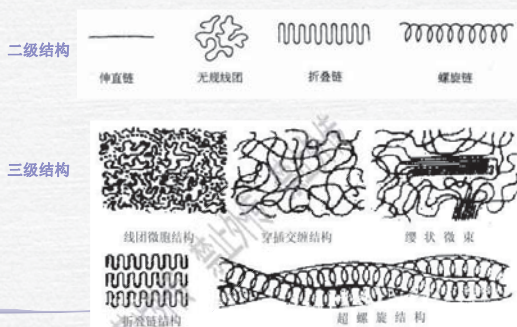
高分子的结构是非常复杂的，整个高分子结构是由不同层次所组成的，可分为以下三个主要结构层次（见表1-1）：

表1-1 高分子的结构层次及其研究内容

名称	内容	备注
链结构	一级结构（近程结构） 结构单元的化学组成 键接方式 构型（旋光异构，几何异构） 几何形状（线形，支化，网状等） 共聚物的结构	指单个大分子与基本结构单元有关的结构
	二级结构（远程结构） 构象（高分子链的形状） 相对分子质量及其分布	指由若干重复单元组成的链段的排列形状
三级结构（聚集态结构、超分子结构）	晶态 非晶态 取向态 液晶态 织态	指在单个大分子二级结构的基础上，许多这样的大分子聚集在一起而成的聚合物材料的结构

2. **聚集态结构**是指高分子材料整体的内部结构，包括**晶态结构**、**非晶态结构**、**取向态结构**、**液晶态结构**以及**织态结构**——前四者描述高分子聚集态中的分子之间是如何堆砌的，又称**三级结构**。

图1-1 高分子的二级和三级结构示意图

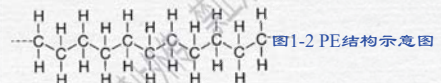


1.1 高分子链的近程结构

1.1.1 高分子链的化学组成

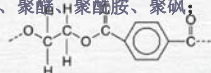
一般合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为**高分子链**；

1. 分子主链全部由碳原子以共价键相联结的**碳链高分子**不易水解；例如PE：



可塑性好、容易成型加工，一般为通用塑料
来源丰富、价廉、产量大、用途广。

2. 分子主链由两种或两种以上的原子以共价键联结的**杂链高分子**带有极性，**易**水解、醇解或酸解，如聚酯、聚醚、聚酰胺、聚砜：



耐热性好、强度较高，多为工程塑料
带有极性，易水解和酸解。

3. **元素高分子**具有无机物的热稳定性及有机物的弹性和塑性，如硅橡胶；

4. 分子主链不是一条单链而是像“梯子”和“双股螺线”那样的高分子链，如碳纤维；

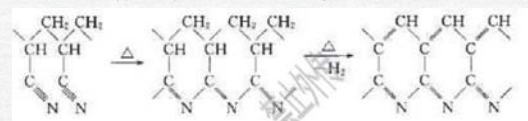


图1-4 梯型和双螺旋型高分子

1.1.2 高分子链的构型

构型是对分子中的最邻近的原子间的相对位置的表征，是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列，**要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。**

与低分子的有机化合物一样，高分子的构型也有**旋光异构和几何异构和键接异构体。**

(1) 旋光异构(空间立构)

饱和碳氢化合物分子中的碳，以4个共价键与4个原子或基团相连，形成一个正四面体，当4个基团都不相同时，该碳原子称作**不对称碳原子**，以C*表示，这种有机物能构成互为镜影的两种异构体，表现出不同的旋光性，称为**旋光异构体**。

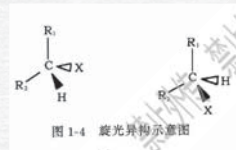


图 1-4 旋光异构示意图

乙烯类聚合物分子的三种立体异构

全同立构(或等规立构):当取代基全部处于主链平面的一侧或者说高分子全部由一种旋光异构单元交替键接而成。

间同立构(或间规立构):取代基相同的分布于主链平面的二侧或者说两种旋光异构单元交替键接。

无规立构:当取代基在平面两侧作不规则分布或者说两种旋光异构体单元完全无规键接时。

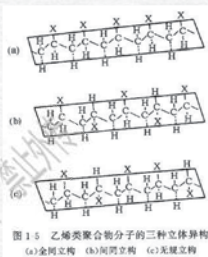
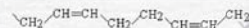


图 1-5 乙烯类聚合物分子的三种立体异构 (a)全同立构 (b)间同立构 (c)无规立构

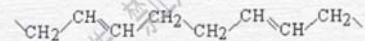
(2) 几何异构(顺反异构)

1,4加聚的双烯类聚合物中，由于主链双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转，当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时，即可形成顺反两种构型，它们称作几何异构体。

例如：丁二烯用钴、镍和钛催化系统可制得顺式构型含量大于94%的聚丁二烯称作顺丁橡胶，其结构式如下：



分子链与分子链之间的距离较大，不易结晶，在室温下是一种弹性很好的橡胶；用钒或醇烯催化剂所制得的聚丁二烯橡胶，主要为反式构型，其结构式如下：



分子链的结构比较规整，容易结晶，在室温下是弹性很差的塑料。

(3) 键接异构

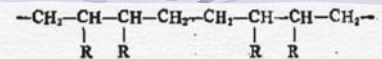
☆**键接异构**是指结构单元在聚合物链中的联结方式，是影响性能的重要因素之一；

(1) 单烯类单体形成聚合物的键接方式

对于不对称的单烯类单体，例如 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ，在聚合时就有可能有头-尾键接和头-头(或尾-尾)键接两种方式(见下图)。

实验证明，在自由基或离子型聚合的产物中，大多数是**头-尾**键接的。

头-头(尾-尾)接



头-尾接

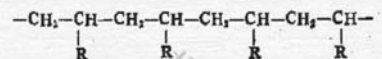


图 1-5 单烯类单体的键接方式

顺序异构体:由结构单元间的连接方式不同所产生的异构体称为顺序异构体。

(2) 双烯类单体形成聚合物的键接方式

双烯类聚合物的键接结构更为复杂，如异戊二烯在聚合过程中有1,2加聚、3,4加聚和1,4加聚，分别得到如下产物：

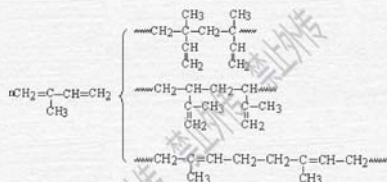


图 1-6 双烯类单体的键接方式

§ 1.1.3 分子构造

构造(Architecture)是指聚合物分子的各种形状。

一般为线形，还有支化高分子、接枝梳形高分子、星形高分子、交联网络高分子、树枝状高分子、“梯形”高分子、双螺旋型高分子等。

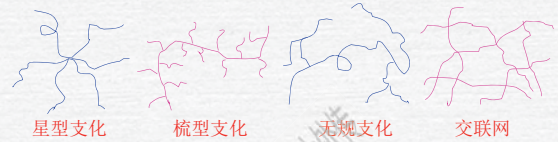


高分子的构造类型

1.1.3.2 支化与交联

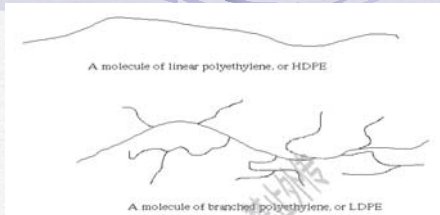
- 线形高聚物可以在适当溶剂中溶解，加热可以熔融，易于加工成型；高分子链上带有长短不一的支链称为**支链高分子**。高分子链通过化学键相互连接而形成的三维空间网形大分子称为**交联高分子**。
- 支化对物理机械性能的影响有时相当显著：支化程度越高，支链结构越复杂，影响高分子材料的使用性能越大；支化点密度或两相临支化点之间的链的平均分子量来表示支化的程度，称为**支化度**。
- 高分子链之间通过支链联结成一个三维空间网型大分子时即成为**交联结构**。所谓**交联度**，通常用相邻两个交联点之间的链的平均分子量 $\bar{M}_c$ 来表示。交联度越大， $\bar{M}_c$ 越小。

图1-8 高分子链的支化与交联



支化与交联的区别

支化的高分子能溶解能熔融，而交联的高分子是不溶不熔的，只有当交联度不是太大时能在溶剂中溶胀。热固性塑料（酚醛、环氧、不饱和聚酯等）和硫化的橡胶都是交联的高分子。



支化与交联对聚合物性能的影响：

链的支化破坏了分子的规整性，使其密度、结晶度、熔点、硬度等都比线型高聚物低，而长支链的存在对聚合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较大。例如其流动性要比同类线型高分子熔体的流动性差。

支化高分子能溶解在某些溶剂中，而交联高分子除交联度不太大时能在溶剂中发生一定的溶胀外，在任何溶剂中都不能溶解，受热时也不熔融。

支化与交联对聚合物性能的影响

线形高聚物

- 可以在适当溶剂中溶解，加热可以熔融，易于加工成型；

支化高分子

- 能溶解在某些溶剂中
- 链的支化破坏了分子的规整性，使其密度、结晶度、熔点、硬度等都比线型高聚物低。
- 长支链的存在对聚合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较大。

交联高分子

- 在任何溶剂中都不能溶解，受热时也不熔融。
- 在交联度不太大时能在溶剂中发生一定的溶胀。
- 热固性塑料具有良好的强度、耐热性和耐溶剂性。
- 硫化橡胶为轻度交联高分子，具有可逆的高弹性性能。

橡胶的硫化与交联度影响

- 天然橡胶(聚异戊二烯)大分子链为线形；
- 橡胶的硫化**是使聚异戊二烯的分子之间产生硫桥

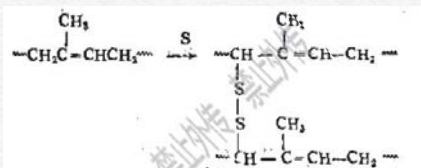


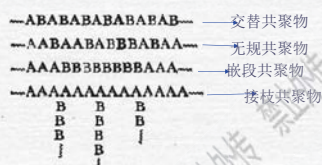
图1-10 硫化胶结构示意图

未经硫化的橡胶，分子之间容易滑动，受力后会产生永久变形，不能回复原状，因此没有使用价值。经硫化的橡胶，分子之间不能滑移，才有可逆的弹性变形，所以**橡胶一定要经过硫化变成交联结构后才能使用**。

交联度小的橡胶（含硫5%以下）**弹性较好**，交联度大的橡胶（含硫20—30%）**弹性就差**，交联度再增加，机械强度和硬度都将增加，最后失去弹性而变脆。

1.2.4 共聚物的结构

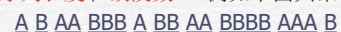
- 由两种以上单体单元所组成的聚合物称为**共聚物**。
- 以由A和B两种单体单元所生成的二元共聚物为例，按其连接方式可分为以下几种类型：



- 共聚物平均组成的测定——可以由**化学法**（元素分析、官能团测定等）和**光谱法**（红外、紫外、核磁共振等）以及**放射性的测定**来得到；还可以通过**折光指数**及**浊度滴定法**来测定。

共聚物结构中的序列问题

- 为描述共聚物的序列结构，常用的参数有各单体单元的**平均序列长度**和**嵌段数R**。例如下面共聚物分子：



其中A单体9个，A序列为5段，B单体11个，B序列为5段（短划表示序列）。

嵌段数R的含义是指在100个单体单元中出现的各种嵌段的总和。R与平均序列长度的关系是：

$$R = 200 / (<L_A>n + <L_B>n)$$

- 上例中R=50；当R为100时，表明是交替共聚；对于嵌段共聚物，当分子无限长时，R的极限为0；无规共聚物的R介于这两者之间。

- 因此：**R愈大愈富有交替性，R愈小愈富有嵌段性。**

ABS树脂、HIPS树脂和SBS树脂

- 共聚物的结构表征和平均组成的测定——可以由化学法（元素分析、官能团测定等）和光谱法（红外、紫外、核磁共振等）以及放射性的测定来得到；还可以通过分级法、凝胶渗透色谱法（GPC）、折光指数及浊度滴定法来测定。
- 接枝聚合物用接枝点密度、支链长度和接枝率表征。

举例：

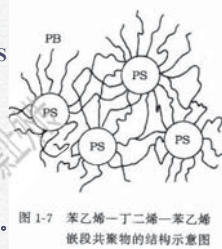
- 1、甲基丙烯酸甲酯与少量苯乙烯**无规**共聚，改善树脂流动性。
- 2、丁二烯和丙烯进行**交替**共聚，可以得到丁丙胶。
- 3、苯乙烯与马来酸酐**交替**共聚，可作共混物的增容剂。

- 4、工程塑料**ABS树脂**大多数是由丙烯腈、丁二烯、苯乙烯组成的**三元接枝共聚物**。ABS三元接枝共聚物兼有三种组分的特性，丙烯腈PAN组分耐化学腐蚀性，提高制品拉伸强度和硬度；丁二烯PB组分呈橡胶弹性，改善冲击强度；苯乙烯组分利于高温流动性，便于加工。ABS为质硬、耐腐蚀、坚韧、抗冲击的性能优良的热塑性塑料。
- 5、高抗冲聚苯乙烯**HIPS树脂**：少量聚丁二烯**接枝**到PS基体上。具有“海岛结构”，基体是塑料，分散相是橡胶，起增韧作用。
- 6、**SBS树脂**是用阴离子聚合法制得的苯乙烯和丁二烯的**三嵌段**共聚物。其分子链的中段是聚丁二烯，两端是聚苯乙烯，SBS具有两相结构，橡胶相PB连续相，PS形成微区分散在橡胶相中，起物理交联作用。

热塑性弹性体(TPE)

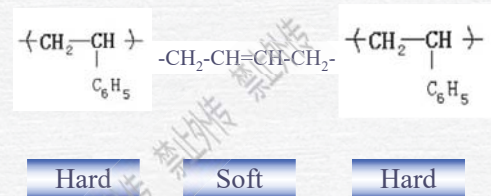
•SBS是一种热塑性弹性体，连续相PB具有柔性链段的软区，分散相PS具有刚性链段的硬区，起物理交联作用。

•**热塑性弹性体(TPE thermoplastic elastomer)**是一种在常温为橡胶高弹性、高温下又能塑化成型的高分子材料。它是不需要硫化的橡胶，被认为橡胶界有史以来最大的革命。



SBS

Styrene-Butadiene-Styrene



Application of SBS

Poly(styrene-butadiene-styrene), or SBS, is a hard **rubber**, which is used for things like the soles of shoes, tire treads, and other places where durability is important.

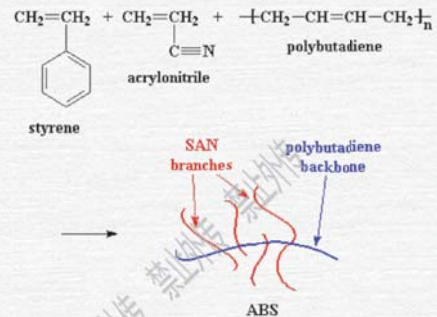


图 1-11 ABS树脂结构示意图

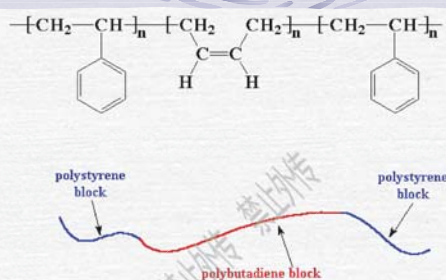


图 1-12 SBS树脂结构示意图

高分子链的远程结构

§ 1.2 构象

§ 1.2.1 高分子链的内旋转现象

§ 1.2.2 高分子链的柔顺性

§ 1.2.3 高分子链的构象统计

§ 1.2.4 晶体和溶液中的构象

§ 1.2.1 高分子链的内旋转现象

- 高分子的主链通常不是伸直的，它可以卷曲起来，在空间采取各种形态。这种不规则地蜷曲的高分子链的构象称为**无规线团**。
- 高分子在运动时C—C单键可以绕键轴旋转，称为**内旋转**。
- 高分子的构象** (conformation) 可定义为由于单键的内旋转而产生的分子在空间的不同形态。分子主链中单键 (σ 键) 的内旋转是导致高分子链呈卷曲构象的原因。图1-6



§ 1.2.1 高分子链的内旋转现象

- 乙烷、丙烷一个构象，正丁烷 (3个)，戊烷 (9个)，... 含n个C的正烷烃有 3^{n-3} 个构象，所以高分子链的构象数是可观的天文数字。
- C—C单键的内旋转，是高分子具有无穷多构象的原因。
- 键角的限制和位垒的障碍，使C—C键内旋转也不是完全自由的。当碳键带有的原子或基团充分接近时，外层电子云将产生排斥力，使C—C键内旋转时消耗一定能量。

内旋转位能图

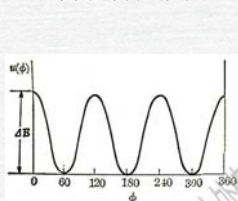


图 1-7 乙烷分子的内旋转位能图

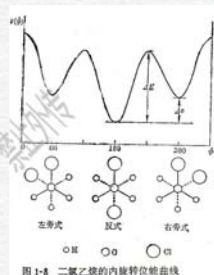


图 1-8 二氯乙烷的内旋转位能曲线

§ 1.2.1 高分子链的内旋转现象

分子结构不同，取代基的大小和极性不同，内旋转位垒不同。
表1-3 各种小分子单键旋转的位垒值 (高分子可参考)。

结论:

1. CH_3-CH_3 分子的旋转位垒为 11.7 kJ/mol ，键长 0.154 nm 。
2. 氢被甲基或卤素等取代，位垒增大，取代基团越多，位垒越大。
3. 分子中存在双键，则邻近的单键的内旋转位垒较低。
4. 碳—杂原子 (O、N、S、Si) 单键的内旋转位垒较小。

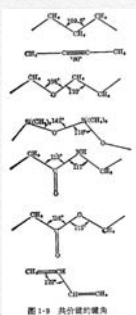


图 1-9 共价键的键角

“链段”的概念

- 一个高分子链在内旋转时，不考虑键角的限制和位垒的障碍 (C原子上没有H原子和取代基)，C—C键的内旋转应该是完全自由的理想模型，这样的链叫**自由连接链**。
- 但实际上键角的限制和位垒的障碍都是存在的，高分子链中的单键旋转时互相牵制，一个键转动，要带动附近一段链一起运动，这样，每个键不成为一个独立运动单元。



- 可以把由若干个键组成的一段链作为一个独立运动的单元，称为**“链段”**。高分子的链段之间可以自由旋转，无规取向。**链段是高分子链中能够独立运动的最小单元。**

1.2.2 高分子链的柔顺性

高分子链能够改变其构象的性质称为**柔顺性**

1. **静态柔顺性**: 单键内旋转时由于非邻近原子之间的相互作用使反式和旁式之间互相跃迁的位垒 ΔE 不等，两者之差为 $\Delta \epsilon$ 。可以把整条高分子链看作由许多刚性的“链段”组成的柔性链，链段长度 l_p 比单键长度 l 要长，取 $l_p = l \exp(\frac{\Delta E}{kT})$ 的值——

$$l_p = l \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

l_p 又称为**持续长度**。当 $\Delta \epsilon \rightarrow 0$ 时， $l_p \rightarrow l$ 是最柔顺的链，当 $\Delta \epsilon$ 增大， $\frac{\Delta E}{kT} \gg 1$ 时， l_p 随之增大，如果 l_p 大到与整个链的长度 $L = nl$ 一样时，高分子链相当于由一个刚性的链段组成，这就是最刚性的棒状分子了。

2. **动态柔顺性**: 相间两个单键可以处于反式构象或旁式构象，这两种构象之间的转变需要时间 τ_p ，时间 τ_p 取决于位垒 ΔE 。假定 $\Delta E \ll kT$ ，则链的动态柔顺性很好；如果 ΔE 很大，则

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

τ_p 称为**持续时间**。如果外力作用要求高分子链中链段运动的频率 $\omega < \frac{1}{\tau_p}$ 则可以说这个链是动态柔顺的。

*分子结构对链的柔顺性的影响:

1. 主链结构:

- i 若**主链全部由单键组成**，一般链的**柔顺性好**。

不同的单键柔顺性不同，其顺序如下: $-\text{Si}-\text{O}- > -\text{C}-\text{N}- > -\text{C}-\text{O}- > -\text{C}-\text{C}-$

如: 聚己二酸己二醇酯分子链的柔顺性好，可用作涂料; 聚二甲基硅氧烷的柔顺性更好，分子量很大时可用作橡胶;

- ii 由于芳杂环不能内旋转，所以**主链中含有芳杂环结构的高分子链柔顺性较差**;

iii 高分子链中含有**内双键**，可以使双键邻近的单键的内旋转位垒减小，所以结构单元中含有内双键的聚合物都具有**较好的柔顺性**，可作为橡胶；

带有**共轭双键**的高分子链不能内旋转，像聚苯、聚乙炔，以及一些杂环高分子都是**刚性分子**。

2. 侧基：

- **侧基的极性愈强**，其相互间的作用力愈大，单键内旋转愈困难，则链的**柔顺性愈差**；

如柔顺性：聚乙烯>聚氯乙烯>聚丙烯腈

- **极性取代基的比例越大**，即沿分子链排布距离小或数量多，则分子链内旋转越困难，**柔顺性越差**。

如柔顺性：聚氯丁二烯>聚氯乙烯>聚1, 2-二氯乙烯。

- **分子链中极性取代基对称排列**，分子偶极矩减小，内旋转较容易，**柔顺性较好**。
如聚偏二氯乙烯柔顺性优于聚氯乙烯。
- 对于**非极性的侧基**，主要考虑其体积的大小和对称性。基团体积越大，空间位阻越大，柔顺性越差。如柔顺性：PE>PP>PS。

但当某些**柔性非极性取代基的体积增大**时，分子间作用力减弱，**链的柔顺性提高**。

如**聚甲基丙烯酸酯类**。甲酯柔顺性最小，乙酯柔顺性增大，依次类推，直至取代基为 $(CH_2)_nCH_3$ ，当 $n>18$ 时，过长支链的内旋转起了主导作用，柔顺性才随取代基的体积增大而减小。

- **非极性取代基对称双取代**时，如聚异丁烯，主链间距离增大，作用力减小，柔顺性比聚乙烯还好。

3 主链的长短：

短的分子链刚性较强，因为其可以内旋转的单键数目很少，分子构象也很少，必然**呈现出刚性**。

长的分子链内旋转受到的限制较不明显，**柔性就较好**。

4 支化和交联

- **短支链**时，主链间距离增大，作用力减小，**链的柔顺性提高**；若**支链很长**，阻碍链的内旋转起主导作用时，**柔顺性下降**。

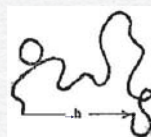
- 对于交联结构，当**交联程度不大**时对链的柔顺性影响不大；当**交联达到一定程度**时则大大**影响链的柔顺性**。

5 分子链的规整性

- **分子结构越规整**，结晶能力越强，高分子一旦结晶，链的柔顺性就表现不出来了，聚合物**呈现刚性**。
- 在顺反异构中，往往**反式**的分子链**柔顺性差**

§ 1.2.3 高分子链的构象统计

- 高分子由于单键的内旋转，具有许多不同的构象。对于瞬息万变的无规线团的高分子，可以用**均方末端距或根均方末端距**来表征其分子尺寸。
- 所谓**末端距**，是指线形高分子链的一端至另一端的直线距离，用 h 表示。



高分子的末端距

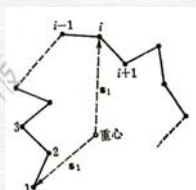
由于 $\vec{h}$ 的方向是任意的，故 $\overline{h} = 0$ ，而统计平均值 $\overline{h^2}$ 是个标量，称作“**均方末端距**”，是表征高分子尺寸参数。

§ 1.2.3 高分子链的构象统计

- 变化高分子的分子尺寸采用均方旋转半径来表征。

$$\overline{S_0^2} = \frac{\sum_i m_i s_i^2}{\sum_i m_i}$$

- 对于高斯链： $\overline{h_0^2} = 6 \overline{S_0^2}$



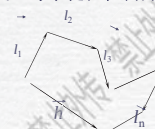
高分子链的旋转半径

§ 1.2.3.1 均方末端距的几何算法

自由连接链：

键长 l 固定，键角 θ 不固定，内旋转自由的理想模型。

- 不考虑键角的限制和位垒的障碍，每个高分子链是由很多化学键自由连接而成，每个键在任何方向取向的几率都相等。



自由连接链完全伸直： $h_{max} = nl$

自由连接链 Free jointed chain

(键长固定、键角不固定、内旋转自由)

$$\vec{h}_{f,j} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad \text{为矢量和}$$

均方末端距

$$\overline{h_{f,j}^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j} = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n) \cdot (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n)$$

The subscript f indicates the free rotation

Calculation

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_i} = l^2 \quad \text{Total n terms} \quad \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j} = 0 \quad i \neq j$$

Mean square end-to-end distance for free jointed chain

$$\overline{h_{f,j}^2} = nl^2$$

自由旋转链

(键长固定、键角固定、内旋转自由)

$$\vec{h}_{f,r} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad \text{为矢量和}$$

均方末端距

$$\overline{h_f^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j} = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n) \cdot (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n)$$

The subscript f indicates the free rotation

Calculation

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_i} = l^2 \quad \text{Total n terms}$$

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i\pm 1}} = l^2 \cos \theta \quad \text{Total } 2(n-1) \text{ terms}$$

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i\pm m}} = l^2 \cos^m \theta \quad \text{Total } 2(n-m) \text{ terms}$$

$$\overline{h_f^2} = l^2 \{ n + 2[(\cos \theta + \cos^2 \theta + \cos^3 \theta + \dots + \cos^{n-1} \theta)] \}$$

$$(\cos \theta + \cos^2 \theta + \dots + \cos^{n-2} \theta)$$

$$(\cos \theta + \dots + \cos^{n-3} \theta)$$

$$+ \dots +$$

$$\cos \theta \}$$

$$\overline{h_f^2} = l^2 \left\{ n \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) + 2 \cos \theta \left(\frac{1 - \cos^2 \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right) \right\}$$

$$n \rightarrow \infty$$

$$\overline{h_{f,r}^2} \approx nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

§ 1.2.3.1 均方末端距的几何算法

2) 自由旋转链: 键长l固定, 键角θ固定(109.5°), 单键内旋转自由的理想模型。

• 假定分子链中每一个键都可以在键角(109.5°)所允许的方向自由转动, 但不考虑空间位阻对转动的影响, 称这种链为自由旋转链。

• 对于聚乙烯: θ = 109.5°

$$\overline{h_{f,r}^2} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

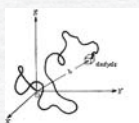
$$\overline{h_{f,r}^2} = 2nl^2$$

• 自由旋转链完全伸直成平面锯齿形: $\overline{h_{f,r}^2} = \frac{2}{3} n l^2$

§ 1.2.3.2 均方末端距的统计计算法

自由连接链: $\overline{h^2} = \int_0^\infty h^2 W(h) dh$

W(h)是末端距的几率密度分布函数。



“三维空间无规行走”: 定义高分子链端固定在坐标原点, 三维空间无规行走, 一端出现在离原点距离为h处小体积元内几率大小。

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)} dx dy dz, \quad \beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$$

$$W(x, y, z) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)} \quad \text{称为高斯密度分布函数。}$$

§ 1.2.3.2 均方末端距的统计计算法

换成球坐标: $W(h) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh$ 为径向分布函数。

• W(h)与h的关系图:

计算:

$$\overline{h^2} = \int_0^\infty h^2 W(h) dh = nl^2$$

与几何算法的结果一致。

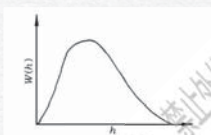


图 1-24 径向分布函数 W(h) 与 h 的关系

§ 1.2.3.2 均方末端距的统计计算法

等效自由连接链:

实际高分子链不是自由连接链,也不是自由旋转链。将一个原来含有 n 个键长为 l 、键角 θ 固定、旋转不自由的键组成的链,视为一个含有 Z 个长度 b 的链段组成的等效自由连接链。

$$\begin{aligned}\overline{h^2} &= Zb^2 \\ h_{\max} &= Zb\end{aligned}\quad \Rightarrow \quad \begin{aligned}b &= \sqrt{\overline{h^2}} / h_{\max} \\ Z &= h_{\max}^2 / \overline{h^2}\end{aligned}$$

- 高分子链均方末端距的计算公式理论上具有重要价值,但不能定量的计算分子链的尺寸。事实上,高分子链的尺寸是通过试验实验测定的。

§ 1.2.3.2 均方末端距的统计计算法

对聚乙烯实验测得: $\overline{h^2} = 6.76nl^2$ 。

计算: $Z=0.1n$, $b=8.3l$ 。

• **无扰尺寸**: 选择合适的溶剂和温度,可以使溶剂分子对高分子构象所产生的干扰不计,此时高分子链段间的相互作用等于链段与溶剂分子间的相互作用,这样的 θ 条件称为条件,在 θ 条件下测定的高分子尺寸称为无扰尺寸。无扰尺寸是高分子本身结构的反映。

注: 等效自由连接链的链段分布符合高斯分布函数,故称这种高分子链称为“高斯链”。

- 高斯链(等效自由连接链)--真实存在,以链段为研究对象;
- 自由连接链(自由旋转链)--理想模型,以化学键为研究对象。

均方末端距的几何计算法

- 1、自由结合链 $\overline{h^2} = nl^2$
- 2、自由旋转链(考虑键角的限制) $\overline{h^2} = nl^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \approx 2nl^2$
- 3、受阻的自由旋转链(考虑键角和位垒的影响)
 $\overline{h^2} = nl^2 \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \frac{1+\cos\varphi}{1-\cos\varphi}$
- 4、伸直链,按锯齿形计算其伸直长度 $L_{\max}$ 可导出
 $L_{\max} = nl \cos(\theta/2) = (2/3)^{1/2} nl = 0.82nl$
 $L_{\max}^2 = (2/3) n^2 l^2$

$$L_{\max}^2 > \overline{h^2}_{\theta, \varphi} > \overline{h^2}_{f, r} > \overline{h^2}_{f, j}$$

上一页

下一页

§ 1.2.3.3 柔顺性的表征

i 空间位阻参数(刚性因子) σ

$$\sigma = \left[\frac{\overline{h^2}}{\overline{h^2}_f} \right]^{1/2} \frac{1}{l} \text{ 愈大, 柔顺性愈差。}$$

ii 特征比 C_n

$$C_n = \frac{\overline{h^2}}{nl^2} \text{ } C_n \text{ 愈大, 柔顺性愈差。}$$

iii 链段长度 b ,

b 愈长, 柔顺性愈差。

§ 1.2.4 晶体和溶液中的构象

1.2.4.1 晶体中分子链的构象

在晶态高分子中,分子链多采用分子内能量最低的构象,即孤立分子链在能量上最优选的构象。

分子内位能取最小值要满足以下几个条件:

- 1、包括有侧基的单键在内的所有单键,都存在内旋转位垒,其内旋转角,必须使位能处于极小值的角度。因此,反式(T型)内旋转的角度位能最低,旁式(G型和反型)次之。
- 2、当侧基或侧链体积较大时,由于彼此间的空间阻碍,使位能显著增高,所以必须选择避免这种空间阻碍的结构。常取螺旋型的结构。
- 3、在包含有碳碳双键和酰胺键时, $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{N}$ 各键均在同一平面上,即各键轴形成平面结构时,其位能最低。
- 4、对于极性强的分子链,须选择使分子内偶极矩的相互作用能为极小的构象。

§ 1.2.4 晶体和溶液中的构象

几种典型的聚合物晶体结构

(一)平面锯齿形结构

1、聚乙烯:聚乙烯分子链具有锯齿形的反式构象。聚乙烯在分子链方向的等同周期 $C=2.534 \text{ \AA}$ 。反式构象聚乙烯链上最近邻的非键合氢原子的最近距离 $D=2.5 \text{ \AA}$ 。

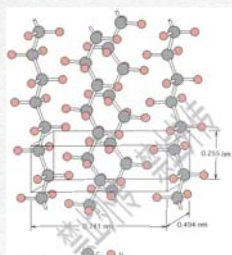
2、聚酯:

脂肪族聚酯晶体结构:分子链中的 $-\text{COO}-$ 部分是T型结构,其它部分是平面锯齿结构。

含芳环的聚酯:聚对苯二甲酸乙二醇酯苯环和锯齿平面在同一平面内,分子链相互间以范德华距离相互平行排列。的纤维周期为 $10.75 \text{ \AA}$ 分子链轴和纤维轴偏离。

3、聚酰胺:聚酰胺分子的主链中含有酰胺键,其中碳氢键的距离约为 $1.32 \text{ \AA}$,呈T型排列。

在脂肪族聚酰胺中,分子链多呈平面锯齿型结构。尼龙66和尼龙6:平面锯齿结构。



聚乙烯在晶体中的构象

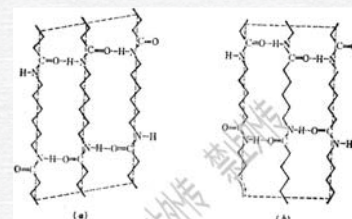


图 2-29 聚酰胺的链构象
(a)尼龙 66, (b)尼龙 6

§ 1.2.4 晶体和溶液中的构象

(二)螺旋结构

1、等规聚丙烯

若为锯齿型构象，等同周期应为 $2.5\text{\AA}$ 的简单整数倍

X射线衍射得出等同周期为6.5 Å，每个等同周期内含有三个单体单元。

由此可推测分子链不呈锯齿状结构。

由于聚丙烯分子链上甲基间的范德华距离为 $4.0 \sim 4.1 \text{ \AA}$ ，为了避免侧基的空间障碍，采取螺旋构象更稳定。

由于等规聚丙烯分子链中有不对称碳原子，因而可能有四种不同的螺旋结构，随着结晶条件的不同，等规聚丙烯尚可形成 α 、 β 、 γ 和 δ 四种不同的结晶变体；其中最常见的是 α 和 β 变体，前者属单斜晶系，后者属六方晶系， γ 和 δ 均系拟六方晶系。

2、螺旋结构的分类表示

U_i 为螺旋结构的符号。 U 为每个等同周期中单体的数目, i 为每个等同周期中有几个螺旋

例如：等规聚丙烯的螺旋结构可表示为 3_1 ，表示一个等同周期中有个3单体旋转1圈。
PTFE, 13_1

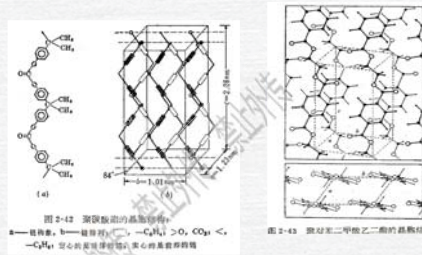


图 2-43 聚对苯二甲酸乙二醇酯的晶胞结构

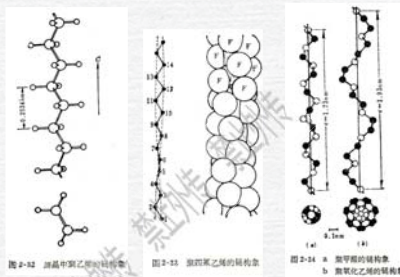


图 2-12 四氯乙烷的键构造

图 2-24 a 型甲醒的键构象
b 型氧化乙酮的键构象

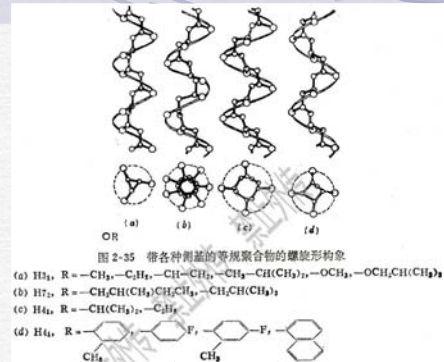


图 2-35 带各种侧基的等规聚合物的螺旋形构象

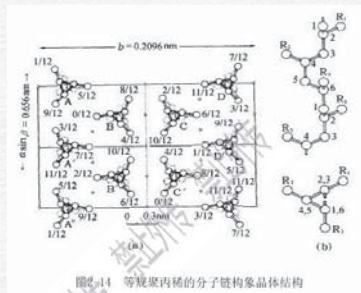


图2-14 等规聚丙烯的分子链构象晶体结构

1. 聚合物结构的特点：聚合物的结构层次以及它们之间的关系，各个结构层次与聚合物的性能的关系。
2. 聚合物化学结构所包含的范围及具体内容。它们对聚合物的性能有何影响？
3. 单键的内旋转与分子内构象的关系？聚合物在无限型状态和晶态下的构象。
4. 聚合物分子链具有柔性的原因？分子运动、构象转变、链柔性之间的关系？影响链柔性的因素？
5. 聚合物构象尺寸（均方末端距）的计算？掌握自由结合链和自由旋转链均方末端距的推导过程和表达式。
6. 等效自由结合链的概念？运用等效自由结合链的概念计算真实大分子链的链段数目和链段长度。
7. 聚合物链柔性的表征方法。

- 已知PE链的聚合度为 5×10^4 ，C-C键长为 0.154 nm ，键角为 109.5° ，试求：
(1) 若把聚乙烯看作由自旋转换时的聚乙炔链段的均方末端距；
(2) 若聚乙烯的构象符合高斯分布时聚乙炔链段的平均末端距和最小均方末端距。
- 高分子的构象和构型有什么不同？聚聚苯乙烯晶体中的螺旋构型与构型规范法是否规范畴？如果聚丙烷的规整度不高，能否通过单链内旋转来改变构象而提高其规整度？为什么？
- 已知一聚烯烃试样中含有分子量为104和105的两种组分，试求以下两种情况下的 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ ：
(1) 两组分的分子数相同；
(2) 两组分的重量相同。
- 试从分子结构分析比较下列各组聚合物的柔顺性大小：
(1) 聚乙烯，聚丙烯，聚内烯烃；
(2) 聚乙炔，1,4-聚二烯，1,4-聚二烯；
(3) 聚苯，聚苯胺，聚苯胺；
(4) 聚乙炔，聚偏二氯乙烯。
- 什么叫聚合物的构象自由能，能否用改变构象的方法来提高聚合物的等规度？说明其理由。
- 说明均方末端距与旋转半径的区别，并论述各自的物理意义。