

## 第二章 高分子链的结构

主讲：王勇



# 学习目的:

- 1、熟悉单个高分子链的基本化学结构
- 2、熟悉**构型**的概念及有规立构体的命名
- 3、熟悉**构象**的概念及晶体与溶液中的构象
- 4、熟悉高分子链**柔顺性**的概念及**主要影响因素**
- 5、掌握**均方末端距**的几何计算法
- 6、熟悉高分子链柔顺性的表征

A decorative graphic on the left side of the slide. It features a vertical bar with a color gradient from blue at the bottom to yellow at the top. Overlaid on this bar are three arrows: a grey arrow pointing left at the top, a red arrow pointing right in the middle, and a yellow arrow pointing up at the bottom.

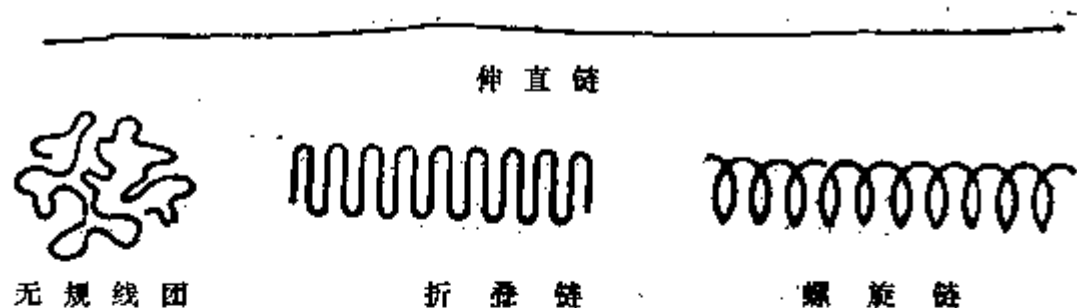
## 一、高分子结构的特点★

- ❖ 相对分子质量大，并存在一定的分子量分布；
- ❖ 分子间相互作用力大，分子链有柔顺性；
- ❖ 高分子结构的不均一性；
- ❖ 晶态有序性较差，但非晶态却具有一定的有序性；
- ❖ 高分子材料加工中存在织态结构问题（凝聚态结构）。

## 二、高分子结构层次及其研究内容

名称		内容	备注
链结构	近程结构 (一级结构)	结构单元的化学组成、 链接方式、构型（旋光 异构，几何异构）、几 何形状（线形、支化、 网状等）、共聚物结构	指单个大分子与基本结构单元 有关的结构
	远程结构 (二级结构)	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、聚态结构、 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

## 二级结构



## 三级结构

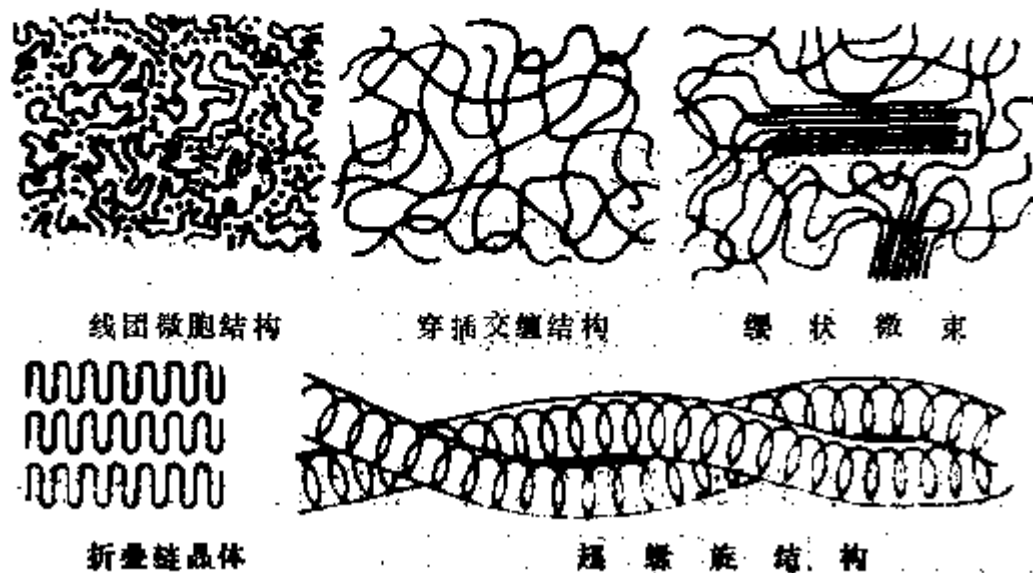


图 1-1 高分子的二级和三级结构示意图



### 构造(construction):

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

### 构型 (configuration):

分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列

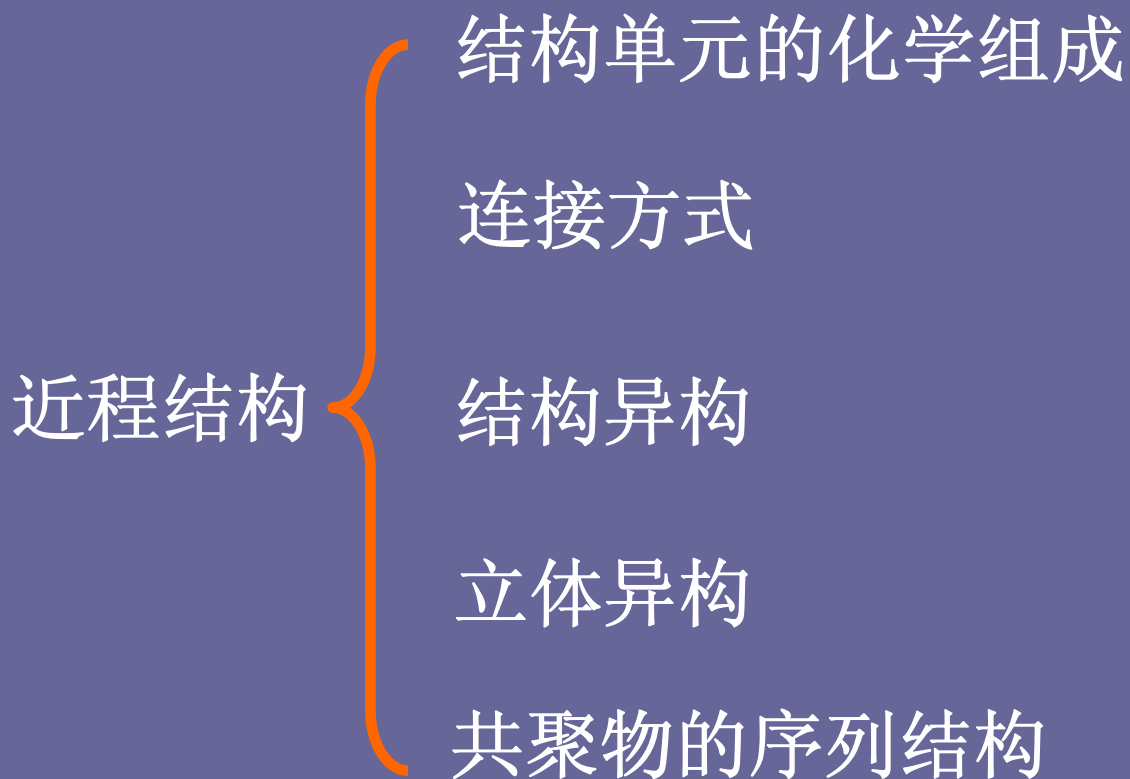
### 构象(conformation):

由于单键内旋转而产生的分子在空间不同形态



## 第一节 高分子链的近程结构

聚合物大分子链的近程结构是远程结构和凝聚态结构的基础，也是决定聚合物材料性能的最重要内因。





# 一、结构单元的化学组成

## 聚合度

### 高分子链中的重复结构单元的数目

碳链高分子：主链全部由碳原子以共价键相联

杂链高分子：主链由两种或两种以上原子等以共价键相联

元素高分子：主链含有硅、磷、钛等元素  
梯形高分子.....

片型、遥爪型等特殊结构高分子

## 端基影响？

端基影响聚合物的热稳定性





## 二、键接结构

结构单元在分子链中的连接方式

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

对**缩聚物**而言，由单体转化而成的结构单元之间彼此连接的方式是唯一的，故缩聚物分子链的结构不存在结构单元连接方式的问题。

**连锁聚合**过程中链增长反应常伴随结构单元连接方式改变的副反应



烯类聚合物

头—头（尾—尾）连接

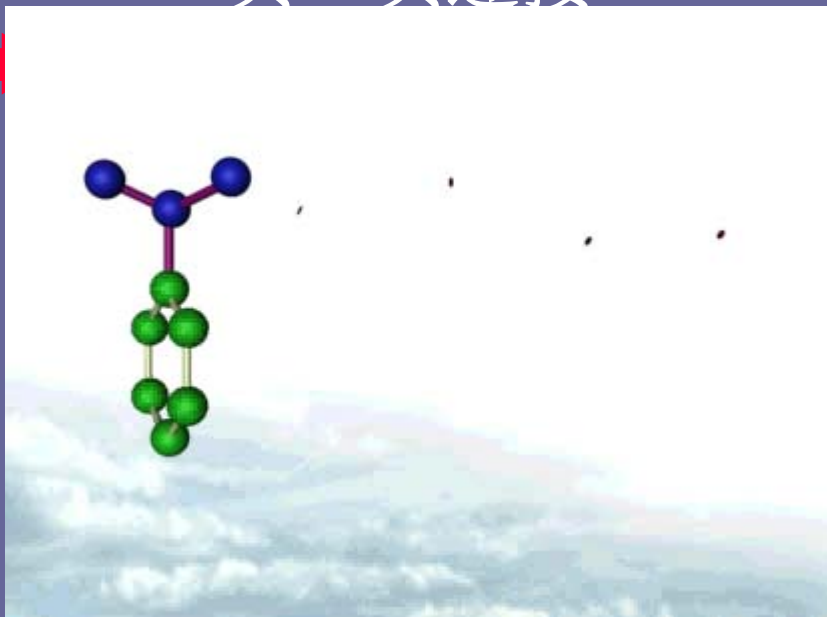
头—尾连接

无规连接

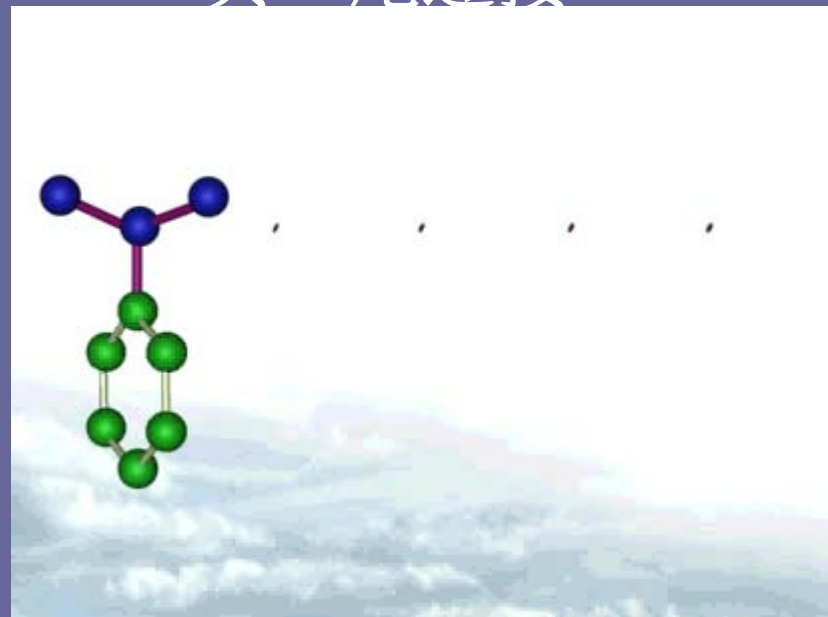
主要影响因素：  
—空间位阻

催化剂及反应条件在结构控制中的作用？

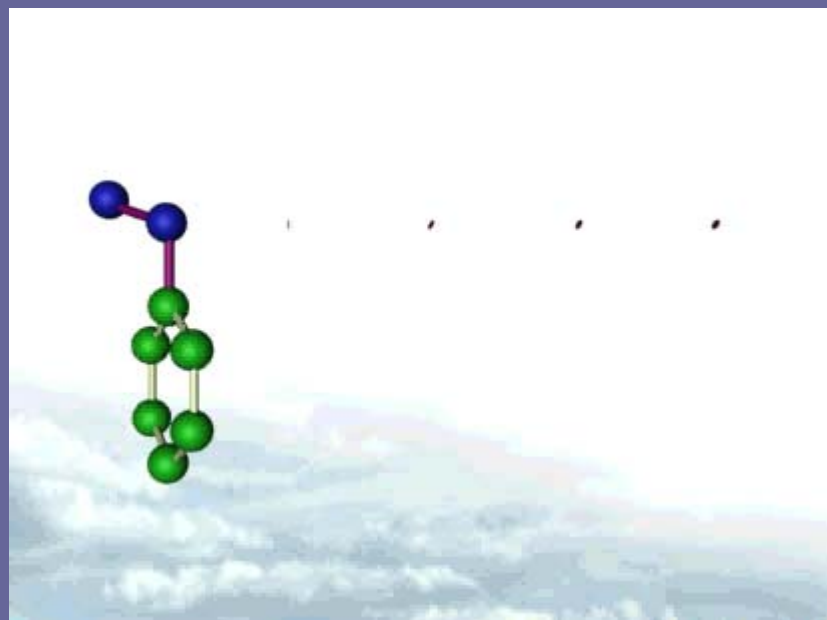
头—头连接



头—尾连接



尾—尾连接





### 三、高分子链的构型

构型 (configuration):

分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列

结构异构

构成聚合物大分子链的原子或原子团以不同连接方式而产生的异构



立体异构

手性异构体

全同立构  
间同立构  
无规立构

几何异构

旋光异构

等规度

顺反异构

高聚物中含有全同立构和间同立构的总的百分数

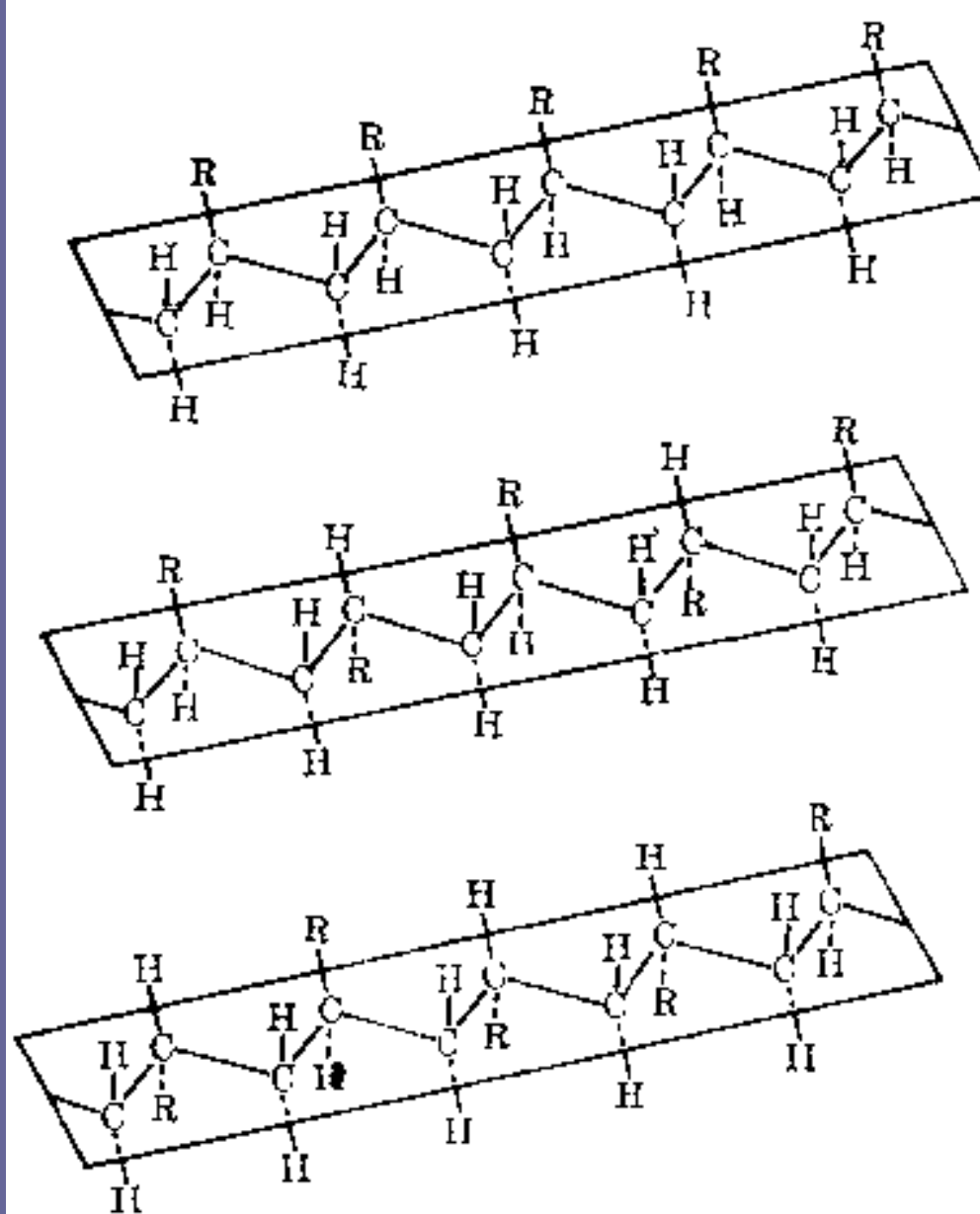


图 1-3 聚合物链的立体构型  
上，全同立构；中，间同立构；下，无规立构

## 几何异构体（顺反异构）

1, 4-加成的双烯类聚合物，由于内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型与反式构型之分，称为几何异构体

表 1-3 几种高聚物的熔点和玻璃化温度

聚 合 物	熔 点 $T_m$ (°C)		玻 璃 化 温 度 $T_g$ (°C)	
	顺 式 1,4	反 式 1,4	顺 式 1,4	反 式 1,4
聚 异 戊 二 烯	30	70	-70	-60
聚 丁 二 烯	2	148	-108	-80

立体构型对高分子材料性能的影响

## 四、支化与交联

### 线形、支化、交联

表 1-1 高压聚乙烯与低压聚乙烯性能比较表

	密 度	熔 点	结 晶 度	用 途
高 压 聚 乙 烯	0.91—0.94	105℃	60—70%	薄 膜 (软性)
低 压 聚 乙 烯	0.95—0.97	135℃	95%	瓶、管、棒等 (硬性)

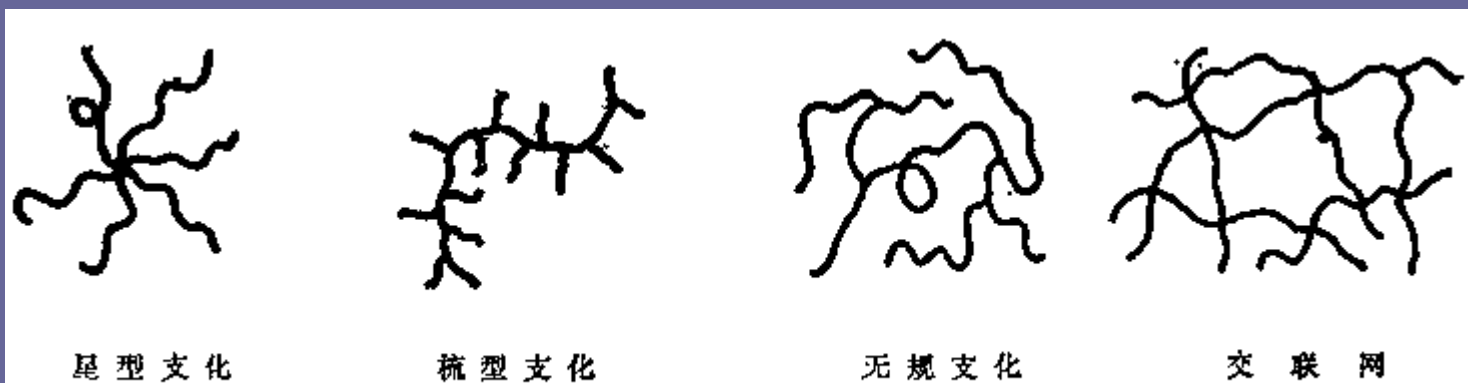


图 1-2 高分子链的支化与交联



A decorative graphic on the left side of the slide featuring a vertical orange arrow pointing upwards, a grey arrow pointing to the left, and a red arrow pointing to the right.

## 支化度

以支化点密度或两相邻支化点之间的链的平均分子量来表示支化的程度

## 交联点密度（或交联度）

聚合物分子主链上发生交联的结构单元占结构单元总数的百分比

相邻两个交联点之间的链的平均分子量  $\overline{M_c}$  来表示交联度

支化与交联的本质区别：★

前者可以溶解，后者只能溶胀不能溶解

A decorative graphic on the left side of the slide. It features a vertical bar with a color gradient from blue at the bottom to orange at the top. Overlaid on this bar are three arrows: a grey arrow pointing left at the top, an orange arrow pointing up in the middle, and a red arrow pointing right at the bottom.

## 支化与交联对材料性能的影响

线型聚合物支化的直接结果是相对分子质量分布变宽，相对密度、玻璃化温度、熔点和结晶度都降低。

线型聚合物交联后强度大幅提高，断裂伸长率明显缩小，耐热性、耐溶剂性和尺寸稳定性等明显改善。

**思考：LDPE/HDPE在合成方法、结构和性能上的差别？**



## 五、共聚物的结构

交替共聚物

无规共聚物

嵌段共聚物

接枝共聚物

共聚物组成分布的测定方法:

交叉分级法

平衡沉降法

凝胶色谱法

## 第二节 高分子链的远程结构

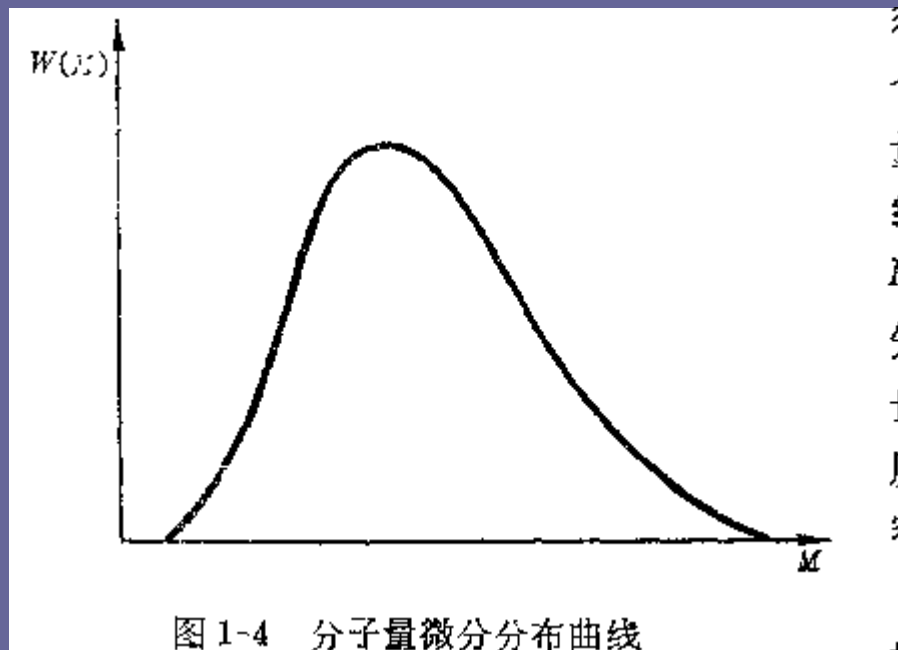
### 一、高分子的大小

分子量的多分散性特征

统计平均意义

聚合度

分子量分布



# 分子量及分子量分布对高分子材料性能的影响

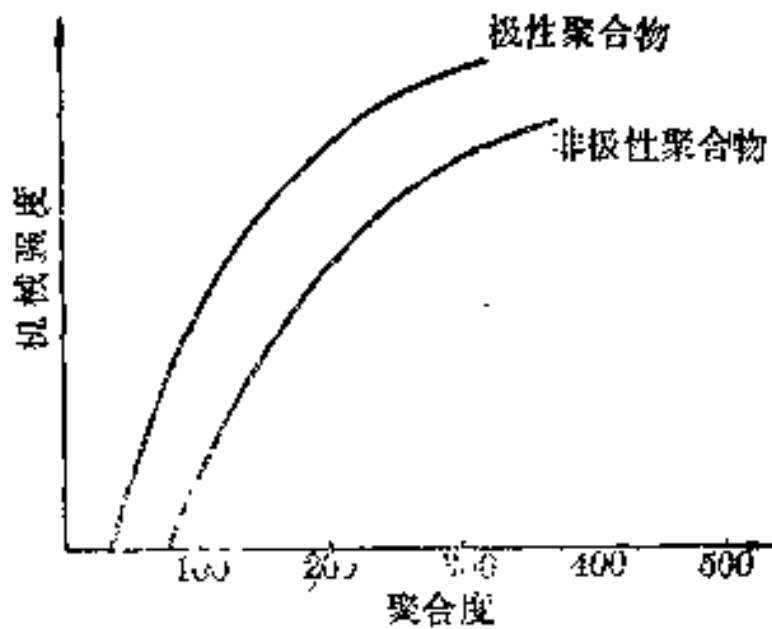


图 1-5 高聚物的聚合度对机械强度的影响



塑料

分子量分布窄一些，有利于加工条件的控制和提高产品的使用性能。

纤维

分子量分布窄，有利于纺丝和获得较高的机械强度。

橡胶



通常橡胶的分子量较大，加工很困难，因此分子量分布要求宽一些，低分子量的部分粘度小，可以起到增塑的作用，有利于加工成型。

## 二、高分子链的内旋转构象

### 内旋转

组成聚合物分子主链大量  $\sigma$  键的内旋转运动是聚合物分子链表现高度柔性的本质原因

### 构象 (conformation)

由于单键内旋转所造成的分子在空间的不同形态

### 内旋转异构体

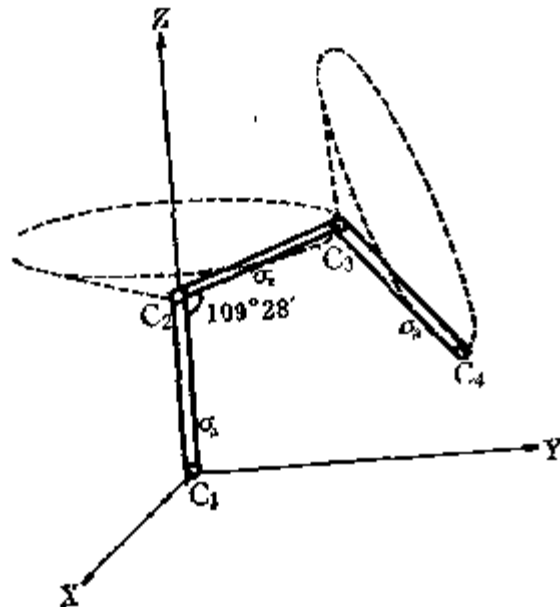
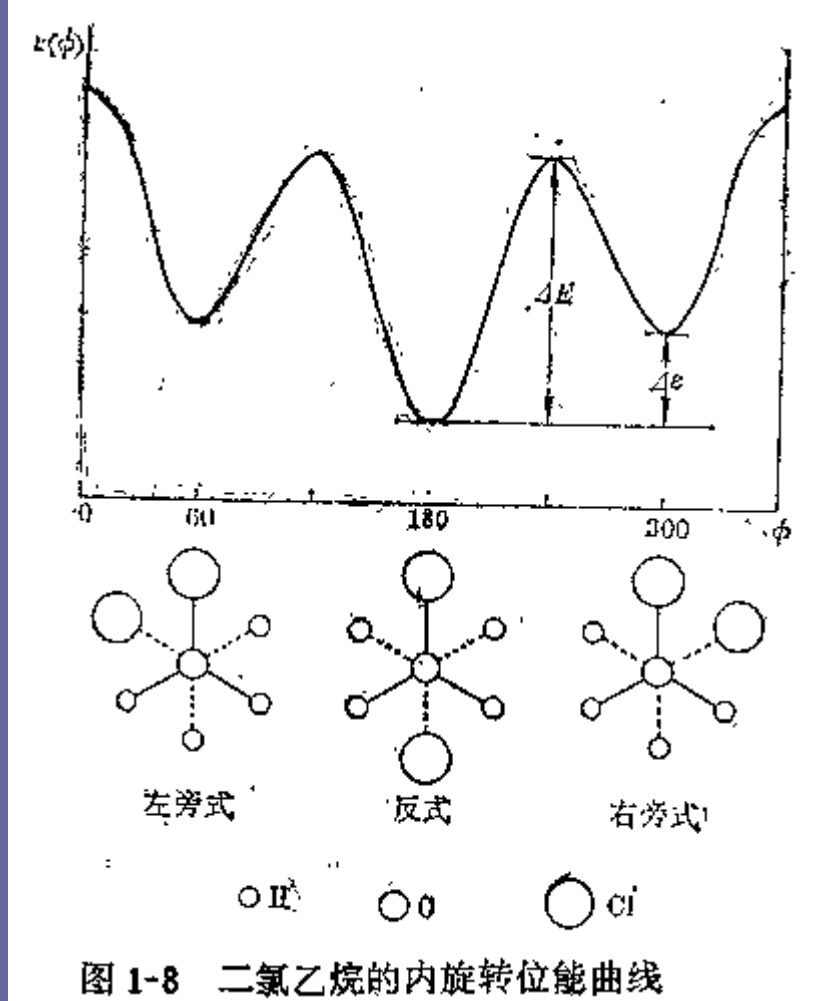


图 1-6 高分子链的内旋转构象



反式构象 (trans) 能量最低，最稳定状态，  
旁式 (ganshe) 次之，顺式 (cis) 能量最高

思考：影响高分子链构象的因素？



### 三、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，  
是高分子许多性能不同于低分子物质的主要原因。

静态柔顺性

$$l_p = l \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) \quad \text{持续长度 } l_p$$

链段长度与整个分子链长度之比  $x$

$$x = \frac{l_p}{L} = \frac{l \exp(\Delta\varepsilon / kT)}{nl} = \frac{1}{n} \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)$$

动态柔顺性

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \text{持续时间 } \tau_p$$

# 分子链结构对链柔顺性的影响：★

主链结构

C-C、Si-O

芳杂环

孤立双键

共轭双键

.....

侧基

侧基极性

非极性侧基体积

侧基分布

链长

支化和交联

分子间力 分子间作用力越强，柔性越差

结构规整性 → 结晶



## 必须强调：

单个分子链的柔性与实际聚合物材料的刚性是两个完全不同的概念，不可混为一谈。

判断聚合物材料的刚柔性必须综合考虑影响分子链柔性和聚合物凝聚态结构的各种因素，在分清主要和次要因素的前提下才能做出正确的判断。

## 外界条件对分子链柔性的影响

温度

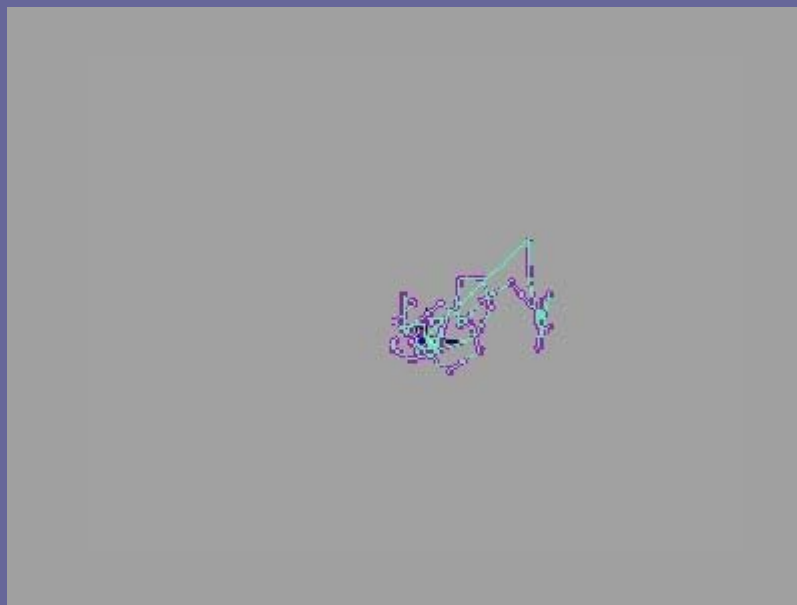
外力

溶剂

### 动态柔顺性：

分子链从一种平衡态构象过渡到另一种平衡态构象的难易程度

### 第三节 高分子链的构象统计



#### 末端距

线型高分子链的一端至另一端的直线距离，用 $h$ 表示

# 一、均方末端距的几何算法☆

假定分子是由足够多的不占有体积的化学键自由结合而成，内旋转时没有键角限制和位垒限制，其中每个键在任何方向取向的几率相等，称为“自由结合链”。

完全伸直链

$$h^2 = n^2 l^2$$

自由结合链

$$\overline{h^2} = nl^2 \quad \text{或} \quad \overline{h_{f,j}^2} = nl^2$$

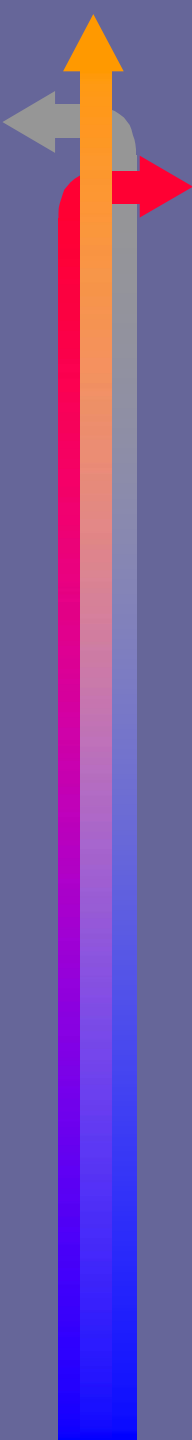
自由旋转链

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

受阻旋转链

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

假定分子中每个键都可以在键角所允许的方向自由转动，不考虑空间位阻对转动的影响，称为“自由旋转链”。



假设高分子链为伸直链，按锯齿形计算其伸直  
长度 $L_{\max}$ :

$$L_{\max} = nl \cos(\theta / 2) = (2 / 3)^{1/2} nl = 0.82nl \quad (1)$$

$$L_{\max}^2 = \frac{2}{3} n^2 l^2 \quad (2)$$

$$L_{\max}^2 > \overline{h_{\theta, \phi}^2} > \overline{h_{f, r}^2} > \overline{h_{f, j}^2} \quad (3)$$

## 二、均方末端距的统计算法

### 等效自由结合链（高斯链）

把若干个键组成的一段链算作一个独立的单元，称为“链段”，令链段与链段自由结合，并且无规取向，这种链称为“等效自由结合链”。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{链伸直长度: } L_{\max} = n_e l_e \\ \text{均方末端距: } \overline{h_0^2} = n_e l_e^2 \end{array} \right.$$

均方末端距是表征线型聚合物分子链柔性的重要参数，其数值越大表示分子链柔性越差，数值越小则柔性越好。



### 三、高分子链柔顺性的表征

柔顺性可以用以下几个参数表征：

(1) 末端距  $h$  和均方末端距  $\overline{h^2}$

(2) 均方半径  $\overline{\rho^2}$

组成分子链的所有链段质心与分子链质心矢量距离之均方值

(3) 链段长度  $l_e$





(4) 刚性因子（空间位阻参数，刚性比值）

$$\sigma = [\overline{h_0^2} / \overline{h_{f,r}^2}]^{1/2} \approx \left( \overline{h_0^2} / 2nl^2 \right)^{1/2}$$

(5) 无扰尺寸

$$A = \left( \overline{h_0^2} / M \right)^{1/2}$$

(6) 极限特征比

$$C_\infty = \overline{h_0^2} / nl^2$$

参数值越大，柔顺性越差。

A decorative graphic on the left side of the slide. It features a vertical bar with a color gradient from blue at the bottom to yellow at the top. Overlaid on this bar are three arrows: a grey arrow pointing left at the top, a red arrow pointing right in the middle, and a yellow arrow pointing up at the bottom.

## 思考题:

- 1、由丙烯聚合得到的全同立构聚丙烯有无旋光性？假设PP的等规度不高，能否用改变构象的方法提高等规度？
- 2、以聚丁二烯为例，说明一次结构（近程结构）对聚合物性能的影响？
- 3、影响高分子链柔顺性的结构因素？