

第三节 高分子的链构型

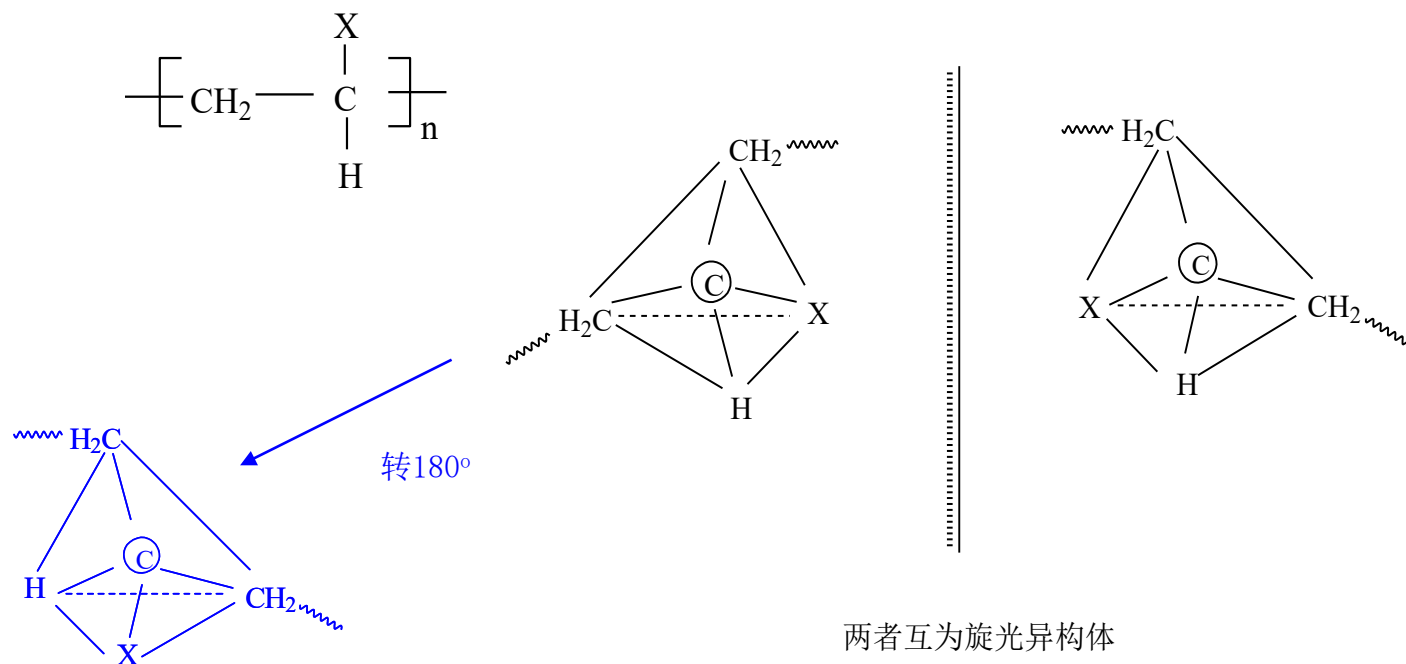
构型(configuration)

分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列，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

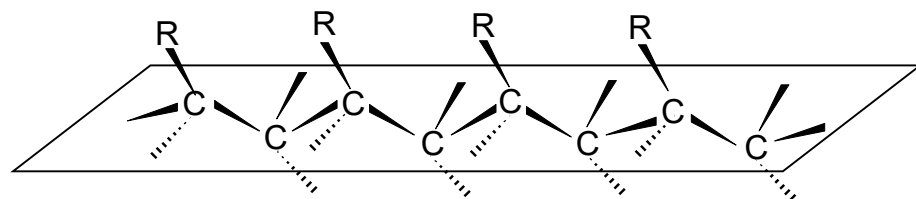
1、旋光异构体(optical isomerism)

- 由手性碳原子(不对称碳原子)形成
- 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(optical isomer)



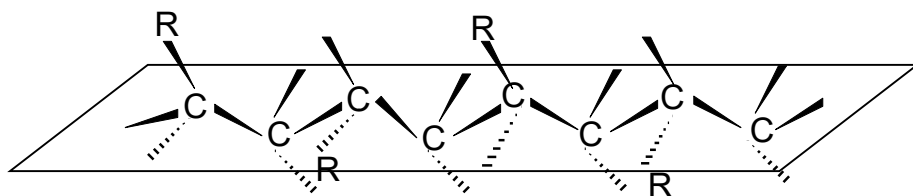
(1) 全同 (isotactic) 立构

全部由一种旋光异构体单元链接而成，取代基 R 处在平面的同一侧。



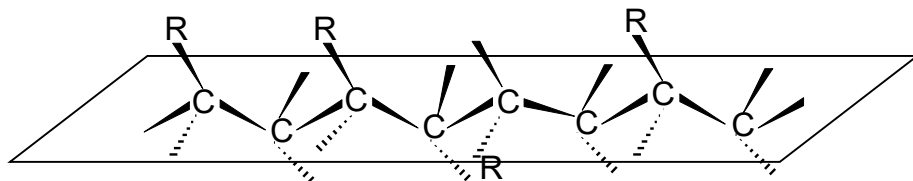
(2) 间同 (syndiotactic) 立构

由两种旋光异构体单元交替链接而成，取代基 R 交替处在平面两侧。



(3) 无规 (atactic) 立构

两种旋光异构体单元完全无规链接，取代基 R 无规分布在平面两侧。



(4) 等规度(isotacticity)

等规高聚物：全同立构和间同立构的高聚物

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）

分子的立体构型不同，材料的性能也不同

□ 全同立构的PS可结晶，熔点为 240°C

无规立构的PS不能结晶，软化温度为 80°C

□ 全同或间同的PP易结晶，可纺丝成纤

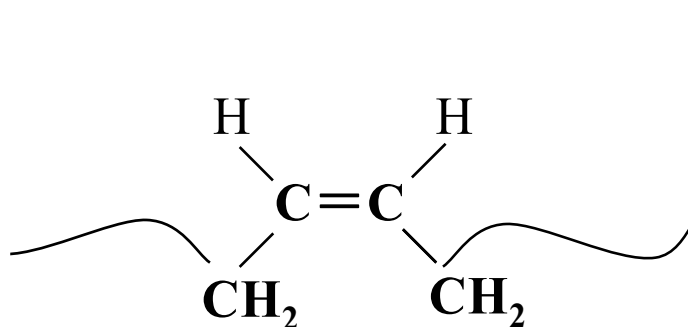
无规PP却是一种橡胶状的弹性体

□ 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

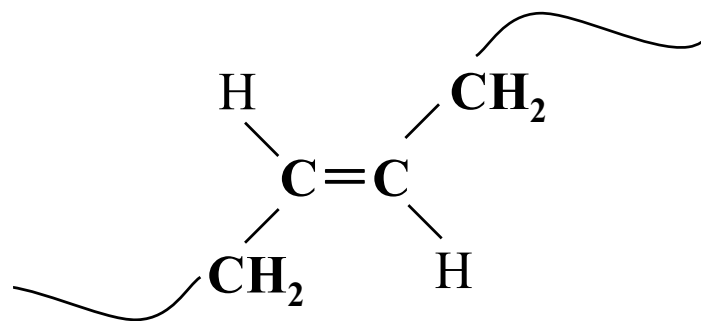
2、几何异构体 (geometric isomerism)

内双键上的基团在双键两侧排列方式不同
而引起的异构（因为内双键是不能旋转的）



顺式(cis)

取代基在双键的同一侧



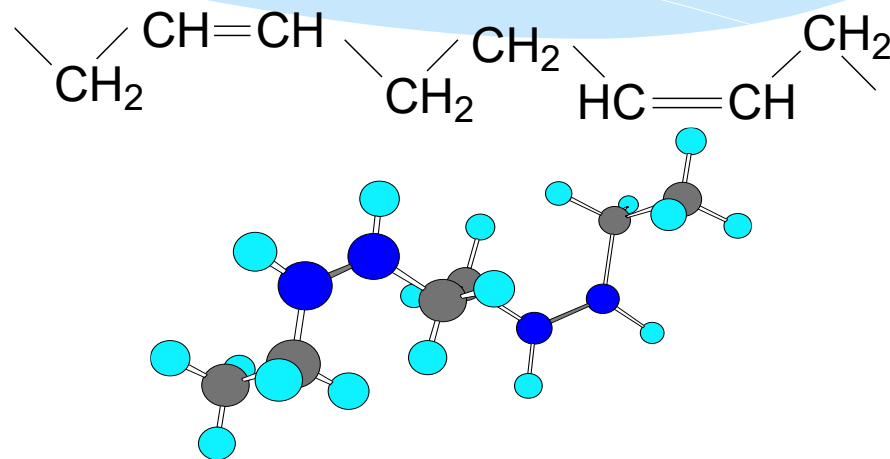
反式(trans)

取代基在双键的两侧

几何异构体与物理性能的关系

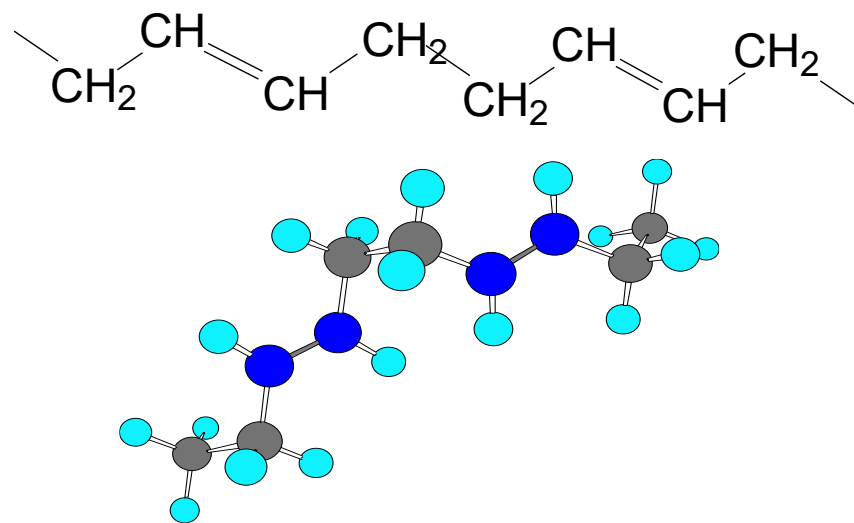
顺式的1,4-聚丁二烯

链段间距离较大(0.816 nm),
在室温下是一种弹性很好的**橡胶**。



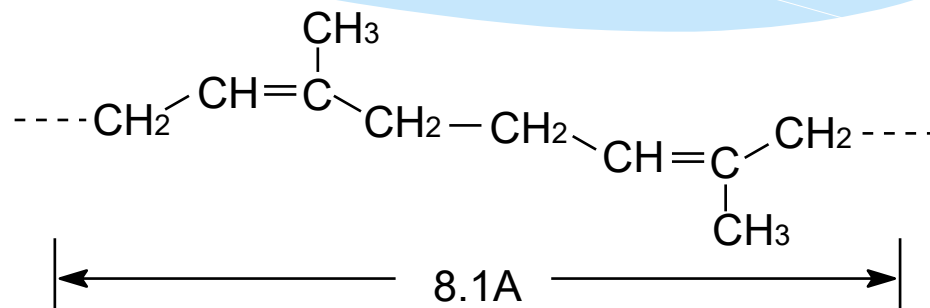
反式的1,4-聚丁二烯

链段间距离较小(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**。



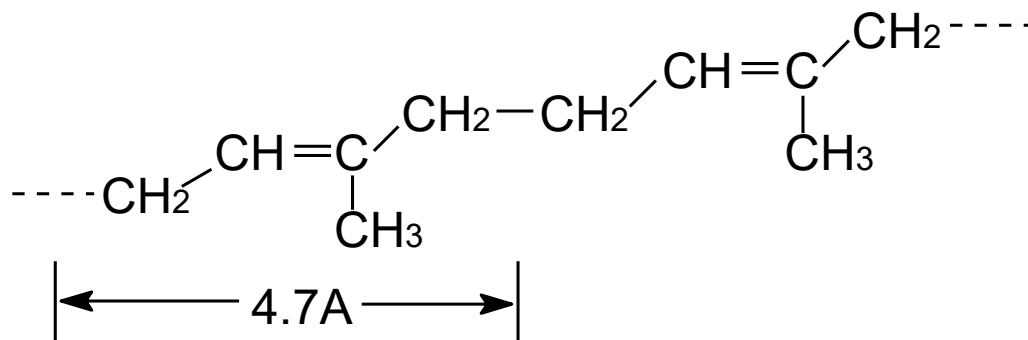
天然橡胶

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



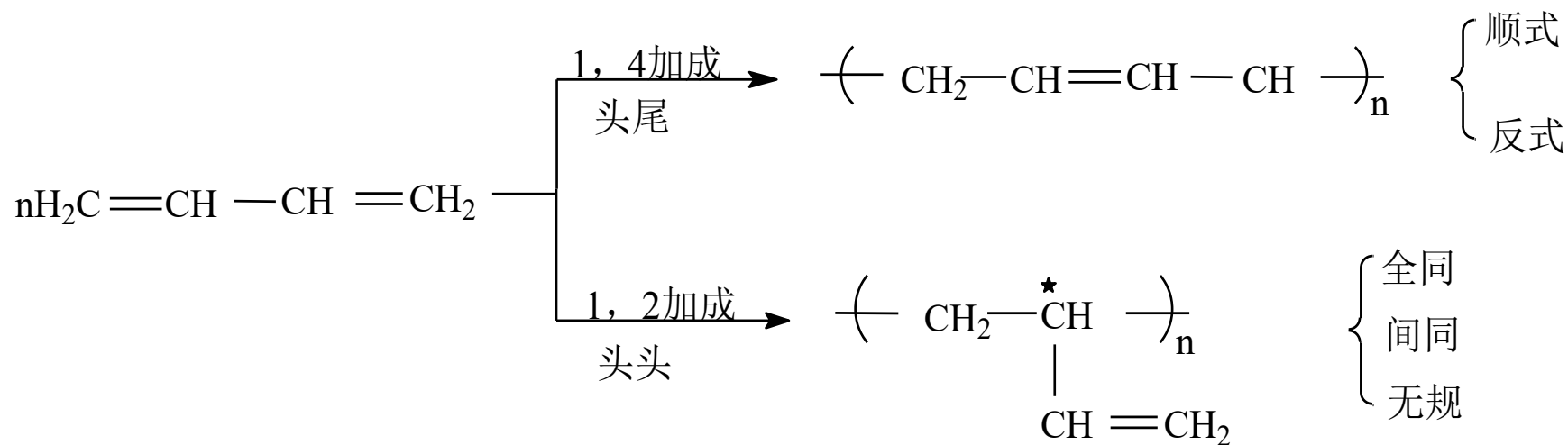
杜仲胶（古塔波胶）

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

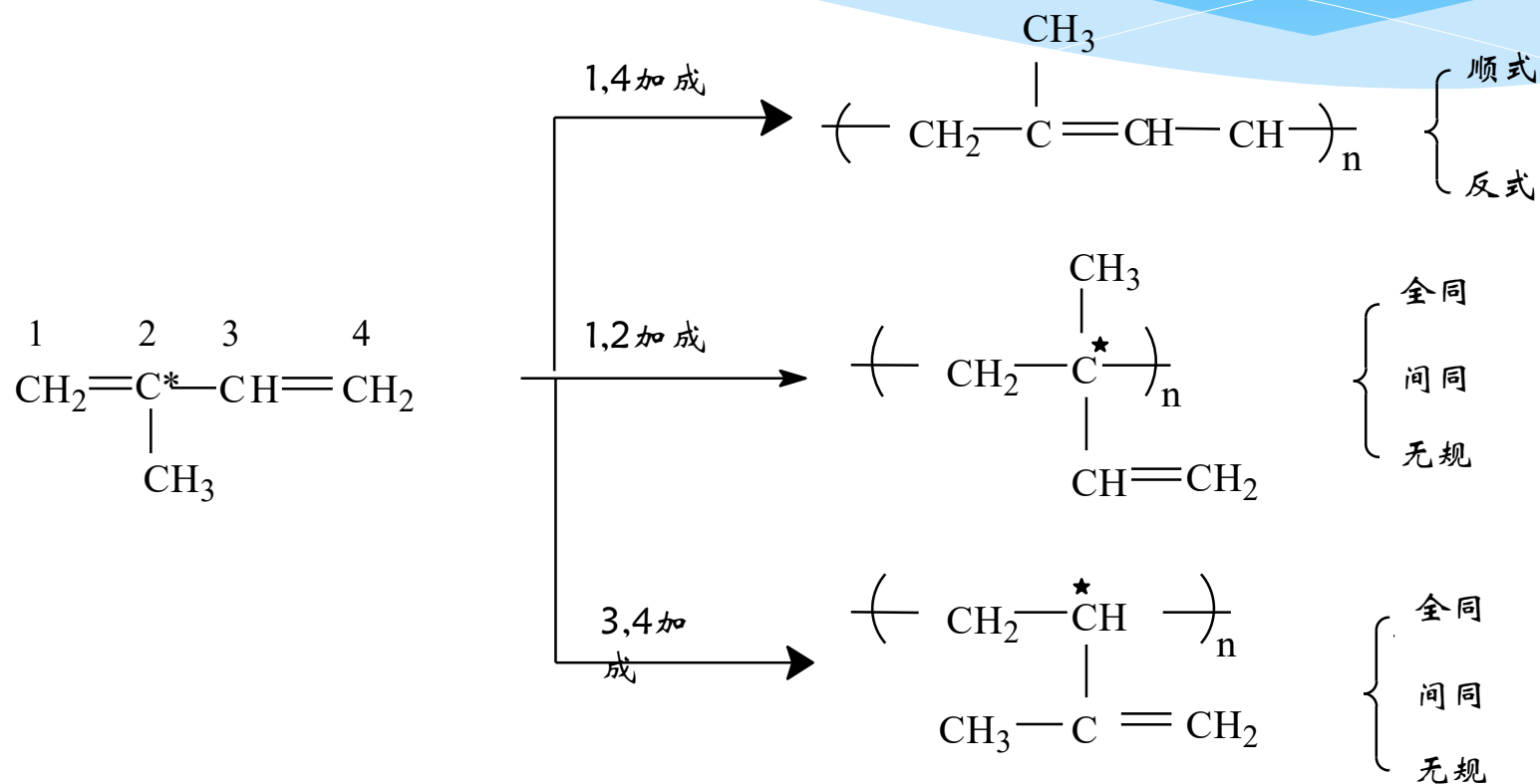


双烯类单体

以最简单的双烯单体丁二烯为例，考虑键接方式



异戊二烯单体聚合的键接方式



第四节 高分子链的构象

1. 掌握单链内旋转概念，掌握高分子链的构象，掌握自由结合链自由旋转链、等效自由结合链、高斯链的基本概念以及与实际高分子链之间的区别；
2. 掌握高分子柔顺性的概念及影响因素，了解高分子柔顺性的表征参数；
3. 掌握均方末端距和均方旋转半径的概念，了解其平均值的统计含义。了解自由结合链和自由旋转链均方末端距的计算。

1、内旋转

单键是由 σ 电子组成，电子云分布是轴对称的，因此由键相连的两个原子可以相对旋转（内旋转）而不影响其电子云的分布。

单键内旋转的结果是使分子内与这两个原子相连的原子或基团在空间的位置发生变化

高分子链中含有大量的单键，它也能象有机小分子一样内旋转。

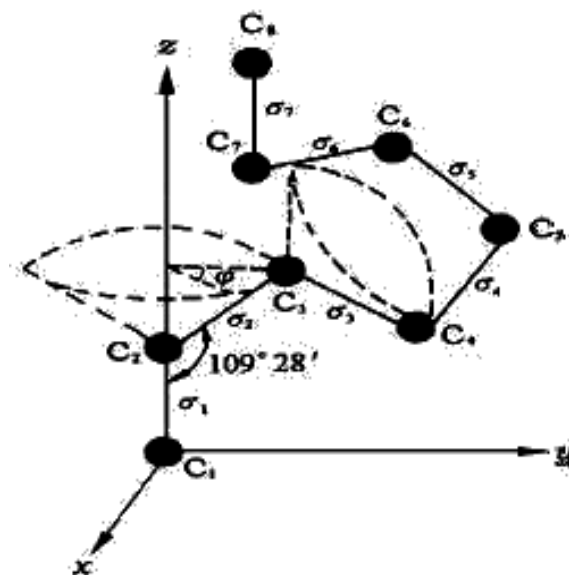
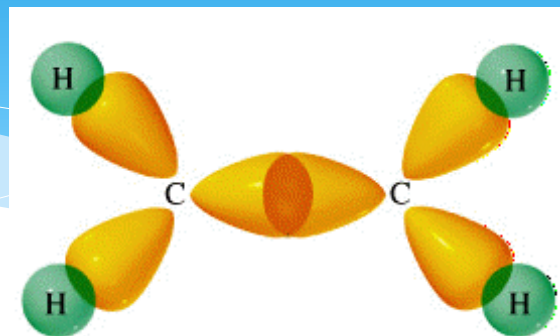


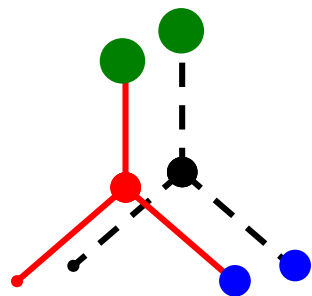
图 1-9 高分子链的内旋转构象

内旋转位能图(理解)

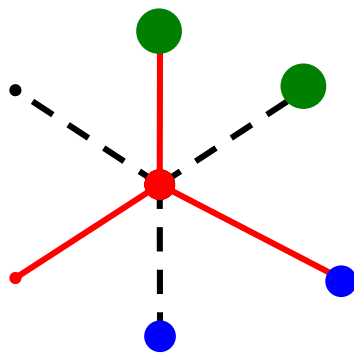
(1) 首先考虑最大的两个原子(或基团)之间的相互作用:

当它们相距最远时(反式), 能量最低

当它们相距最近时(顺式), 能量最高

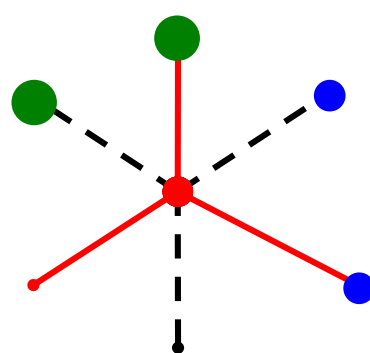


顺式



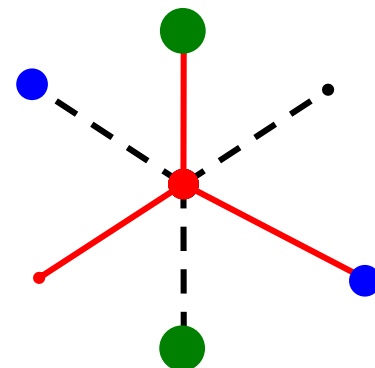
右旁式

(G)



左旁式

(G)

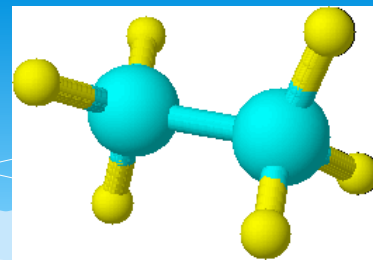


反式

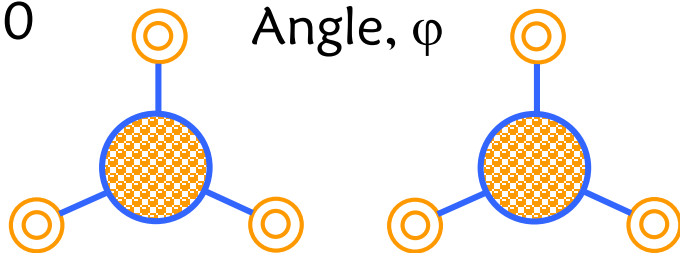
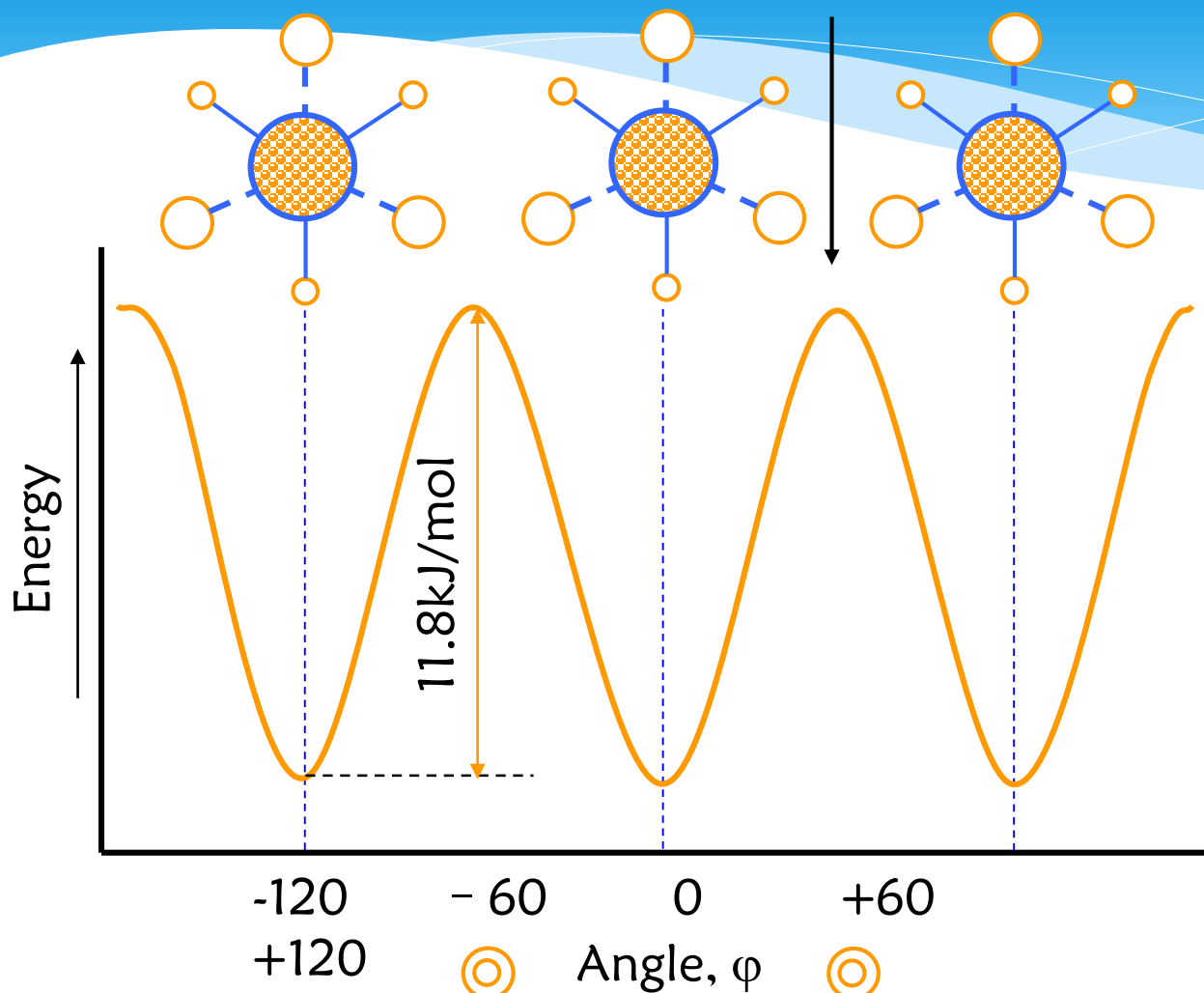
(T)

反式

顺式



乙烷内旋能量变化图

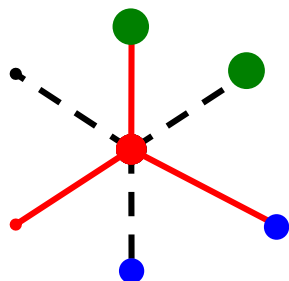


室温下分子平均动能
($RT = 8.31 \times 300 \text{ J/mol} = 2.5 \text{ kJ/mol}$)

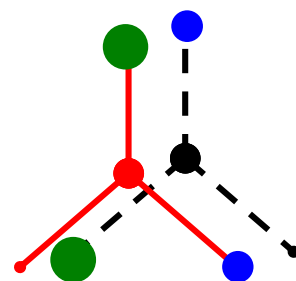
(2) 其次考虑最大的原子(或基团)与次大的原子(或基团)之间的相互作用

当它们相距最远时, 能量最低(旁式)

当它们相距最近时(偏式重叠构象), 能量最高



旁式

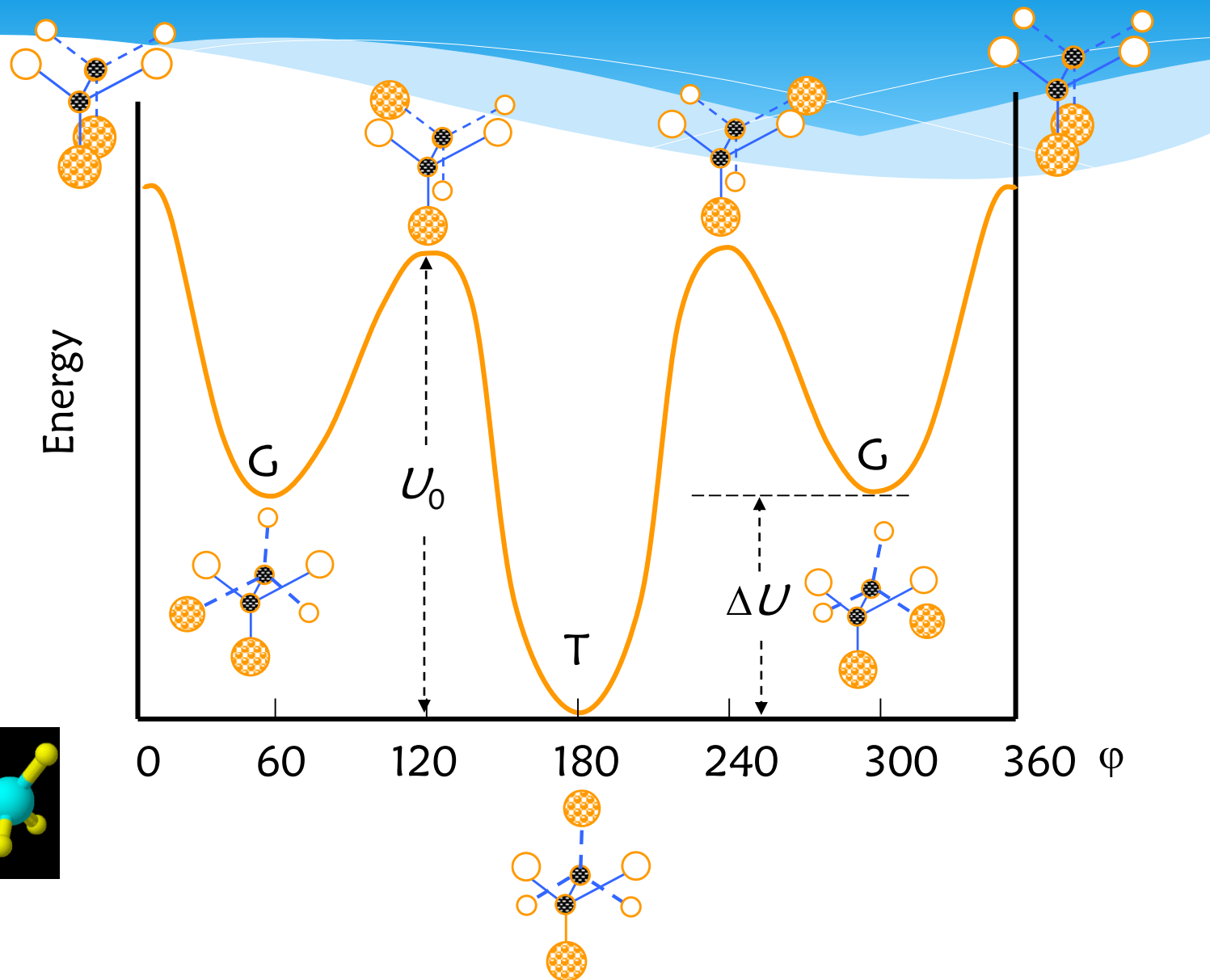
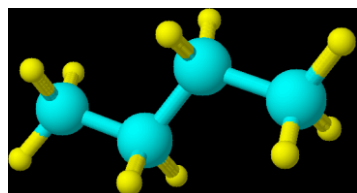


偏式重叠构象

(3) 旋转周期是 360°

(4) 顺式能量最高, 属最不稳定构象, 反式能量最低, 属稳态, 旁式能量介于二者之间, 属亚稳态。偏式重叠构象能量较高, 属较不稳定构象。

丁烷内旋能量变化图



(1) 静态柔性（平衡态柔性/热力学柔性）

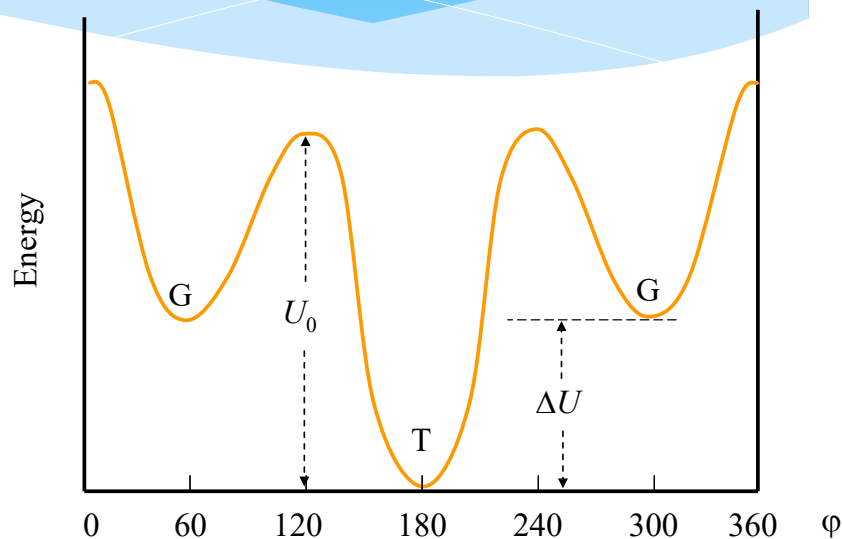
高分子链处于热力学平衡态时的蜷曲程度

平衡态柔性取决于高分子链中单键的反式与左、右旁式三种不同构象之间的**位垒差 ΔU**

键的旋转异构态或旋转角是按能量分配的：

$$N_g / N_t = 2e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$$

N_g 、 N_t 分别为旁式与反式旋转状态的几率



$$N_g / N_t = 2e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$$

单键的反式与左、右旁式三种构象的势能越接近， ΔU 越小，则分配越均匀，链的平衡柔顺性也就越好

$\Delta U < kT$ 相间的单键处于反式、旁式构象的机会相近，分子链呈无规线团(random coil)

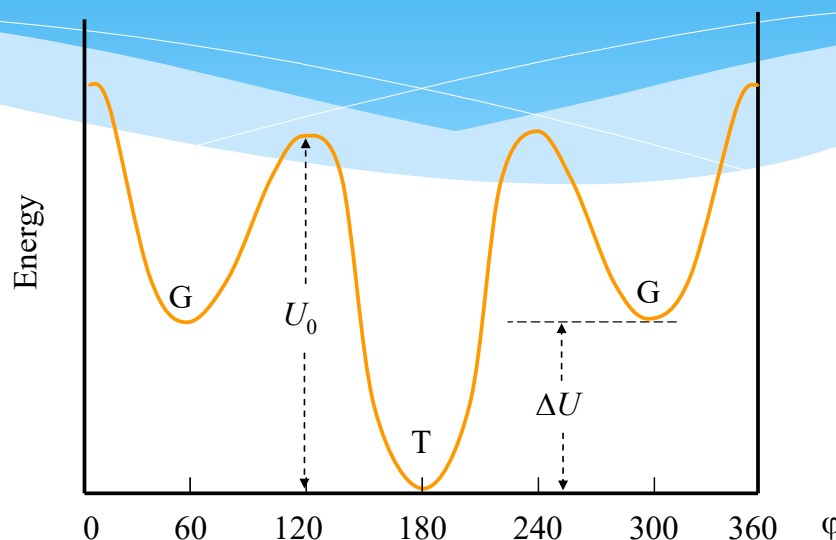
ΔU 稍增大 单键以反式构象为主，分子链局部为刚性，而整体为柔性

$\Delta U \gg kT$ 分子链全部取位能最低的反式构象，排列成锯齿形，链变刚硬

(2) 动态柔性（动力学柔顺性）

动态柔性是指在外界条件的影响下，从反式构象转变为旁式构象的难易程度。它取决于高分子链单键内旋转位垒 U_0 。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)$$



U_0 越小，反式与旁式构象间的转变越容易，转变速度越快，所需时间（称为持续时间 τ ）越短，分子链的动态柔顺性越好。
 $U_0 \ll kT$ 反式-旁式构象转变可在 10^{-11}s 内完成

固定温度

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)$$

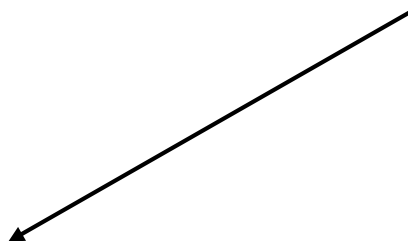
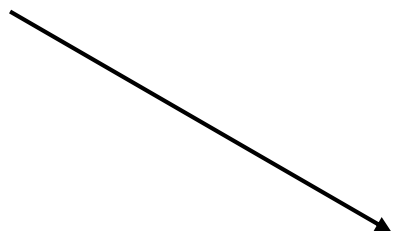
U_0 越低



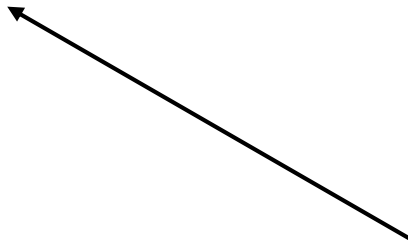
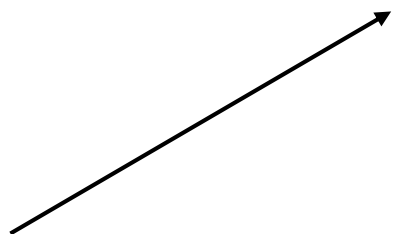
内旋越容易



链越卷曲



柔性 越高



温度越高

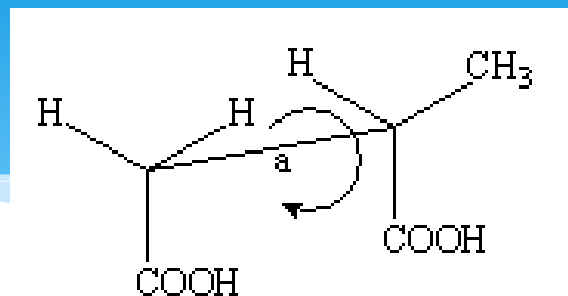


内旋越容易



链越卷曲

固定 U_0



2. 构象

C-C键a可以绕键轴旋转。当a键转动到不同角度时，基团-COOH和-CH₃的空间位置是不同的，这种**由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象**。a键旋转到任何位置，它的构象都不同。

由于分子的热运动，分子的构象在时刻改变着，因此，高分子链的构象是统计性的。由统计规律可知，分子链呈伸直构象的几率极小，而呈**卷曲构象**的几率较大。

3. 构象与构型的区别

构型是由化学键固定的，不能通过单键的内旋转而改变。

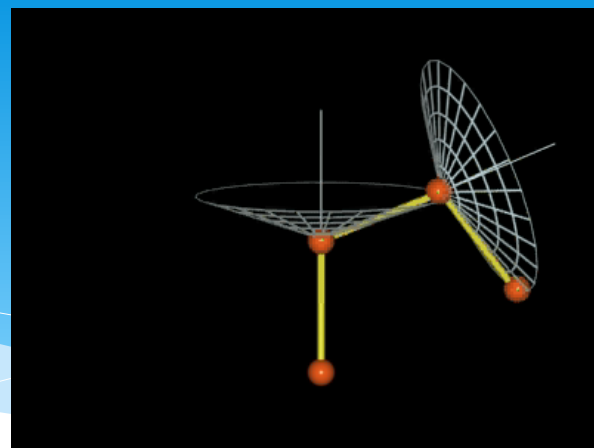
构象是由于单键内旋转而形成的分子在空间的不同的形态，在外力作用下很容易改变。

构型的改变一定要通过化学键的破坏和重组。

构象的改变不涉及化学键的破坏。不管在外力的作用下，分子呈现什么固定的形态或形状，都属于构象的范畴。

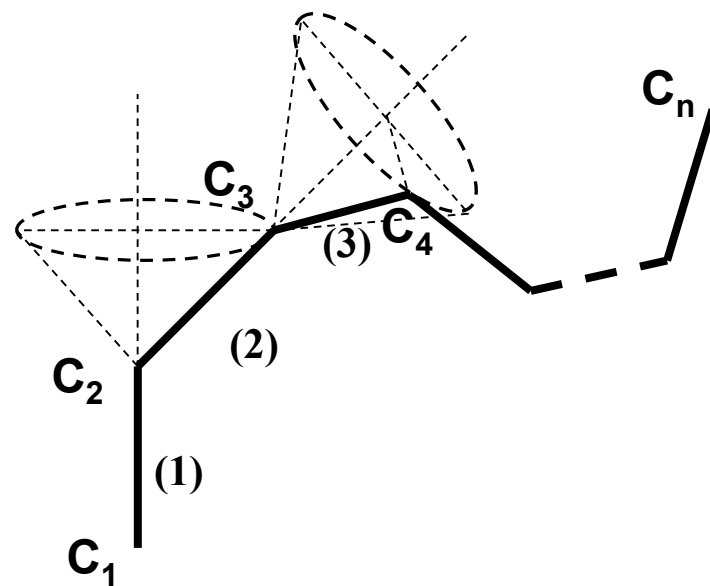
A. 理想情况下

a. 碳链上不带有任何其它原子或基团时，C-C单键旋转没有位阻效应，C-C单键的内旋转完全是自由的。



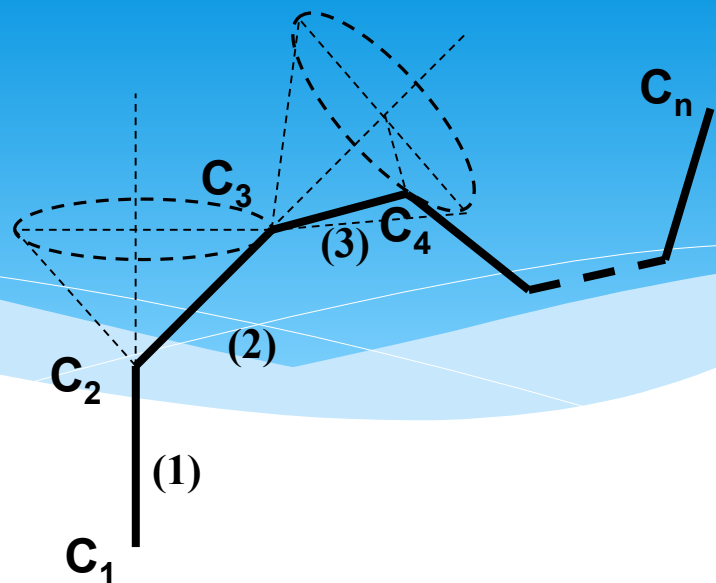
b. 把 C_1-C_2 键固定在Z轴上，(1)的自转带动(2)公转，由于键角的限制，(2)的轨迹是个圆锥面， C_3 可以出现在圆锥面的任何位置上。

c. 同理 (3)的轨迹也是圆锥面， C_4 可以在圆锥面的任何位置上。



事实上，自转和公转同时进行，(4)的活动余地更大

d. 一个高分子有许多单键，每个单键都能内旋转，所以高分子在空间的形态有无穷多个。



① (1)键自转带动(2)键公转， C_3 可在圆锥面上出现的位置假定为 m 个。

② (2)键自转带动(3)键公转， C_4 可在圆锥面上出现的位置假定也为 m 个。

③ 如果考虑(2)的公转，则 C_4 就有 m^2 个位置可出现。

④ 以此类推，对于第 i 键上的第 $i+1$ 个原子，如果考虑所有键的公转和自转，则他它上面的原子的出现位置是 m^{i-1} 个。

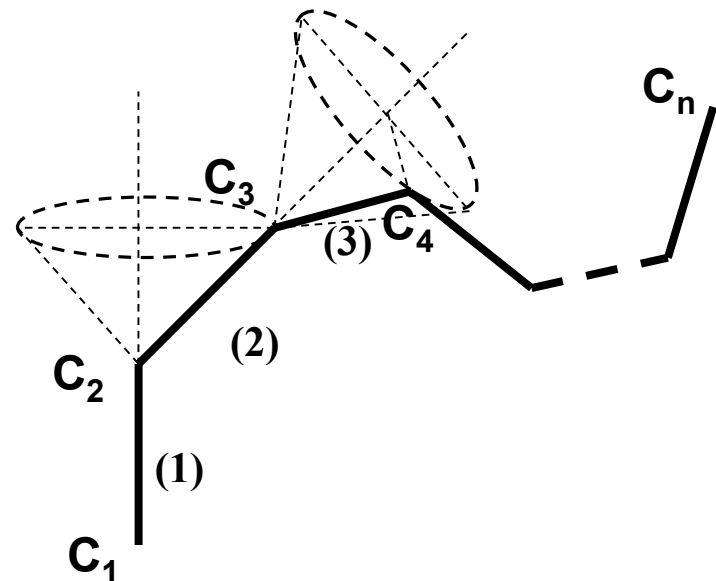
第 (2) 键上 (C_3) 出现的位置为 $m^{2-1} = m$

第 (3) 键上 (C_4) 出现的位置为 $m^{3-1} = m^2$

第 (4) 键上 (C_5) 出现的位置为 $m^{4-1} = m^3$

.....

第 (i) 键上 (C_{i+1}) 出现的位置为 m^{i-1}



B、实际上

碳键上总要带有其它原子或基团，当这些原子或基团充分接近时，电子云之间将产生斥力使单键的内旋转受到阻力。

这些原子或基团之间的排斥力，以及高分子链之间的相互作用限制了构象自由交换，使C-C单键的内旋转不完全自由，不能任意取某种构象，也不能任意从一种构象过渡到另一种构象。所以高分子链的构象也不可能是无穷多的。

统计热力学观点看柔顺性的本质

熵是量度体系无序程度的热力学函数。体系的熵值与构象数之间的关系服从玻尔兹曼公式：

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

当高分子链完全伸直(刚性)时，构象数为1($\Omega=1$)， $S=0$

当高分子链卷曲时，构象数 Ω 很大， S 因此也很大。

根据热力学熵增原理：自然界一切过程都自发的朝熵增加的方向进行。因此高分子链在无外力作用下总是自发地取卷曲的形态。这就是从统计热力学观察到的高分子链柔性的实质

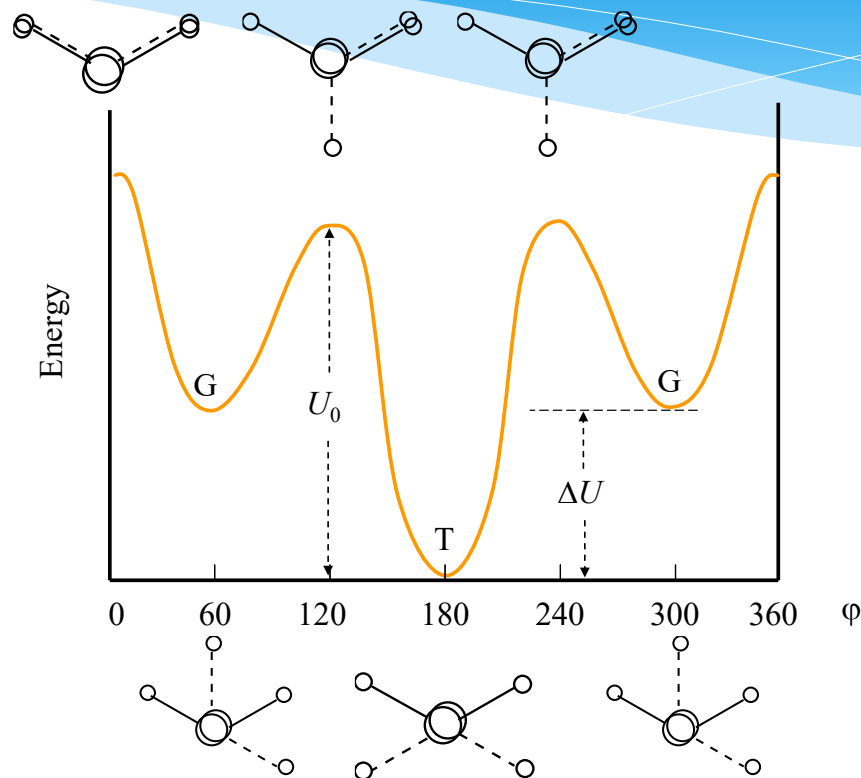
无规线团

单键的内旋转是导致高分子链呈卷曲构象的根本原因，内旋转愈是自由，卷曲的趋势就越大。我们称这种不规则地卷曲的高分子的构象为**无规线团**。

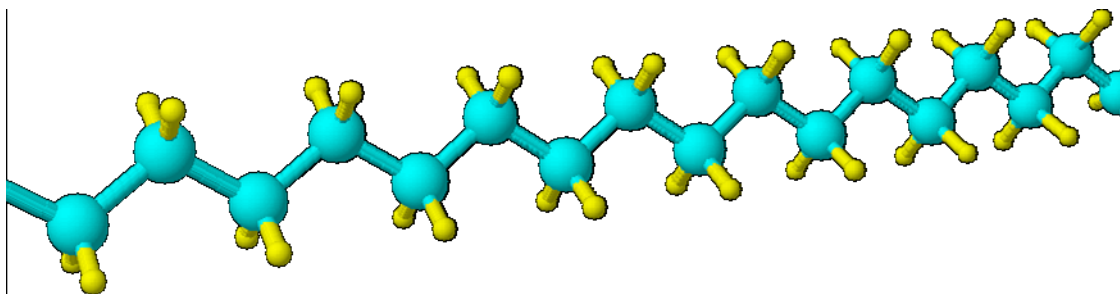
构象的改变是通过单键内旋转来完成，**不是通过将分子链“弯曲”形成的**。分子链可以弯曲，但是弯曲是内旋转的结果。

高分子链的内旋转及构象

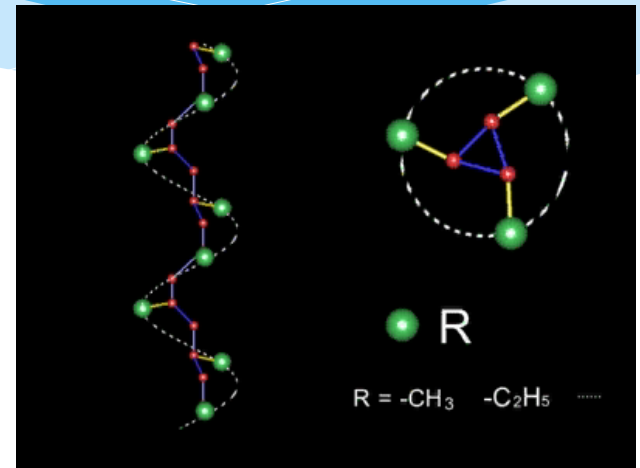
聚乙烯内旋能量变化图



PE晶相分子链构象通常取位能最低的反式，即分子主链呈锯齿型



PP中若采用反式构象，相邻取代基距离太近，相互排斥。采取反式、旁式交替构象——螺旋结构（反式、左式、右式交替进行）**螺旋型**



高分子链的构象受**温度**、聚集态中**分子间作用力**、**溶液**中高分子-溶剂间相互作用以及**外加力场**的影响