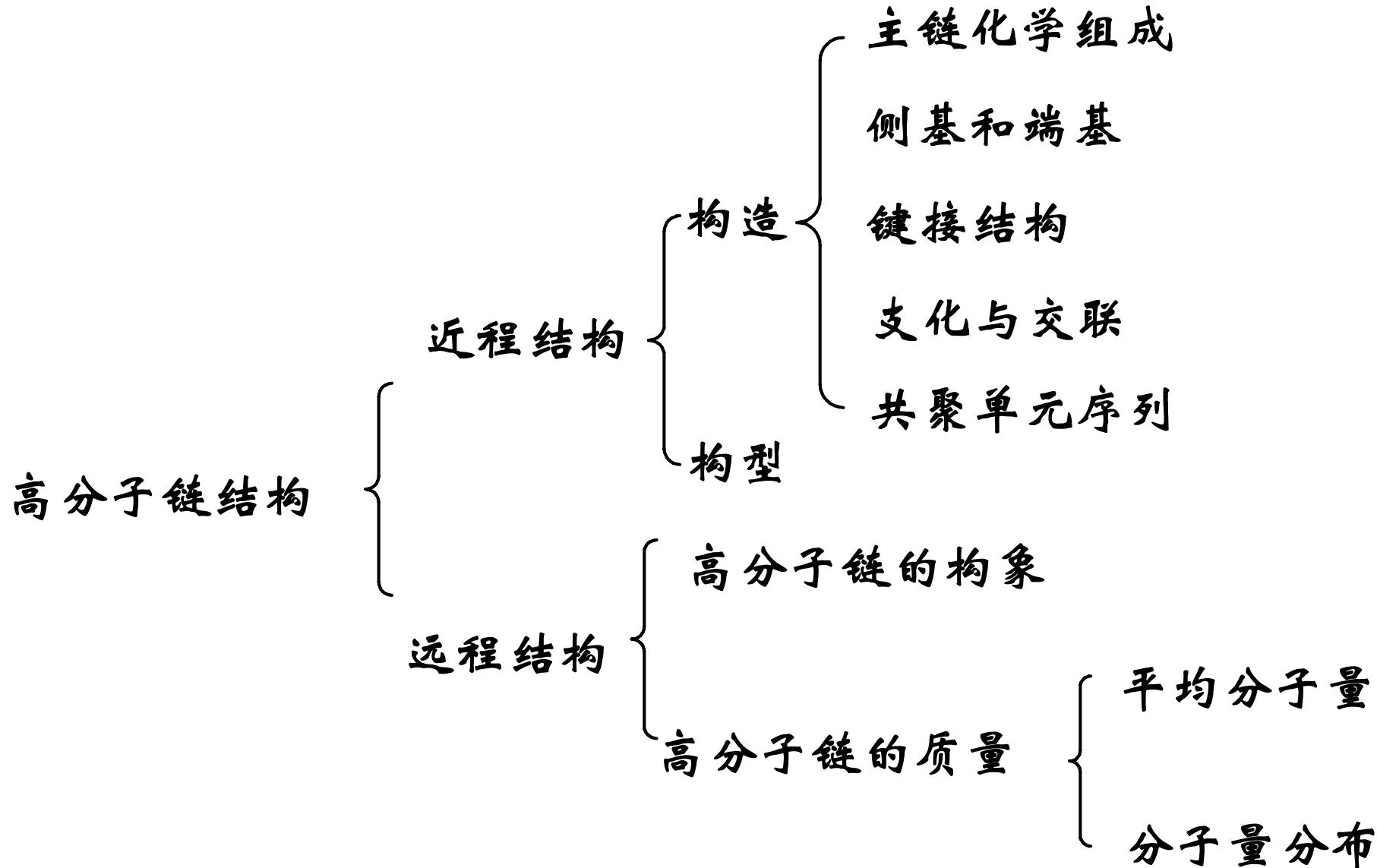




第二章

高分子链的结构

高分子链结构的内容





高分子链的构造

2.1.1 主链的化学组成

碳链高分子
杂链高分子
元素高分子
梯形与双螺旋型高分子





高分子链的构造

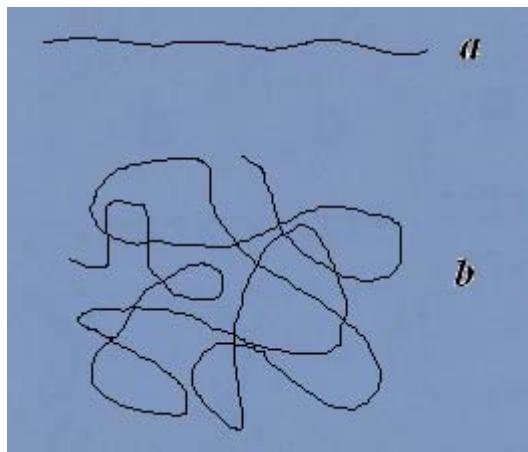
2.1.2 侧基和端基

2.1.3 键接结构

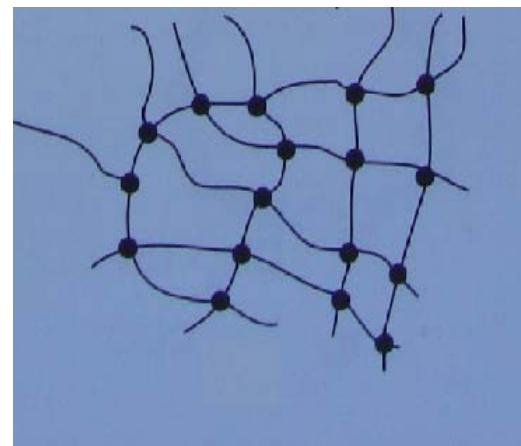
1. 具有对称结构的单体单元没有键接结构的差别；
2. 在缩聚和开环聚合中，通常形成单一的键接结构；
3. 加聚反应中，结构不对称的单体在聚合过程中有
可能存在：
 - (a)头-头(尾-尾)键接
 - (b)头-尾键接

2.1.4 支化与交联

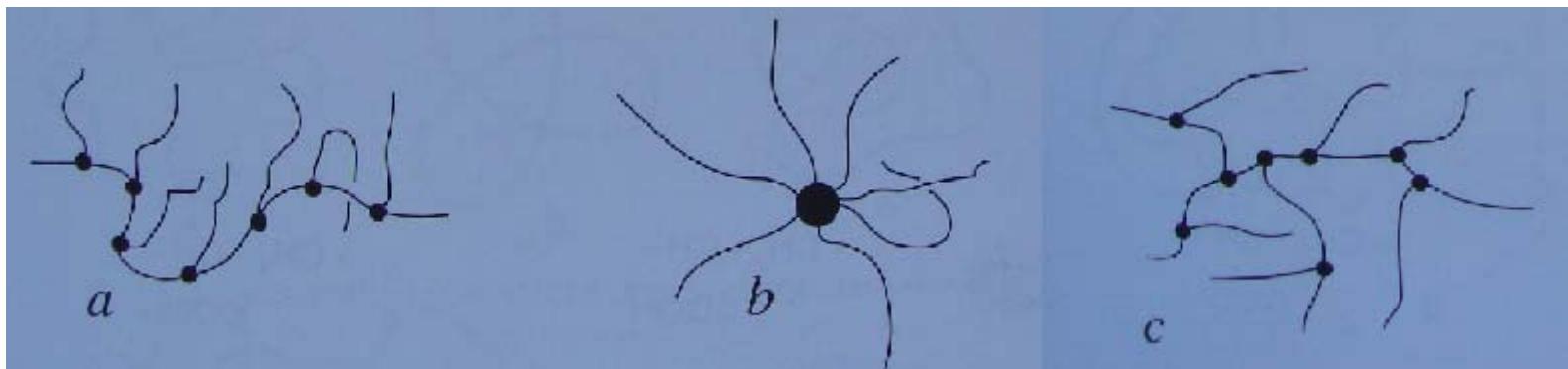
线型高分子



交联高分子



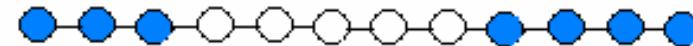
支化高分子



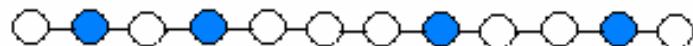
2.1.5 共聚物的序列结构



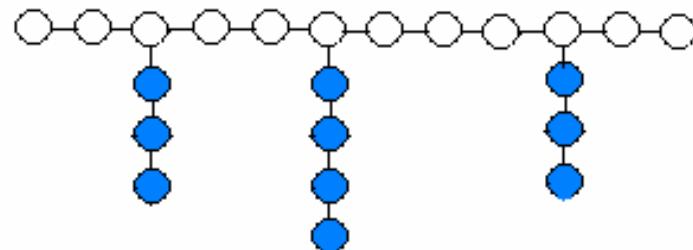
交替共聚物



嵌段共聚物

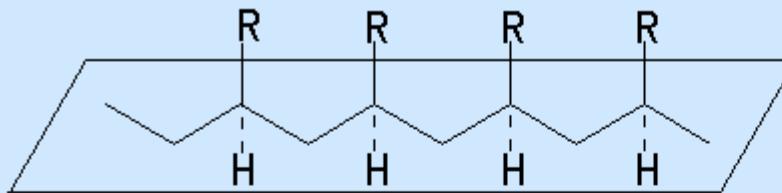


无规共聚物

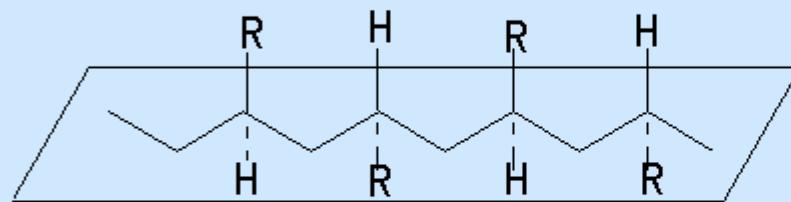


接枝共聚物

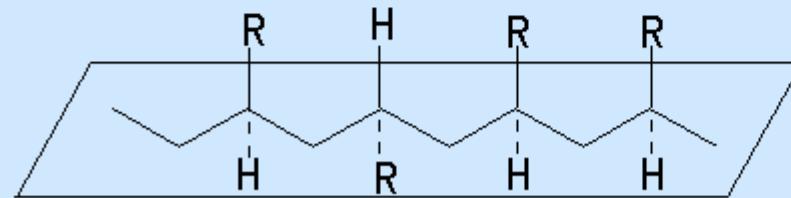
2.2.1 高分子链的构型----旋光异构体



全同立构
Isotactic



间同立构
Syndiotactic



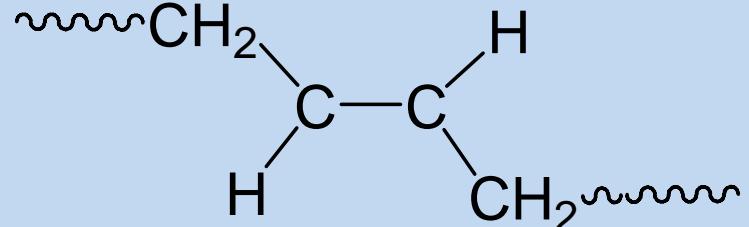
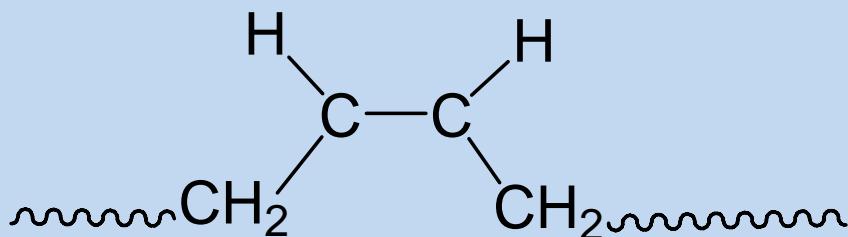
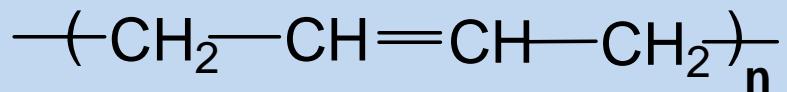
无规立构
Atactic

全同立构：高分子链由一种旋光异构单元组成。

间同立构：高分子链由两种旋光异构单元交替组成。

无规立构：高分子链由两种旋光异构单元无规组成。

2.2.2 高分子链的构型----几何异构体



顺式构型

反式构型



2.2.1 高分子链的构象

2.2.1.1 高分子链的内旋转构象

构象是指由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态。

不规则地蜷曲的高分子链的构象叫做无规线团。



★什么是链段？

链段是指若干个链节组成的一段链，链段是高分子链上能够独立运动的最小单元。



- :() 当高分子链上每个键都能完全自由旋转，链段长度就是键长——理想的柔性链（不存在）。
- :() 当高分子链上所有键都不能自由内旋转，链段长度为链长——理想的刚性分子（不存在）。
- :() 通常高分子的链段长度介于这两个极端之间。



2.2.1.2 高分子链的柔顺性

高分子链能够改变其构象的性质称为高分子链的柔顺性。

* 高分子链的柔顺性影响因素

主链结构
侧基
氢键
链的长短
外界条件



高分子链的柔顺性影响因素

一、主链结构

- a. 主链由饱和单键组成
- b. 主链中引入芳环
- c. 主链中含有共轭双键
- d. 主链中含有孤立双键



高分子链的柔顺性影响因素

二、侧基结构

- a. 侧基的极性
- b. 侧基的对称性
- c. 侧基的体积

三、氢键

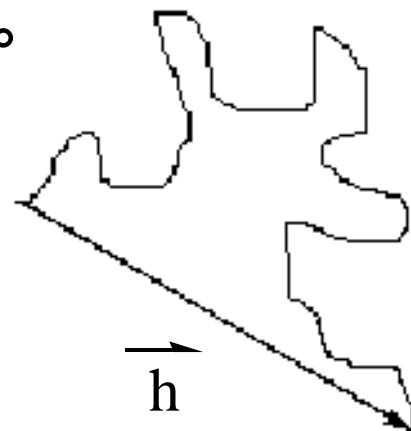
四、链的长短

五、外界条件

2.2.1.3 高分子链的构象统计

1. 高分子链的均方末端距

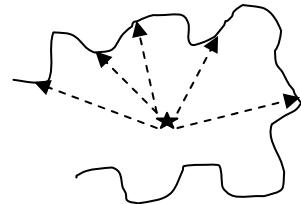
末端距是指线型高分子链的一端至另一端的一个向量，用 \vec{h} 表示。



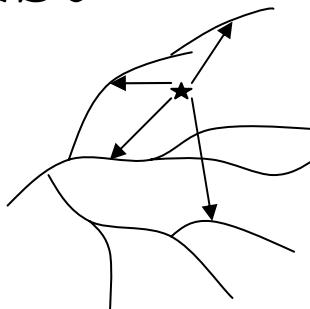
均方末端距 ($\overline{h^2}$) : 末端距平方的平均值。

2. 高分子链的均方旋转半径

假定高分子链中包含有许多个链单元，每个链单元的质量是 m_i ，设从高分子的重心到第 i 个单元的距离是 S_i ，它是一个向量，则全部链单元 S_i^2 的重量均方根就是链的旋转半径 S 。



线 形
链



支 化
链

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i m_i S_i^2}{\sum_i m_i}}$$

将 S^2 对分子链所有构象取平均得到**均方旋转半径** $\overline{S^2}$

2.2.2 高分子的分子量和分子量分布



高分子是由一系列同系物组成的混合物，分子量具有多分散性。高分子分子量和分子量分布是控制高聚物使用性能和加工性能的重要指标，对高分子材料的设计有十分重要的意义。



2.2.2.1 高分子的分子量

1. 平均分子量

高分子的分子量是用平均分子量来表示的，用不同统计平均方法得到的聚合物平均分子量是不同的。

假定某高分子试样含有若干种分子量不等的高分子链，总质量为 w ，总摩尔数为 n ，其中第 i 种分子的质量为 w_i ，摩尔数为 n_i ，分子量是 M_i ，在整个试样中的重量分数是 W_i ，摩尔分数为 N_i ，常用的平均分子量有：



以数量为统计权重的平均分子量：数均分子量

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i n_i}$$

以质量为统计权重的平均分子量：重均分子量

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i n_i M_i}$$

以Z值 ($w_i M_i$) 为统计权重的平均分子量：Z均分子量

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$



统计矩数越高，对高分子量部分的加权越大，所以

$$\overline{M}_z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_n$$

用稀溶液粘度法测定平均分子量，称为粘均分子量

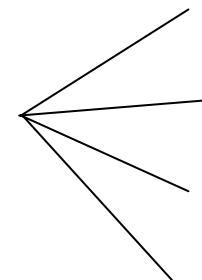
$$\overline{M}_w \geq \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$$

粘均分子量更接近重均分子量。



2. 平均分子量的测定方法

分子量统计平均意义



数均分子量
重均分子量
Z均分子量
粘均分子量

绝对分子量
相对分子量

高聚物平均分子量常用的测定方法



测定方法	适用分子量范围	分子量统计平均意义	分子量类型
端基分析法	$< 2 \times 10^4$	数均	绝对分子量
沸点升高法	$< 3 \times 10^4$	数均	绝对分子量
冰点降低法	$< 3 \times 10^4$	数均	绝对分子量
气相渗透法	$< 3 \times 10^4$	数均	绝对分子量
膜渗透法	$10^4 \sim 10^6$	数均	绝对分子量
光散射法	$10^4 \sim 10^7$	重均	绝对分子量
粘度法	$10^4 \sim 10^7$	粘均	相对分子量
超速离心沉降法	$10^4 \sim 10^7$	各种	相对分子量
超速离心平衡法	$10^4 \sim 10^6$	重均、 \bar{z} 均	绝对分子量
凝胶渗透色谱法	$10^3 \sim 5 \times 10^6$	各种	相对分子量



2.2.2.2 高分子的分子量分布

1. 多分散系数d

多分散系数就是重均分子量和数均分子量的比值。

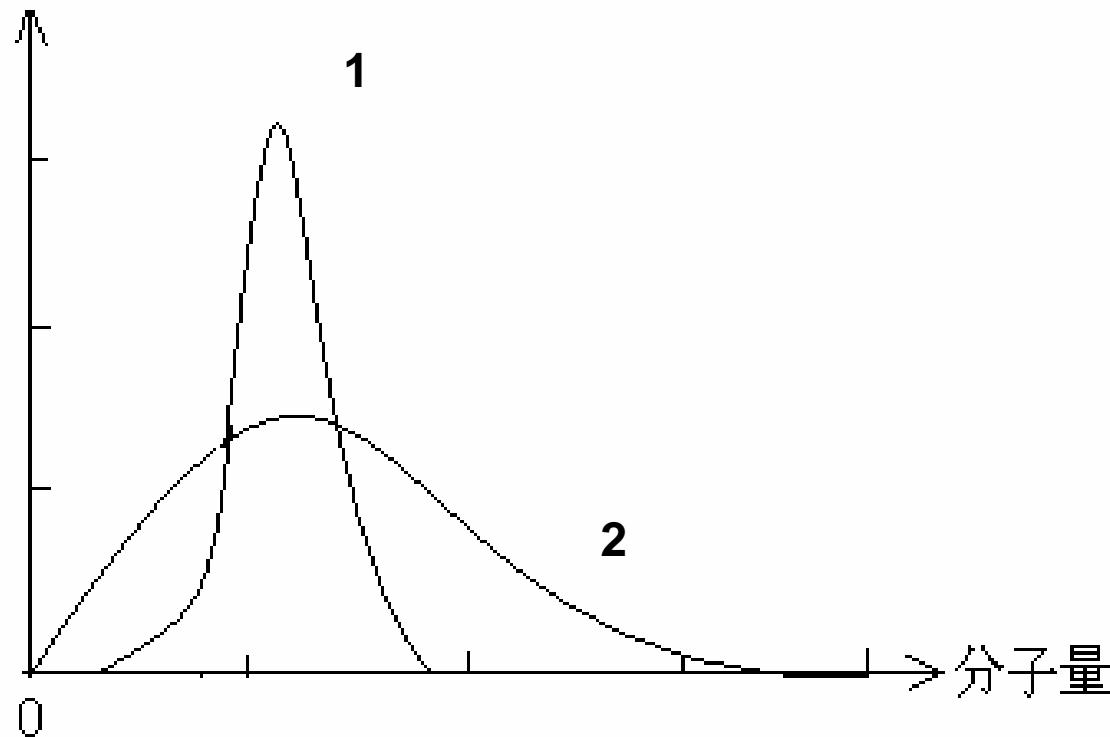
$$d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$d \geq 1$ ； d 值越大， 分子量分布越宽

高聚物分子量分布单分散时， $d = 1$

2. 分子量微分分布曲线

重量分数



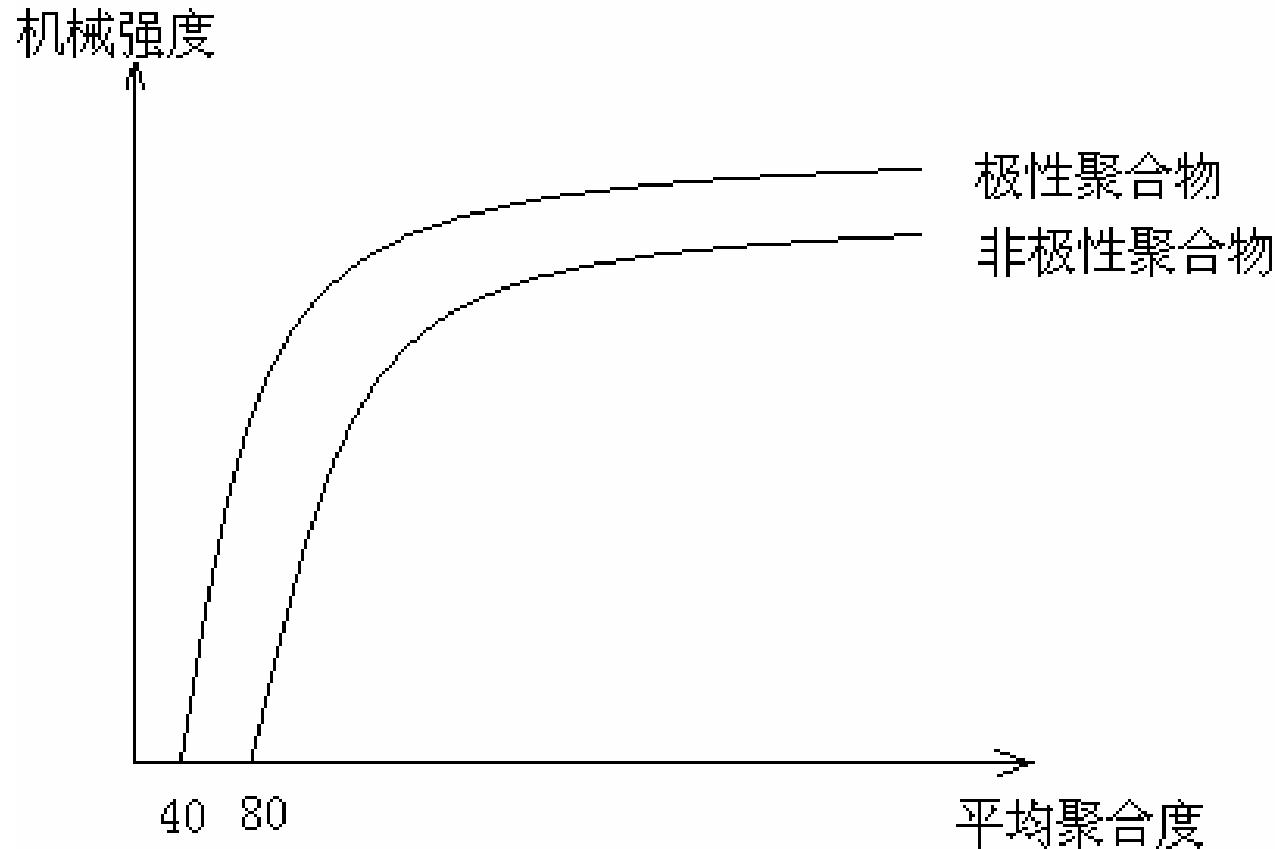


3. 高分子的分子量分布测定方法——凝胶色谱法 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

又称：体积排除色谱

(Size Exclusion Chromatography, SEC)

聚合物机械强度与平均聚合度的关系



★ 分子量分布也是影响聚合物性能的重要因素

高分子量部分虽然使聚合物机械强度增加，但加工成型时塑化困难。

低分子量部分使聚合物强度降低，但易于加工。

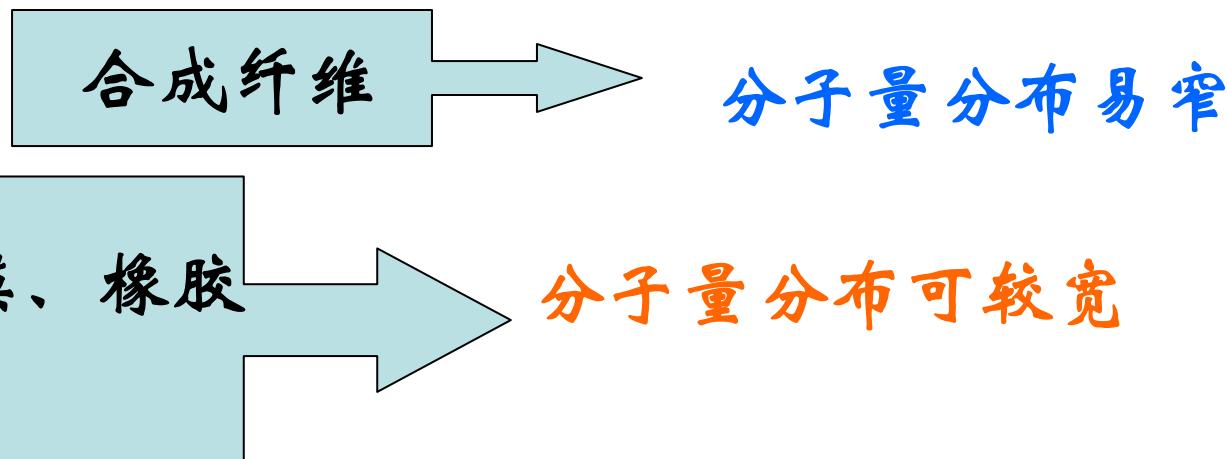




表 常见聚合物的相对分子量

塑料	分子量 (万)	纤维	分子量 (万)	橡胶	分子量 (万)
HDPE	6~ 30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
PVC	5~15	尼龙-66	1.2~1.8	丁苯橡胶	15~20
PS	10~30	维尼纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
PC	2~6	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12



高分子链结构的特点

- ✿ 高分子量、分子量具有多分散性
- ✿ 线链状结构，可以是线链、支链和网链
- ✿ 高分子链可以呈现无数构象，具有柔顺性
- ✿ 分子结构具有不均一性
- ✿ 分子结构的多层次性