

CẤU TRÚC PHÂN TỬ POLYME

Cấu trúc polyme theo sự phân loại đã nói ở chương đầu là sự khác nhau về cấu trúc mạch và thành phần mạch chính của polyme. Ở chương này đề cập tới cấu trúc của một phân tử dưới dạng cấu hình và cấu dạng ở trạng thái tinh thể cũng như trong dung dịch, có liên quan tới những tính chất đặc trưng của polyme, nhất là tính chất cơ học.

5.1. CẤU HÌNH CỦA PHÂN TỬ POLYME

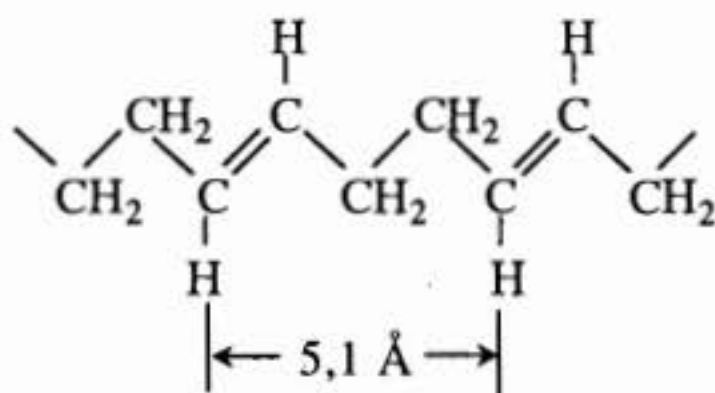
Cấu hình của phân tử polyme về cơ bản là cấu hình của những mắt xích cơ bản của phân tử polyme, do đó tính chất cấu hình của polyme tương tự như chất thấp phân tử.

Polyme có những dạng cấu hình dưới đây.

5.1.1. Cấu hình của liên kết đôi

Liên kết đôi hình thành trong phân tử polyme sau khi trùng hợp gây ra đồng phân hình học *cis-trans* hay *E-Z*. Loại polyme này thu được khi trùng hợp các monome dien, chẳng hạn 1,3-butadien cho cấu hình 1,4-*cis* hay 1,4-*trans*. Song chú ý rằng, poly-*trans*-1,4-butadien có cấu trúc tinh thể là không thực hiện được vì trong cấu hình poly-*trans*-1,4 luôn luôn có thành phần trùng hợp - 1,2 kèm theo, chỉ thu được polyme ưu tiên 1,4.

Polyme thu được bằng trùng hợp nhũ tương có độ kết tinh cao hơn khi dùng Na, nghĩa là polyme thu được ở nhiệt độ trùng hợp thấp có độ kết tinh cao hơn ở nhiệt độ cao, thường nhiệt độ tới hạn khoảng 30°C. Bằng phương pháp Rơnghen xác định chu kỳ đồng nhất của poly-*trans*-1,3-butadien ở dạng sợi là 5,1 Å, mạch là phẳng và nối đôi ở vị trí *trans*, tương tự như guttapercha:

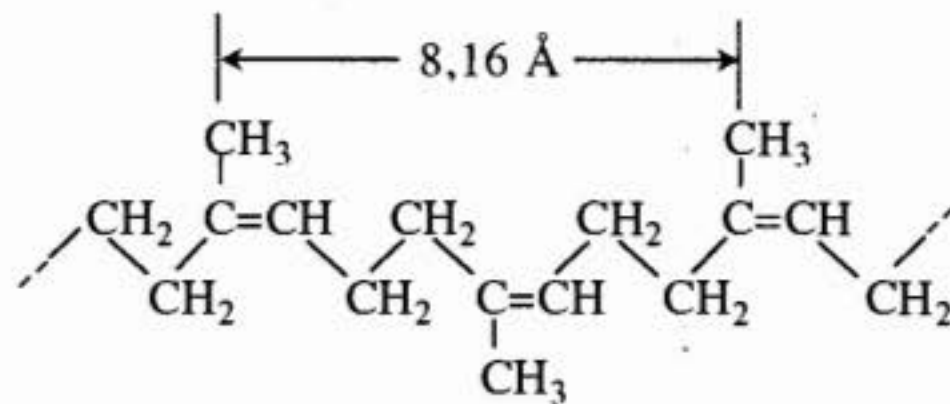


Theo Natta, poly-*trans*-1,3-butadien có hai dạng đồng hình, trong đó một dạng ổn

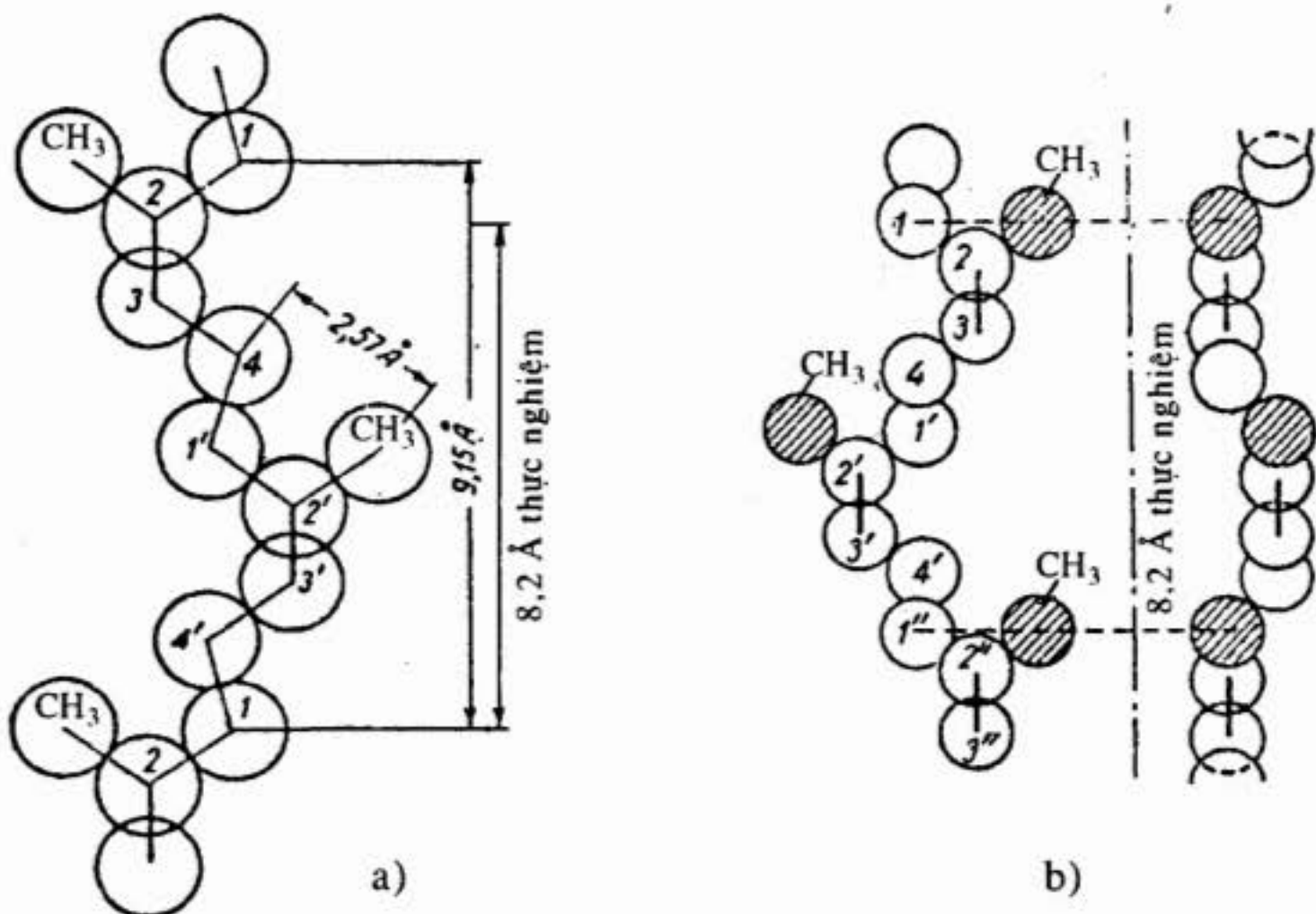
định ở nhiệt độ thường có chu kỳ đồng nhất 5,1 Å và một dạng ổn định ở 60°C, khó nóng chảy ở 135°C, có chu kỳ đồng nhất là 4,9 Å.

Poly-*cis*-1,3-butadien thu được khi dùng hệ xúc tác, chẳng hạn $\text{CoCl}_2 + \text{AlR}_2\text{Cl} \dots$ có cấu trúc đồng nhất, có tính đàn hồi cao, có khi vượt hơn cao su thiên nhiên nhưng khó gia công hơn nên chỉ dùng phối hợp với cao su thiên nhiên.

Cao su thiên nhiên chứa 97 - 98% *cis*-1,4, có khối lượng hơn hai triệu. Cấu trúc của cao su thiên nhiên là polyisopren, có cấu trúc vô định hình. Nếu giữ cao su trong thời gian lâu ở nhiệt độ 6°C thì trở thành polyme kết tinh, khoảng cách giữa các mạng lưới là 4,6 Å. Mạch cao su phẳng, với các nhóm thế phân bố ở dạng *cis*, góc giữa hai liên kết đơn là 109,6°, giữa liên kết đơn và đôi là 12,28 Å, với chu kỳ đồng nhất là 8,2 Å và chu kỳ đồng nhất khi kéo giãn là 9,15 Å trùng với kết quả đo và tính toán. Đơn vị cấu trúc cơ bản gồm bốn phân tử chuỗi với tám nhóm isopren ($a = 12,46 \text{ Å}$, $b = 8,89 \text{ Å}$, $c = 8,10 \text{ Å}$, góc $\beta = 92^\circ$).

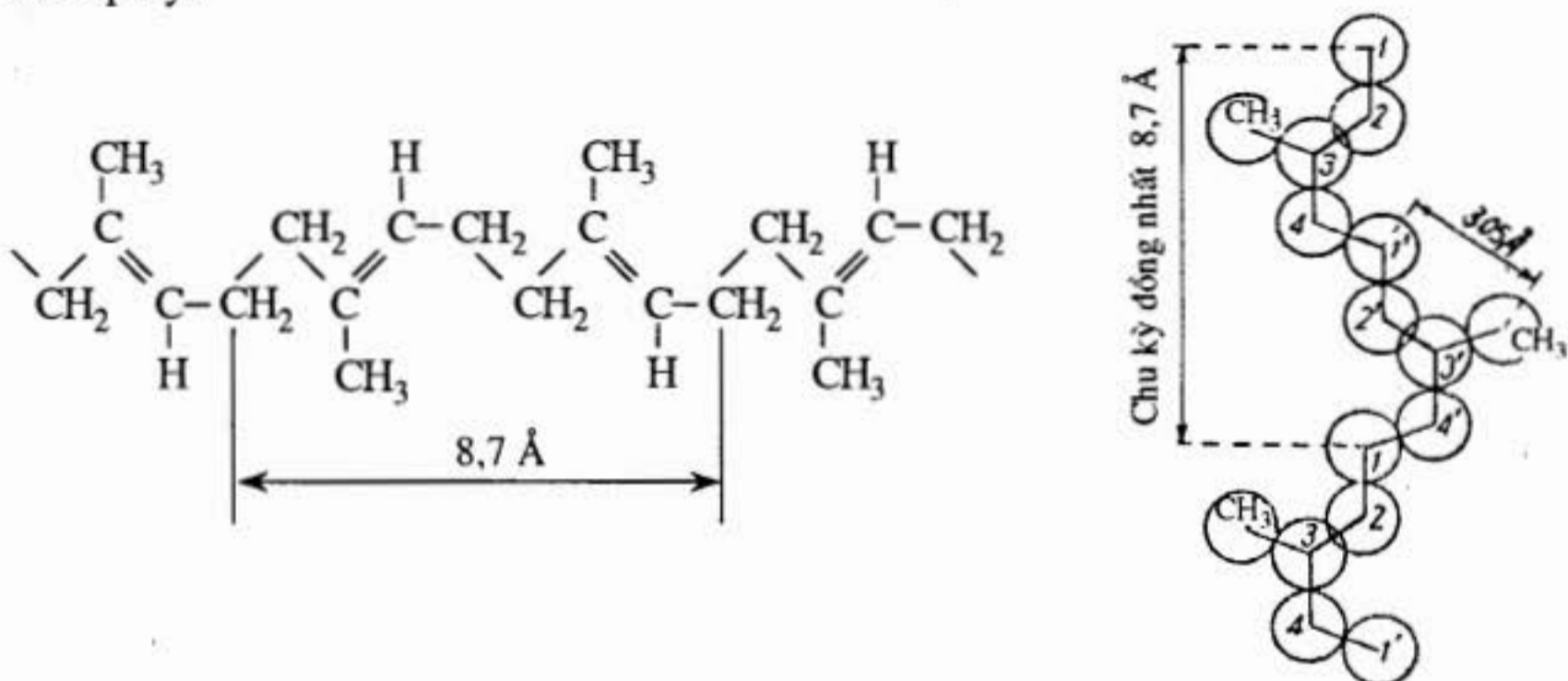


Trong thực tế mạch cao su không phẳng, có cấu trúc mạch xoắn (hình 5.1).



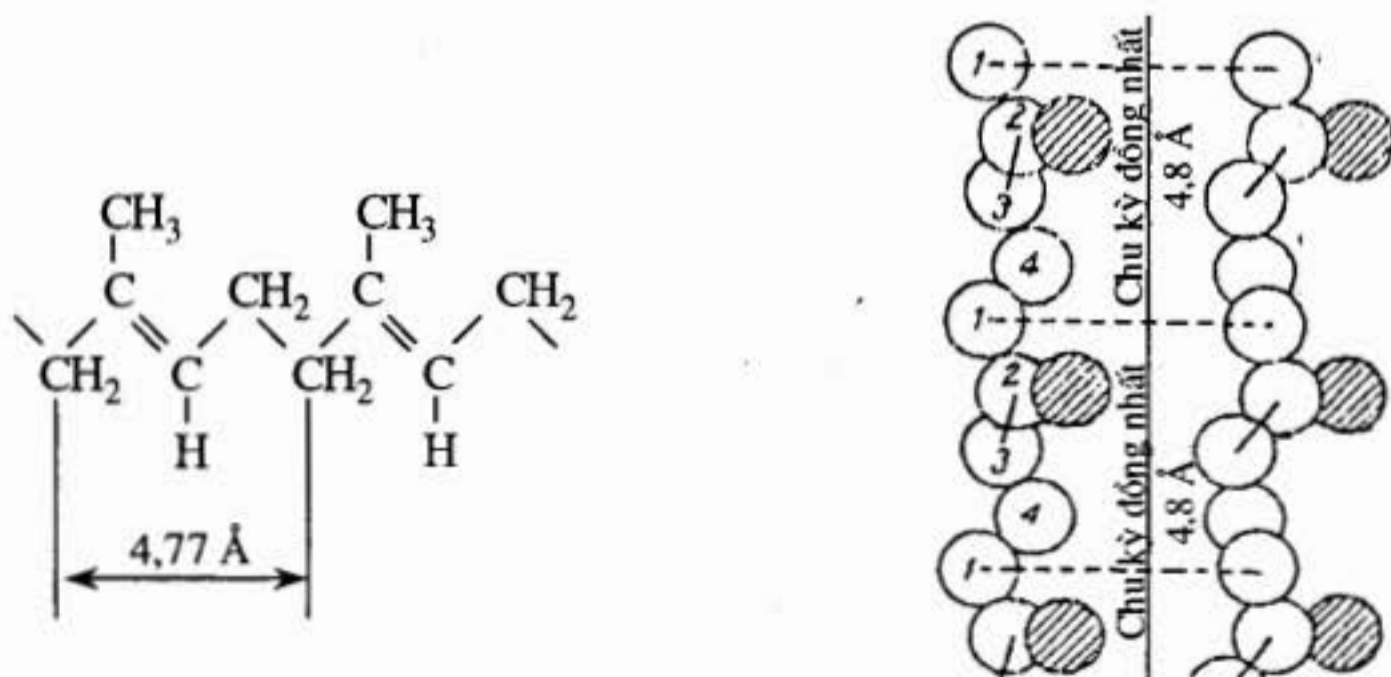
Hình 5.1. Cao su thiên nhiên:
a- phẳng; b- xoắn

Đồng phân khác của cao su thiên nhiên là guttapercha có cấu hình poly-*trans*-isopren có chu kỳ đồng nhất đo được là 9,54 Å và tính được là 10,2 Å. Thực tế guttapercha tồn tại ở hai dạng α và β . Dạng β có chu kỳ đồng nhất là 4,77 Å (đo), nóng chảy ở 56°C, còn dạng α có chu kỳ đồng nhất là 8,7 - 8,9 Å, nghĩa là dạng α có chu kỳ lặp lại sau hai mắt xích, nóng chảy ở 65°C, có hai nhóm isopren trong đơn vị tinh thể cơ bản. Như vậy dạng α bền hơn dạng β , là thành phần chủ yếu của guttapercha. Cấu dạng α không phẳng, là đồng phân quay của dạng β , cũng có nghĩa là sự chuyển hoá giữa hai dạng là sự đồng phân hoá quay.



Hình 5.2. Cấu trúc mạch của α -guttapercha

Dạng β thu được khi làm lạnh nhanh guttapercha vô định hình đã được đun nóng ở 70°C. Đơn vị cấu trúc tinh thể cơ bản của dạng β có thông số $a = 7,78$ Å, $b = 11,78$ Å, $c = 4,72$ Å với số nhóm isopren trong đơn vị là bốn.



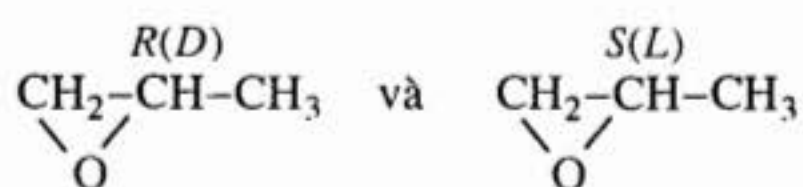
Hình 5.3. Cấu trúc của β -guttapercha

5.1.2. Cấu hình do có trung tâm bất đối hay không trùng ảnh vật (*chiral*)

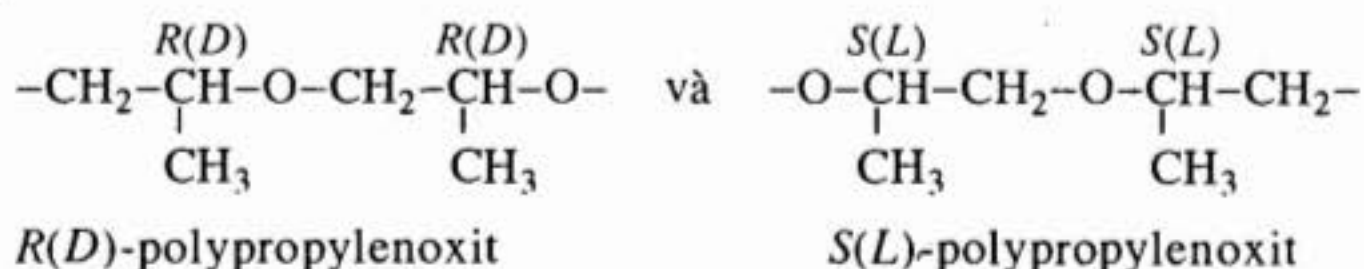
Cấu hình của trung tâm bất đối có liên quan tới sự phân bố các nhóm thế đối với

trung tâm, đơn giản là cacbon, với hai cấu hình tuyệt đối *R* và *S* dọc theo mạch chính (hay cấu hình tương đối *D* và *L*).

Nguồn gốc của cacbon bất đối có thể là do monome có cacbon bất đối (như oxit propylen) hay monome đối xứng nhưng khi trùng hợp hình thành cacbon bất đối ở mỗi mắt xích polyme (như polymetyetylen), cũng có thể do monome có cacbon bất đối ở mạch nhánh được trùng hợp như monome đối xứng. Cũng như ở hợp chất thấp phân tử, mỗi trung tâm bất đối hay cacbon bất đối có hai cấu hình *R* và *S* (hay *D* và *L*). Khi trùng hợp polyme có cacbon bất đối sinh ra trong quá trình trùng hợp với các xúc tác khác nhau thì có thể có sự kết hợp khác nhau *R* với *R* hay *S* với *S* hay *R* với *S*. Quá trình này gọi là trùng hợp điều hoà lập thể (stereo-regular). Chẳng hạn:



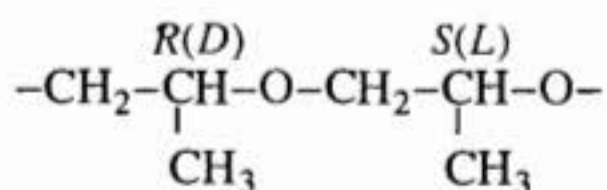
sẽ cho polyme:



Nếu dùng xúc tác hoạt động quang học xác định nào đó để đưa một trong hai nghịch quang vào phân tử mạch polyme thường gọi là “tuyển chọn lập thể” (stereo-elective).

Nếu dùng monome raxemic hoá và dùng xúc tác không hoạt động quang học để tạo thành polyme chỉ từ một nghịch quang đi vào trùng hợp gọi là sự “lựa chọn lập thể” (stereo-selective).

Nếu không có xúc tác đặc biệt, phân tử polyme thu được có sự phân bố của cả hai cấu hình ngược nhau:



Khi trùng hợp monome loại $\text{CH}_2=\text{CHR}$, Natta đã thu được polyme *DD* (hay *LL*) của polypropylen, poly- α -buten, poly- α -penten, polystyren và các poly- α -olefin khác; còn trong điều kiện trùng hợp thường thu được polyme vô định hình, không kết tinh khi kéo giãn là polyme không luân phiên mắt xích *D* và *L* trong phân tử.

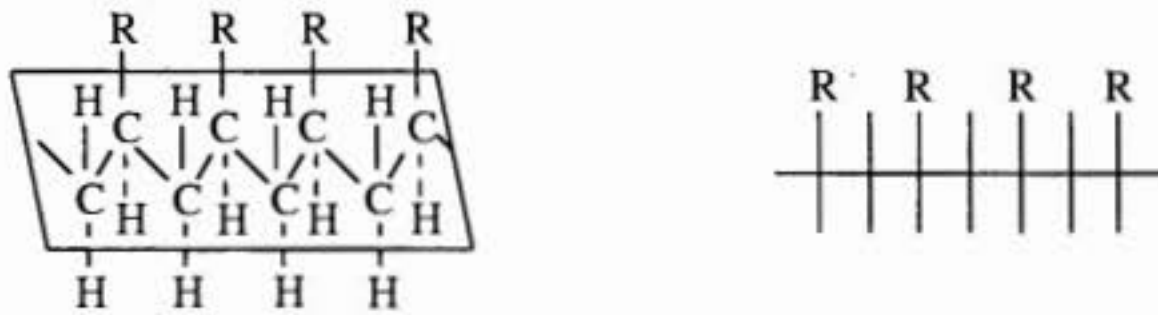
Sự khác nhau về tính chất của các loại polyme đó là do các nguyên tử bất đối của mạch có sự phân bố khác nhau:



Các polyme tạo thành gọi là polyme điều hoà lập thể hay có tính tactic, gồm các loại cơ bản sau:

a) Polyme isotactic là loại có trật tự sắp xếp các cấu hình *R* hoặc *S* xác định ---*R*---*R*---*R*--- hay ---*S*---*S*---*S*--- hoặc là polyme có cấu trúc của mạch mà mỗi cấu trúc mắt xích phân bố như thế nào để mỗi mắt xích có thể hoàn toàn trùng nhau khi chuyển chỗ tiệm tiến hay xoắn lại của mạch thẳng.

Theo Natta, nếu các nguyên tử C của mạch chính phân bố trong một mặt phẳng thì phân tử có hình dạng ziczác và các nhóm thế sẽ nằm về cùng phía của mặt phẳng đó:



còn trường hợp cacbon bất đối có cấu trúc R_1CR_2 thì nhóm thế R_2 và R_1 có thể phân bố cùng phía hay khác phía đối với mặt phẳng của mạch:



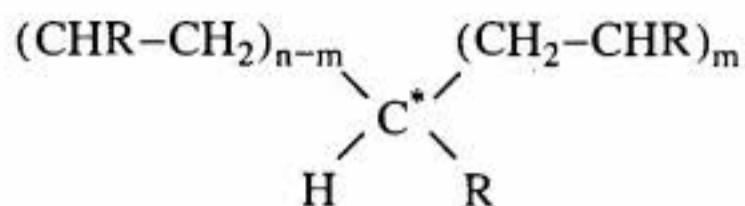
b) Polysyndiotactic có sự luân phiên nhau các cấu hình *R* và *S* hoặc là polyme có các mắt xích monome định hướng như thế nào để mỗi mắt xích có thể hoàn toàn trùng nhau khi chuyển chỗ tiệm tiến và xoắn sau mỗi mắt xích monome với mắt xích bên cạnh:



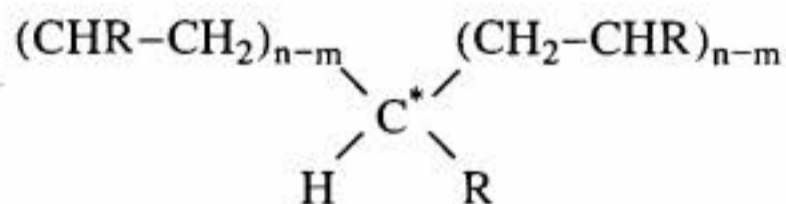
Theo Natta, các nhóm thế phân bố về hai phía của mặt phẳng của mạch chính. Song không nên lầm lẫn với loại monome không phải vinyl như polyoxymetylen và poly- α -aminoaxit có số chẵn nguyên tử cacbon trong mạch chính thì phân tử isotactic có mạch nhánh luân phiên về hai phía của mặt phẳng mạch chính.

Các polyme isotactic tuy có cacbon bất đối nhưng không có tính quang hoạt. Thứ nhất là, khi tổng hợp polyme có thể tạo thành hai dạng phân tử *RR* hay phân tử *SS* với

lượng bằng nhau nên bù nhau; thứ hai là, nếu lấy riêng phân tử *RR* hay *SS* cũng không có quang hoạt. Phân tử polyme loại $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ có dạng:



có tính đối bất đối xứng nếu $m \neq n - m$, song nếu tách ra được nguyên tử khác của mạch có dạng:



sẽ có góc quay ngược lại.

Nói cách khác, mạch polyme cân phải có một trung tâm hay mặt phẳng đối xứng ở giữa.

Đa số polyme isotactic đặc trưng bằng chu kỳ đồng nhất dọc theo trục là 6,5 - 6,7 Å.

Các polyme isotactic có cấu trúc tinh thể ở các dạng khác nhau.

Bảng 5.1. Cấu trúc của polyme isotactic

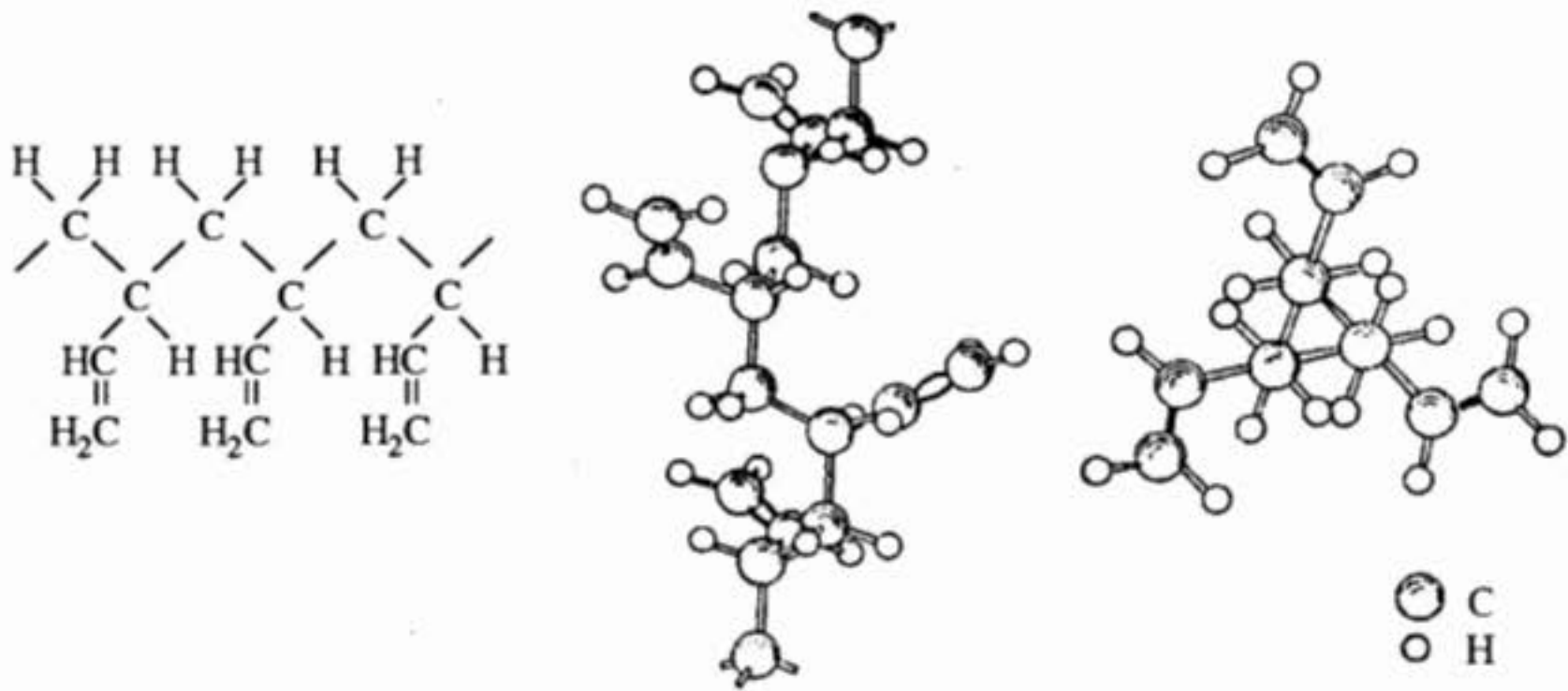
	Polystyren	Poly-1-buten	Polypropylen
Sự đối xứng	lục giác	lục giác	đơn tà hay tam tà
a (Å)	$21,9 \pm 0,1$	$17,6 \pm 0,06$	$a = 6,56 \pm 0,05$
b (Å)	$21,9 \pm 0,1$	$17,69 \pm 0,05$	$b = 5,46 \pm 0,05$
c (Å)	$6,65 \pm 0,05$	$6,60 \pm 0,05$	$c = 6,50 \pm 0,05$
β	120°	120°	$106^\circ 30'$

Các tính chất của polyme isotactic có những tính chất như ở bảng 5.2.

Bảng 5.2. Tính chất của polyme isotactic

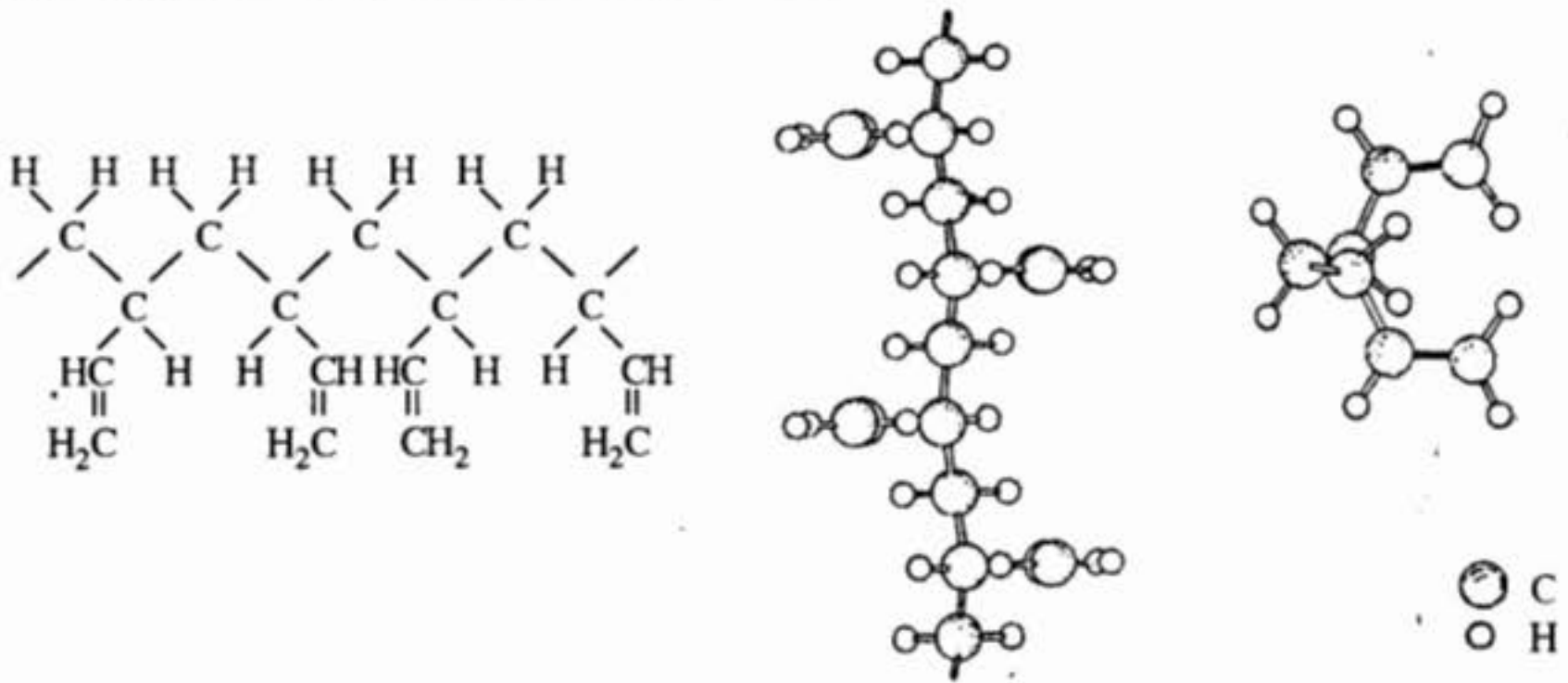
Polyme	Tỷ trọng	$t_{nc}, ^\circ\text{C}$	Chu kỳ đồng nhất, Å	Số monome
Polypropylen	0,92	160 - 170	6,50	3
Poly-1-buten	0,91	126 - 128	6,50	3
Poly-1-penten	0,87	75 - 80	6,60	-
Poly-3-metyl-1-buten	0,90	245	6,84	4
Poly-4-metyl-1-buten	0,83	205	13,85	7
Poly-4-metyl-1-hexen	0,86	188	14,00	7
Poly-5-metyl-1-hexen	0,85	130	6,50	3
Polystyren	1,08	230	6,65	3

Các polyme này có cấu trúc tinh thể, chẳng hạn như cấu trúc của polystyren isotactic hay polybutadien-1,2 isotactic có nhiệt độ nóng chảy ở 154°C:



Hình 5.4. Cấu trúc của polybutadien-1,2 isotactic

Mạch của polyme syndiotactic trong mạng tinh thể gắn với cấu hình *trans*. Chẳng hạn như polybutadien-1,2 syndiotactic có $t_{nc}^0 = 154^\circ\text{C}$, có cấu trúc tinh thể hình thoi với chu kỳ đồng nhất là 5,14 Å chứa hai gốc monome:



Hình 5.5. Cấu trúc của polybutadien-1,2 syndiotactic

Bảng 5.3. Cấu trúc của polyme syndiotactic

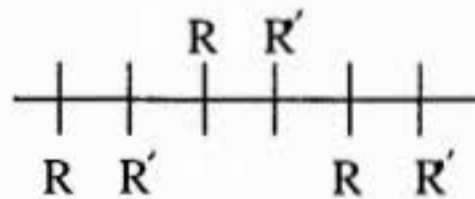
	Polybutadien-1,2	Polyvinylclorua
Tính đối xứng	hình thoi	hình thoi
a (Å)	10,98	10,65 ± 0,1
b (Å)	6,60	5,32 ± 0,1
c (Å)	5,14	5,10
Tỷ trọng tính được	0,96	1,44
đo được	0,92	1,40

Khi trùng hợp monome loại $\text{CHR}=\text{CHR}'$, tạo thành polyme có mắt xích với hai trung tâm bất đối xứng gọi là polyme ditactic, bao gồm diisotactic và disyndiotactic. Sự tổng hợp polyme diisotactic thu được hai dạng *erythro* và *threo*-diisotactic có cấu trúc khác nhau như sau:



Chẳng hạn, khi trùng hợp $\text{CHD}=\text{CHCH}_3$ có thể ở dạng *trans* hay *cis*. Đối với dạng *cis*-monome, các nhóm thế CH_3 và D cùng phân bố ở một phía của mặt phẳng mạch chính là *erythro*, còn từ đồng phân *trans* có các nhóm thế D và CH_3 ở khác phía nhau của mặt phẳng mạch chính là *threo*.

Polyme có cấu trúc disyndiotactic thu được từ $\text{CHR}=\text{CHR}$ có sự sắp xếp liên tục các mắt xích monome với các nhóm thế ở carbon bậc ba phân bố liên tục theo tính syndiotactic:



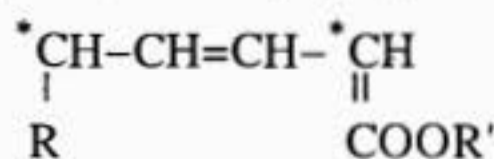
Khi trùng hợp monome có trung tâm bất đối ở mạch nhánh tạo thành polyme có trung tâm bất đối trong mạch chính:



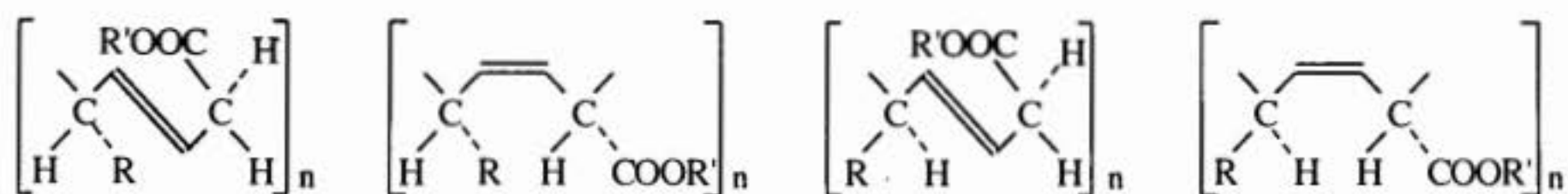
thì cấu hình của nhóm thế không chỉ còn mạch chính có sự phân bố cấu hình khác nhau như trường hợp ankyletylen.

5.1.3. Cấu hình polyme có nối đôi và trung tâm bất đối

Khi trong mạch chính của polyme vừa chứa nối đôi có tính hình học *cis-trans* hay *E-Z* và trung tâm bất đối có cấu hình R và S hay D và L sẽ có cấu hình *erythro* và *threo*. Chẳng hạn khi trùng hợp monome loại $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ với R hoặc $R' = \text{CH}_3$, C_6H_5 khi có xúc tác điều hoà lập thể, thu được polyme có cấu trúc:



có thể có bốn cấu hình:



D,L-trans-erythro

D,L-cis-erythro

D,L-trans-threo

D,L-cis-threo

Polyme thu được thường có nối đôi cấu hình *trans* thuận lợi về năng lượng hơn, thường gọi là cấu hình diiso-*trans-tactic*, trong đó có các nhóm thế R và R phân bố ở dạng *erythro* là *trans-erythro* có tính hoạt động quang học và là vật liệu nhiệt dẻo nóng chảy ở 145 - 250°C.

Nếu gọi cấu hình *cis* và *trans* là *cis-tactic* và *trans-tactic* thì có thể gọi polyme trên là polyme *tritactic*.

Tính điều hoà lập thể hay tính *tactic* có ảnh hưởng lớn đến tính chất polyme. Khi tăng tính điều hoà lập thể, nói chung độ kết tinh tăng, nhiệt độ nóng chảy tăng, tính chất cơ học tăng.

Cấu trúc điều hoà trong phân tử polyme là điều kiện cần cho polyme kết tinh nhưng chưa phải là điều kiện đủ.

Chẳng hạn, polyme của *p-clo-*, *m-clo-* ... styren isotactic là polyme vô định hình, nhưng khi hydro hoá nhân benzen thì thu được polyme có cấu trúc tinh thể. Cũng như polyvinylancol không có tính điều hoà lập thể nhưng có tính kết tinh cao vì nhóm CH₂CHOH có kích thước gần giống các thông số của mạng tinh thể. Như vậy, tính kết tinh còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác như cấu trúc và hình dạng phân tử, độ lớn và hình dạng của các nhóm thế ...

Khi giảm tính điều hoà lập thể thì tính tan tăng. Tính chất này cho phép dùng phương pháp chiết để tách polyme isotactic ra khỏi hỗn hợp. Sở dĩ có sự giảm đó là do giảm tính ổn định của mạng tinh thể khi có mặt trong mạch các segmen (hay đoạn mạch) có cấu hình lập thể không điều hoà.

Để xác định tính điều hoà lập thể, có thể dùng các phương pháp khác nhau. Phương pháp Ronghen cho phép xác định tính điều hoà nhưng kém định lượng vì polyme kết tinh còn phụ thuộc vào khối lượng phân tử, nhiệt độ và sự phân bố không điều hoà của các cấu hình.

Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân dựa trên tỷ lệ giữa độ chấn của hạt nhân và tính đối xứng phân tử. Chẳng hạn, trong phân tử polyme vinylic, hai proton nhóm CH₂ trong mạch syndiotactic có độ chuyển hoá hoá học đồng nhất, còn trong isotactic có hai tín hiệu riêng. Ngoài ra có thể dùng phổ IR khi so sánh với chất chuẩn, phương pháp chiết vì tính tan phụ thuộc vào độ kết tinh và phương pháp dùng tính hoạt động quang học.

Phương pháp dùng tính hoạt động quang học để phân biệt hai loại polyme, chẳng hạn polyme trùng hợp từ monome hoạt động quang học cho polyme isotactic hoạt động quang học và polyme syndiotactic không hoạt động quang học vì sự bù trừ nội phân tử, hoặc từ monome raxemic cho polyme isotactic không hoạt động quang học do tổ hợp của hai polyme nghịch quang.

5.2. CẤU DẠNG CỦA POLYME

Khái niệm cấu dạng hay hình thể của polyme cũng giống như của hợp chất thấp phân tử, nghĩa là khi mô tả cấu dạng của phân tử cũng chỉ tính đến những cấu dạng có năng lượng cực tiểu. Chẳng hạn như parafin hay polystyren chỉ tính những cấu dạng kìm hãm của liên kết C-C, nếu sự quay xung quanh n liên kết C-C thì tạo ra $3n$ cấu dạng hay đồng phân quay.

Tổng số độ thống kê cấu dạng của phân tử là tổng số cấu dạng thống kê:

$$Q = \sum_{i=1}^i g_i$$

với $g_i = \exp(-\Delta E_i/kT)$, ΔE = hiệu năng lượng giữa đồng phân quay thứ i và trạng thái năng lượng chuẩn (thường năng lượng đồng phân ổn định nhất).

Sự phân tích cấu dạng là xác định số cấu dạng của phân tử Q và năng lượng tương đối của chúng.

Thực ra ở trạng thái rắn không có sự quay của liên kết, do đó để đơn giản hoá có thể cho rằng, ở trạng thái tinh thể là trạng thái tương ứng với năng lượng chuẩn của cấu dạng. Trong dung dịch luôn luôn có sự chuyển hoá cho nhau giữa các cấu dạng, cho nên các cấu dạng ở trạng thái cân bằng.

Nếu như mạch cacbon của phân tử polyme được quay tự do thì phân tử polyme có vô số cấu dạng do độ uốn dẻo của mạch. Song thực tế phân tử polyme có những tương tác nội phân tử và giữa các phân tử nên hạn chế sự quay tự do và số cấu dạng ít hơn nhiều.

Tương tác nội phân tử là tương tác giữa các nguyên tử có trong một mắt xích hoặc giữa các mắt xích với nhau trong nội bộ phân tử. Tương tác giữa các phân tử là tương tác ion, biến dạng, định hướng và khuếch tán, hoặc có thể là liên kết hydro.

Tương tác ion là tương tác hút hay đẩy tĩnh điện của các tiểu phân chứa điện tích. Năng lượng tương tác tỷ lệ nghịch với bình phương khoảng cách giữa các ion và có thể xuất hiện ở khoảng cách khá xa.

Tương tác định hướng là tương tác giữa các phân tử phân cực không mang điện tích, là tương tác gần, với năng lượng tương ứng theo phương trình:

$$U_{dh} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{k \cdot T \cdot r}$$

với μ_1, μ_2 là momen lưỡng cực của hai phân tử, T là nhiệt độ tuyệt đối, k là hằng số Boltzmann, r là khoảng cách giữa hai phân tử.

Tương tác biến dạng là tương tác giữa phân tử phân cực và phân tử không phân cực được phân cực hoá trong môi trường tạo nên lưỡng cực tạm thời, là tương tác gần. Năng lượng tương tác này là:

$$U_{bd} = \frac{2}{r^6} \cdot \mu^2 \cdot \alpha$$

với μ là momen lưỡng cực của phân tử phân cực, α là giá trị phân cực hoá của phân tử không phân cực, r là khoảng cách.

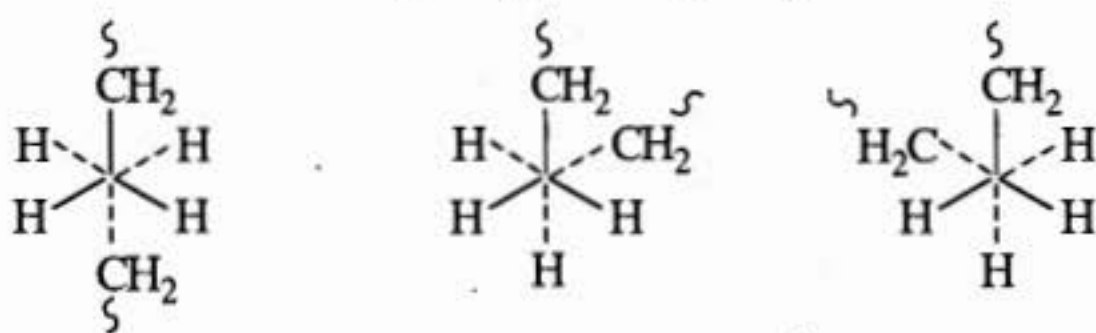
Tương tác khuếch tán là tương tác giữa hai phân tử bất kỳ (phân cực và không phân cực) với năng lượng theo phương trình:

$$U_{kt} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{r^6} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2$$

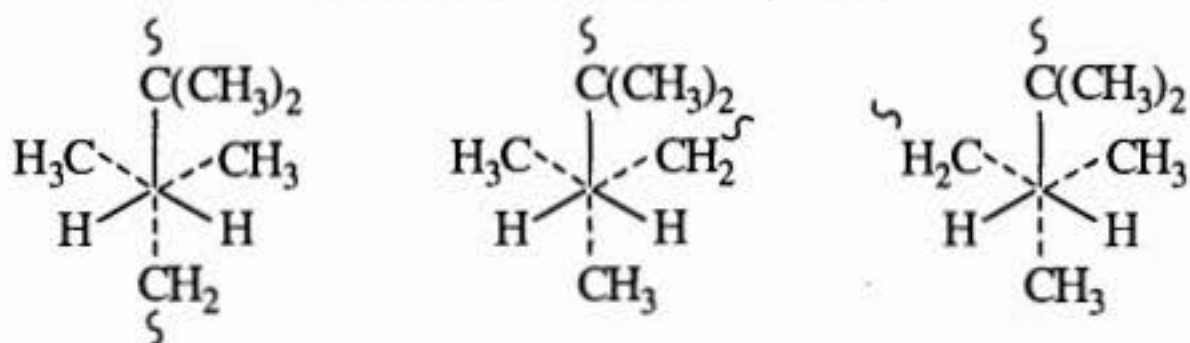
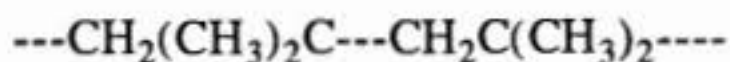
với α_1, α_2 là độ phân cực hoá của hai phân tử tương tác; I_1, I_2 là thế ion hoá của phân tử; r là khoảng cách giữa các phân tử. Tương tác khuếch tán dựa trên định luật của cơ học lượng tử, thuộc loại tương tác gần ở khoảng cách 3 - 4 Å.

Các tương tác này đều ảnh hưởng lớn đến cấu dạng, song vấn đề tương tác giữa các phân tử quá phức tạp nên người ta chú ý tới tương tác nội phân tử ở bậc gần và bậc xa.

Nói chung khi quay xung quanh một liên kết C-C, một mạch polyme có ba cấu dạng chính, chẳng hạn như cấu dạng của polyetylen:



cũng như của polyisobutylen:



Các đồng phân quay này tương tự như hợp chất thấp phân tử nên có thể cho rằng, mỗi mắt xích thực hiện được ba đồng phân quay với giá trị $\varphi_1 = 0^\circ$ (dạng *trans*), $\varphi_2 = 120^\circ$ và

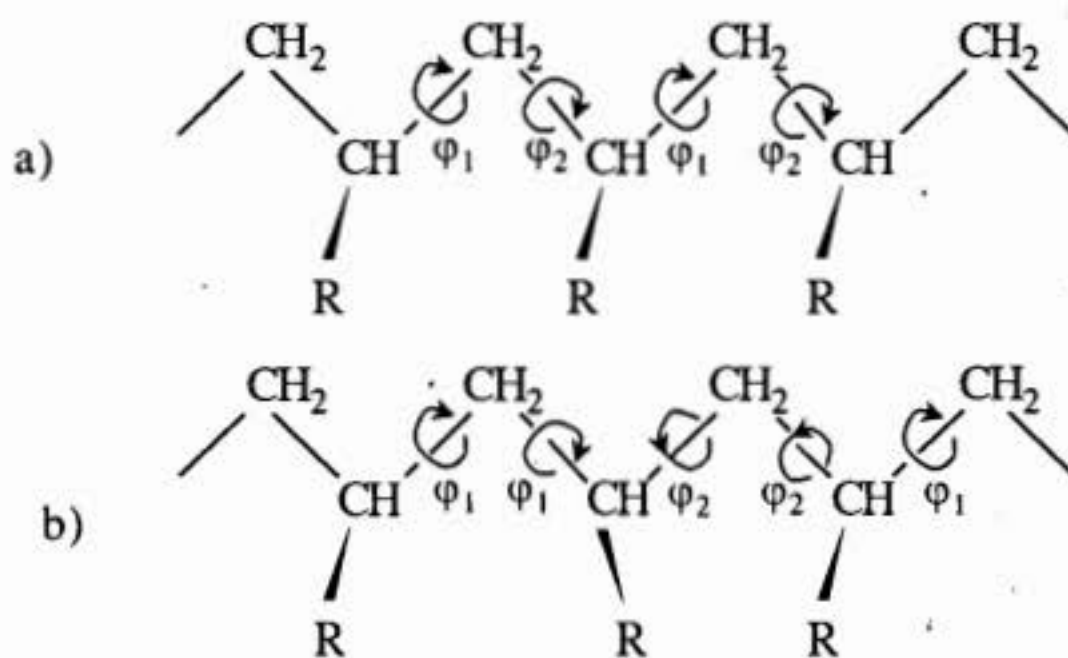
$\varphi_3 = 240^\circ$ (đồng phân quay phải và trái) với các giá trị tương ứng $\Delta F = 0, \Delta F_1 = \Delta F_2 = \Delta F$.

Nếu như cấu dạng của mạch polyme là cấu dạng *trans* thì phân tử có cấu trúc zigzác nếu hai góc φ_1 và φ_2 đối với trung tâm cacbon bằng nhau và bằng 0: $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$.

Nếu cấu dạng có góc quay $\varphi_1 = 0$ và $\varphi_2 = 120^\circ$ thì phân tử polyme có cấu trúc xoắn phải, nếu $\varphi_1 = 0$ và $\varphi_2 = -120^\circ$ thì phân tử polyme có cấu trúc xoắn trái.

Thực tế trong cấu trúc xoắn, cấu dạng xoắn có thể xoắn nhiều hơn là mô hình khi $\varphi_2 = \pm 120^\circ$ do ảnh hưởng không gian của các nhóm thế.

Khi nghiên cứu cấu dạng của mạch có trung tâm bất đối xứng, cần tính đến hoá học lập thể của đơn vị mắt xích monome trong mạch. Chẳng hạn phân tử *D*-isotactic quay phải đặc trưng bằng góc quay $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ thì *L*-isotactic quay trái là đồng phân đối hình cũng đặc trưng bằng góc quay đó $(\varphi_1, \varphi_2)_n$, song nếu là *L*-isotactic quay phải là đồng hình nếu thay đổi hướng trục phân tử đặc trưng bằng góc quay $(-\varphi_1, -\varphi_2)_n$. Hướng quay này cũng đặc trưng cho *D*-isotactic quay trái. Như vậy các vòng xoắn là đối hình, như phân tử *D*- và *L*-isotactic tương ứng với góc quay $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ và $(-\varphi_1, -\varphi_2)_n$:



Hình 5.6. Góc quay nội cấu dạng xoắn kết tinh của isotactic (a), syndiotactic (b)

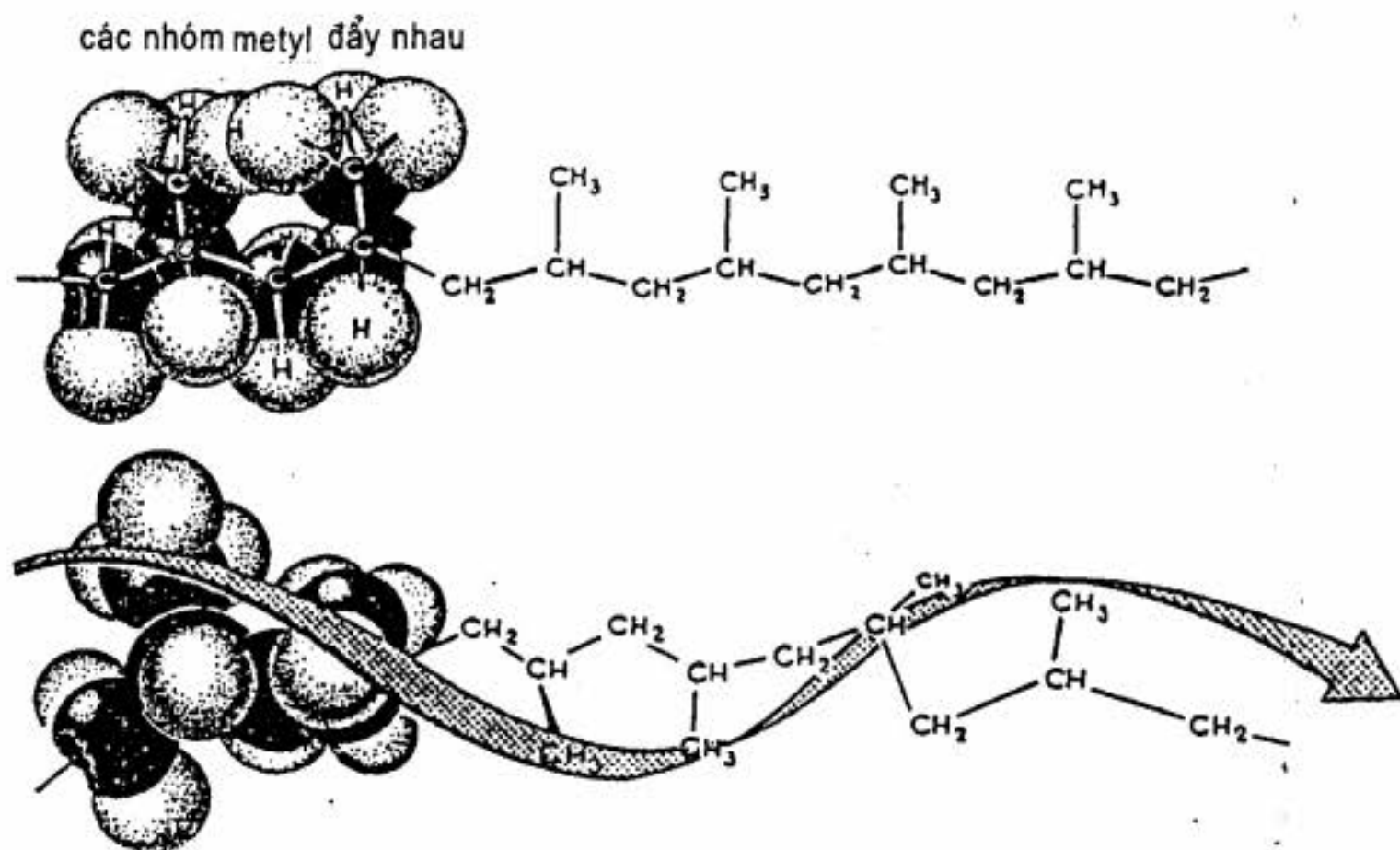
Phân tử isotactic trong mạng tinh thể có các đơn vị đối hình, mạch kết tinh có mặt phẳng đối xứng thẳng góc với trục của mạch.

Phân tử syndiotactic loại $(-\text{CH}_2-\text{CRR}-)_n$ có đơn vị lặp lại của mạch là hai đơn vị monome nên có thể có các trường hợp kết hợp khác nhau. Nếu từng cặp đơn vị monome đối hình lặp lại dọc theo mặt phẳng gương trượt, cấu dạng tinh thể cần có $(0, \varphi)_n$ hay $(\varphi, 0)_n$, nếu từng cặp đơn vị đồng hình lặp lại dọc theo trục xoắn thì cấu dạng tinh thể có góc quay (φ_1, φ_1) $(\varphi_2, \varphi_2)_{n/2}$ với các góc (φ_1, φ_1) và (φ_2, φ_2) đặc trưng cho cấu dạng của đơn vị monome cạnh nhau.

Cấu dạng tinh thể của đa số polyme khác nhau được xác định bằng tương tác giữa phân tử và nội phân tử. Sự khác nhau giữa mật độ tổ hợp của polyhydrocacbon với sự

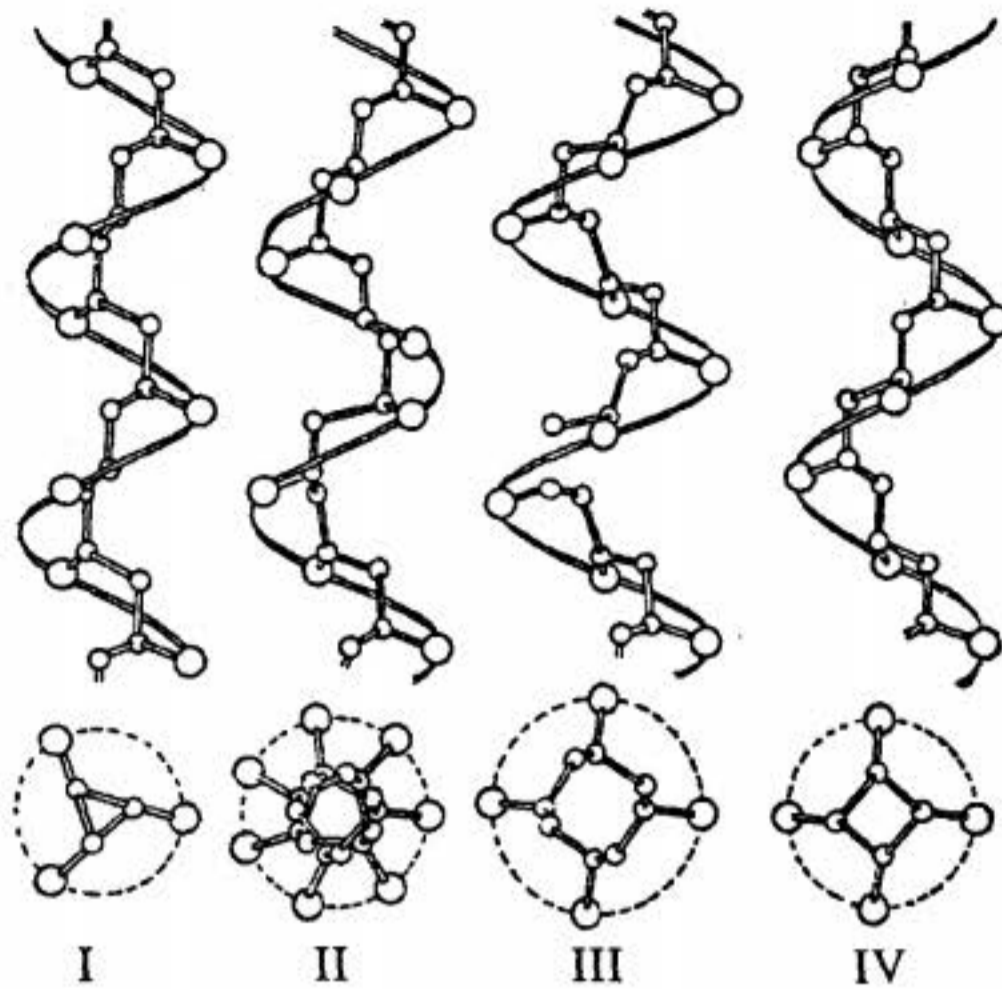
khác nhau về năng lượng bằng 300 cal/mol cho một mắt xích thì tương tác giữa các phân tử xác định cấu trúc tinh thể của polyme uốn dẻo này có sự khác nhau về năng lượng nhỏ hơn 300 cal/mol cho một mắt xích, còn cấu trúc tinh thể đa số polyme khác cần phải xác định theo tương tác nội phân tử. Chẳng hạn polyetylen có các nguyên tử hydro có bán kính van der Waals bằng 1,2 Å, có thể kết tinh ở dạng mạch *trans* ở khoảng cách giữa các nguyên tử hydro cách nhau là 2,5 Å, lớn hơn bán kính của hai hydro. Sự quay xung quanh liên kết từ vị trí *trans* sang vị trí *kề* làm các hydro gần nhau hơn nên năng lượng tăng đến 800 cal/mol. Nếu thế hydro bằng F, như trong tetrafloetylen, có cấu trúc *trans* không thuận lợi vì bán kính của F là 1,4 Å và khoảng cách giữa các nguyên tử cạnh nhau nhỏ hơn tổng số bán kính van der Waals, vì thế polytetrafloetylen kết tinh ở dạng xoắn yếu với 13 nhóm CF_3 và nửa vòng xoắn trong một chu kỳ đồng nhất là 16,8 Å. Trong vòng xoắn này, khoảng cách giữa các nguyên tử F đến 2,7 Å, hầu như gần bằng tổng bán kính van der Waals.

Sự hình thành cấu trúc xoắn là do tương tác đẩy giữa các nhóm thế mà có thể hình dung ở cấu dạng của polypropylen isotactic.



Hình 5.7. Cấu trúc mạch thẳng và xoắn của polypropylen isotactic

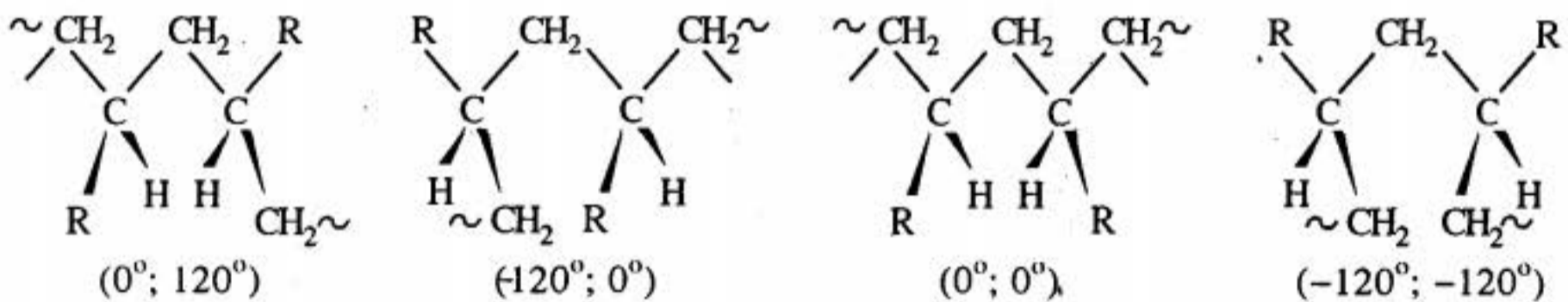
Tương tự như vậy có thể giải thích cấu trúc tinh thể của polyvinyl isotactic và syndiotactic. Đa số polyme isotactic loại $(-CH_2-CHR-)_n$ kết tinh ở dạng 3_1 (theo quy ước, cấu trúc xoắn được ký hiệu p_q với p là số đơn vị monome trong chu kỳ, tương ứng với luân phiên vị trí *trans* và *kề* ($\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 120^\circ$). Sự phân nhánh của nhóm thế ở gần mạch chính làm thay đổi cấu trúc xoắn, như poly-3-metyl-1-buten có vòng xoắn 4_1 , poly-4-metyl-1-penten có mạch nhánh ở nguyên tử thứ hai đối với mạch chính là 7_2 , các polyme khác có mạch nhánh ở vị trí thứ ba như poly-5-metyl-1-hexen ... hay xa hơn có cấu trúc xoắn 3_1 .



Hình 5.8. Các loại cấu trúc xoắn của polyme isotactic
1- xoắn 3_1 ; 2- xoắn 7_2 ; 3, 4- xoắn 4_1

Trong các polyme có nhóm thế là các vòng như phenyl, xyclohexyl ..., nhóm thế ở gần mạch chính là vị trí *ortho* của nhân benzen (poly-*o*-metylstyren...) thì có cấu trúc xoắn 4_1 , ở vị trí *meta* (poly-*m*-metylstyren...) là 11_3 hay 29_8 , ở *para* (poly-*p*-metylstyren...) là 29_9 gần giống 3_1 hơn là 29_8 hay 11_3 .

Cấu dạng của mắt xích polyme isotactic và syndiotactic có thể có hai dạng:



Hình 5.9. Cấu dạng của mắt xích monome loại $(\text{CH}_2\text{-CHR-})_n$
a- isotactic; b- syndiotactic

Nói chung, trong tất cả các trường hợp khi tính đến thế năng, cấu trúc tinh thể phải tương ứng với năng lượng cực tiểu của tương tác nội phân tử.

Cấu trúc tinh thể của polyandehit khác với loại polyvinyl chỉ ở chỗ thay thế nhóm CH_2 bằng liên kết -O- . Sự thay thế này làm giảm số liên kết của trục quay từ ba đến một, giảm tương tác của các đám mây electron của các liên kết, tương tự như chất thấp phân tử, thế năng quay của $\text{CH}_3\text{-OH}$ giảm so với etan từ 3000 cal/mol đến 1000 cal/mol. Các phân tử polyandehit có cấu trúc thẳng hay mạch nhánh đều kết tinh ở dạng xoắn 4_1 .

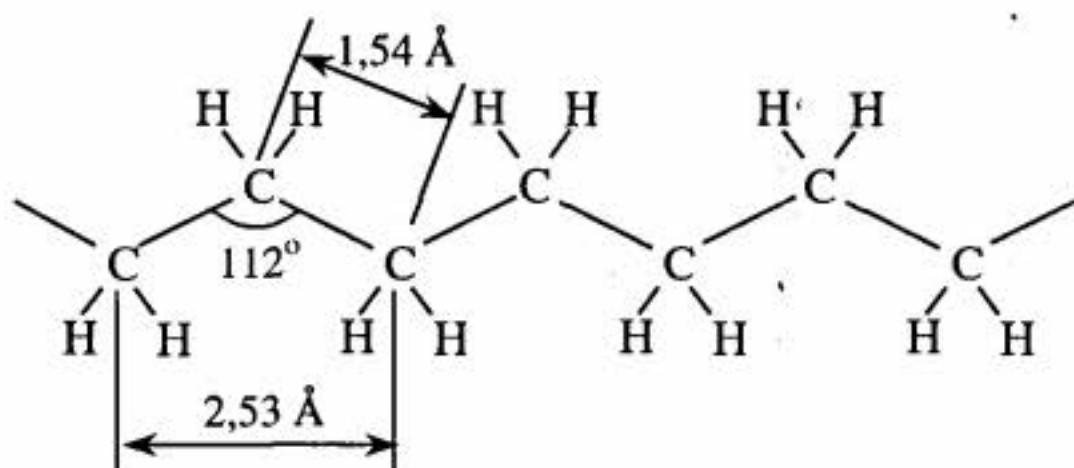
Bảng 5.6. Các thông số đặc trưng cho cấu trúc tinh thể polyme

Polyme	Cấu trúc mắt xích	Chu kỳ đồng nhất, Å	Loại xoắn	Góc hóa trị, độ	Góc quay nội, độ
Polyme có nhóm thế đối xứng					
polyetylen	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	2,53	11	110	0,0
polytetrafloetylen	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	16,8	$6,5_{1/2}$	112 – 115	16,16
polyisobutylen	$-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$	18,63	8_5	114	82,82
Polyme isotactic					
polypropylen	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	6,50	3_1	114	0,120
poly-1-buten	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$	6,50	3_1	114	0,120
polybutadien-1,2	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$	6,50	3_1	114	0,120
polystyren	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	6,65	3_1	116	0,120
poly-3-phenyl-1-propen	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-$	6,4	3_1	113	0,120
poly-4-phenyl-1-buten	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-$	6,55	3_1	115	0,120
polyvinylxyclopentan	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_9)-$	6,50	3_1	116	0,120
polyvinylmetylete	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-$	6,50	3_1	116	0,120
polyvinylfomiát	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCHO})-$	6,55	3_1		
polyisopropylacrylat	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2)-$	6,50	3_1		
polyallylsilan	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{SiH}_2)-$	6,45	3_1		
polyallylxyclohexan	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11})-$		10_3		
poly- <i>p</i> -metylstyren	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)-$	12,9	29_9		
poly-4-metyl-1-penten	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$	13,82	7_2	110	-13,110
poly- <i>m</i> -metylstyren	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)-$	21,7	11_3	114	-16,104
		57,0	29_8		
poly-3-metyl-1-buten	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$	6,84	4_1	110	-24,96
polyvinylxyclohexan	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})-$	6,5 – 6,6	4_1		-29,97
poly- α -vinylnaphtalen	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_7)-$	6,1 – 8,2	4_1	110	0,90
poly- <i>o</i> -metylstyren	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)-$	8,1	4_1	110	0,90
polyaxetandehit	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	4,8	4_1	110	-45,95
polymetylmetylacrylat	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	10,55	5_2		
Polyme syndiotactic					
poly butadien-1,2	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$	5,14	2_2	113	0,0
polyvinylclorua	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	5,15	2_2		0,0
polyvinylfomiát	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCHO})-$	5,0	2_2		0,0

Tiếp theo bảng 5.6

Polyme	Cấu trúc mắt xích	Chu kỳ đồng nhất, Å	Loại xoắn	Góc hóa trị, độ	Góc quay nội, độ
polyacrylonitrin	$-\text{CH}_2-\text{CHCN}-$	5,0	2_2		0,0
polypropylen	$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$	7,3	2_2		0,0
polymetylmetylacrylat	$-\text{CH}_2-\text{CCH}_3(\text{COOCH}_3)-$	21,1	10_4		
polyaxetandehit	$-\text{O}-\text{CHCH}_3-$	3,9			0,180
Polyme atactic					
polyflovinyli	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$	2,53	1_1		0,0
polyvinylancol	$-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$	2,52	1_1		0,0
Polyoxit					
polymetylenoxit	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	17,30	9_5		
polyetylenoxit	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	12,0			
		19,25	7_2		0,120
poly- <i>D,L</i> -propylenoxit	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$	6,92	1_1		

Trong mạng tinh thể, cấu dạng của polyme được sắp xếp trong mạng tinh thể. Chẳng hạn, polyetylen kết tinh 100% có mạng tinh thể giống parafin, có mạch *trans* ziczác, là loại cấu dạng bền nhất, tương ứng với chiều dài mạch cực đại với chu kỳ đồng nhất là 2,53 Å.



Các polyme loại polyetylen thể, như polyvinylclorua cũng có cấu dạng phẳng ziczác trong mạng tinh thể, có chu kỳ đồng nhất là 5,05 Å, tương ứng với sự phân bố đều *D, L*. Tính điều hòa của sự phân bố mạch bất đối xứng xác định khả năng kết tinh của polyme này. Tương tự, polyvinylancol với chu kỳ đồng nhất là 2,52 - 2,57 Å.

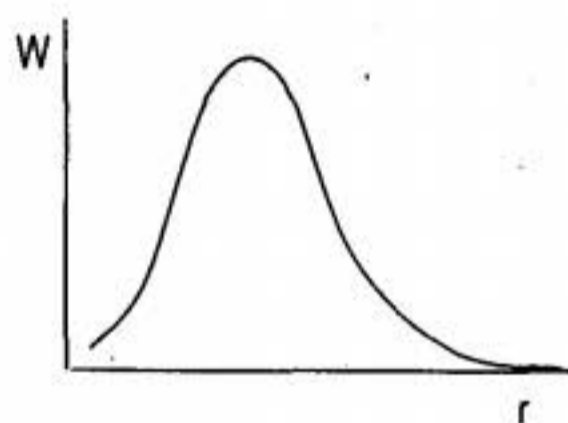
Polyeste cũng có cấu dạng tương tự, song có sự khác nhau giữa số cacbon chẵn và lẻ trong mỗi mắt xích monome, tương tự như ở chất thấp phân tử, do đó có sự khác nhau của đơn vị cấu trúc không gian. Chẳng hạn polyetylenazelainat có số cacbon lẻ có chu

kỳ đồng nhất là 31,2 Å, tương ứng với hai monome mạch *trans* phẳng, song các nhóm CO nằm trong mặt phẳng thẳng góc với trục của mạch, còn polyetylenxebaxinat có số cacbon chẵn có cấu trúc với chu kỳ đồng nhất 16,9 Å, trùng với chiều dài của monome *trans* thẳng, trong đó các nhóm CO nằm trên mặt phẳng nghiêng đối với trục mạch polyme.

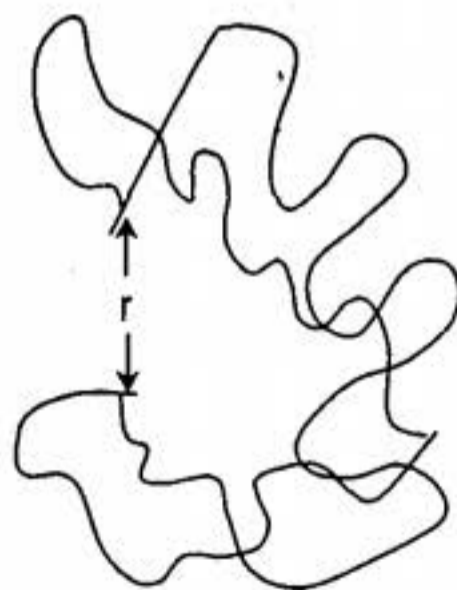
Như vậy, cấu dạng bền nhất là cấu dạng *trans*, nhưng đối với polyme có nhóm thế thì mô hình sẽ khác. Nói chung các polyme này có cấu dạng xoắn với góc quay là 120° từ dạng *trans*. Chẳng hạn, polypropylen có $\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 120^\circ$ có cấu dạng xoắn phải, polystyren, polybutylen có $\varphi_1 = 0, \varphi_2 = -120^\circ$ có cấu dạng xoắn trái, còn poly-*o*-metylstyren có $\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 90^\circ$ và poly-*p*-metylstyren có $\varphi_1 = 0, \varphi_2 = -104^\circ$ có xoắn trái và phải nhanh mạnh hơn polyme trên do ảnh hưởng tương tác của nhóm thế.

Khi nghiên cứu polyisobutylen cho thấy, mạch polyme có chu kỳ đồng nhất rất lớn 19,63 Å, lớn hơn bảy lần của mạch phẳng *trans* ($7 \times 2,53 = 17,7$ Å), nghĩa là có tám đơn vị monome trong chu kỳ, do đó polyisobutylen kết tinh không phải là cấu dạng *trans* phẳng mà là cấu dạng xoắn. Theo số liệu nghiên cứu Rơnghen, mạch polyisobutylen có cấu dạng với năm vòng trong chu kỳ và khi đó góc hoá trị của CH₂ tăng đến 126° và góc nhóm C(CH₃)₂ giảm đến 107° .

Trong dung dịch, cấu dạng của phân tử polyme cũng giống như ở mạng tinh thể, cấu dạng xác suất nhất của đơn vị monome của phân tử trong dung dịch trùng với cấu dạng trong mạng tinh thể. Chẳng hạn polyme isotactic, nếu không kể đến mạch nhánh thì trong dung dịch có cấu dạng tg^+ và tg^- , song thực tế trong dung dịch, cấu dạng của các phân tử không phải là xoắn cứng như trong tinh thể, vì trong dung dịch năng lượng cản trở sự quay của liên kết tương đối nhỏ. Tất cả các liên kết có thể quay và chuyển từ trạng thái cực tiểu năng lượng này sang cực tiểu năng lượng khác, và nếu một mắt xích có hai dạng tg^+ và tg^- thì cùng một phân tử trong dung dịch có hai dạng xoắn đó. Đó là sự luân phiên của các đoạn xoắn phải và trái liên tục thay đổi chiều dài và liên tục chuyển chỗ cho nhau do quay nhanh các liên kết. Vì thế phân tử trong dung dịch là một cuộn hỗn độn trong đó các đoạn mạch hay segmen có cấu dạng xoắn đều đặn. Có thể mô tả cấu dạng của phân tử trong dung dịch bằng tính chất cấu dạng trung bình.



Hình 5.10. Sự phân bố cấu dạng phân tử theo r



Hình 5.11. Các cấu dạng khác nhau cùng một giá trị r

Sự quay nội trong phân tử polyme không bao giờ được tự do nên số cấu dạng của polyme nhỏ hơn nhiều do polyme luôn ở trong trạng thái ngưng tụ. Trong trạng thái tinh thể, sự phân bố các nguyên tử hay nhóm nguyên tử được biết chính xác hơn thì về nguyên tắc có thể xác định được năng lượng quay, song trong dung dịch thì không thực hiện được.

Để đánh giá số lượng cấu dạng, có thể dựa vào khoảng cách giữa hai đầu mạch r .

Nếu có thể dùng mô hình phân tử polyme cách biệt thì số cấu dạng tính được theo phương trình Gauss:

$$W(r)dr = \left(\frac{3}{2\pi N \cdot b^2} \right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{3r}{2N \cdot b^2}} r^2 dr$$

với N = số mắt xích trong mạch, b = chiều dài mạch.

Nếu r càng lớn thì cấu dạng càng duỗi thẳng, r càng nhỏ thì mạch có cấu dạng càng gấp khúc.

Khi chuyển từ cấu dạng này tới cấu dạng khác có sự thay đổi năng lượng của thế năng quay, đồng thời thay đổi entropi. Một khoảng cách r có thể có nhiều cấu dạng có năng lượng khác nhau.

5.3. ĐỘ UỐN DẸO CỦA POLYME

Sự quay của mắt xích và sự chuyển chúng từ cực tiểu này sang cực tiểu khác chỉ xảy ra khi có dự trữ năng lượng cần thiết. Nếu phân tử không đủ năng lượng đó, sự quay của mắt xích không xảy ra, các mắt xích chỉ có thể chuyển động nhiệt biểu hiện ở các dao động tiệm tiến xung quanh vị trí có năng lượng cực tiểu đó. Sự dao động này gây ra độ uốn dẻo của mạch polyme. Các dao động này càng mạnh mạch phân tử càng uốn dẻo.

Độ uốn dẻo của polyme gây ra bởi sự quay nội và sự dao động quay của các mắt xích trong phân tử khối lượng lớn. Sự chuyển chỗ toàn bộ phân tử lớn không thực hiện được vì năng lượng tương tác giữa các phân tử lớn hơn năng lượng liên kết, song từng phân riêng của phân tử có thể chuyển chỗ mà không làm thay đổi vị trí của các nhóm ở xa vì chỉ cần năng lượng nhỏ, mà năng lượng này nhờ vào độ uốn dẻo của phân tử.

Sự chuyển động nhiệt trong phân tử polyme bao gồm sự dao động tiệm tiến, dao động quay và những thay đổi liên tục của sự gấp khúc mạch, xoắn hay duỗi mạch. Sự thay đổi hình dạng hay sự thay đổi cấu dạng với nhau của phân tử polyme ở đây cũng giống như sự chuyển động nhiệt hỗn độn của phân tử khí và chất thấp phân tử. Nó càng mạnh nếu nhiệt độ càng cao.

Khi quay các phân tử với nhau, do tương tác nội phân tử, nhất là tương tác bậc gần, sự thay đổi khác nhau của thế năng có thể biểu diễn như là: $U = f(\varphi)$. Nếu ở trạng

thái cân bằng nhiệt động học, vị trí của một mắt xích có thể năng U_1 và vị trí khác có thể năng U_2 thì năng lượng chuyển từ vị trí này tới vị trí khác với $\Delta U = U_2 - U_1$ đặc trưng cho độ uốn dẻo của mạch polyme, gọi là độ uốn dẻo nhiệt động học. Độ uốn dẻo này biểu hiện khả năng chuyển hoá cấu dạng của polyme.

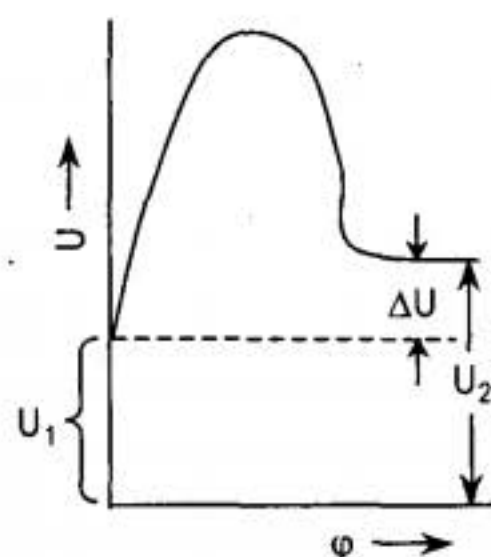
Nếu độ uốn dẻo xác định sự chuyển hoá các cấu dạng theo năng lượng hay thế năng hoạt hoá U_0 và năng lượng tương tác ngoài gọi là độ uốn dẻo động học. Giá trị U_0 càng lớn, tốc độ quay càng chậm, độ uốn dẻo càng nhỏ. Hai giá trị độ uốn dẻo này có thể không trùng nhau.

Chú ý rằng, sự chuyển cấu dạng được thực hiện không phải chớp nhoáng mà với tốc độ xác định phụ thuộc vào năng lượng hoạt hoá. Năng lượng hoạt hoá lớn, độ uốn dẻo thấp. Do đó tuy phân tử có số cấu dạng lớn, nhưng thực tế mạch phân tử vẫn ở thể cứng. Mặt khác độ uốn dẻo phụ thuộc vào bản chất và sự phân bố các phân tử bên cạnh, nên khi có tương tác bậc gần trong hệ thì cần phải tính đến khi tính độ uốn dẻo. Chẳng hạn khi thay đổi dung môi, cần phải tính đến sự thay đổi năng lượng tương tác của các cấu tử và sự thay đổi entropi của hệ, bởi vì năng lượng cấu dạng phụ thuộc vào mức độ uốn dẻo của mạch phân tử.

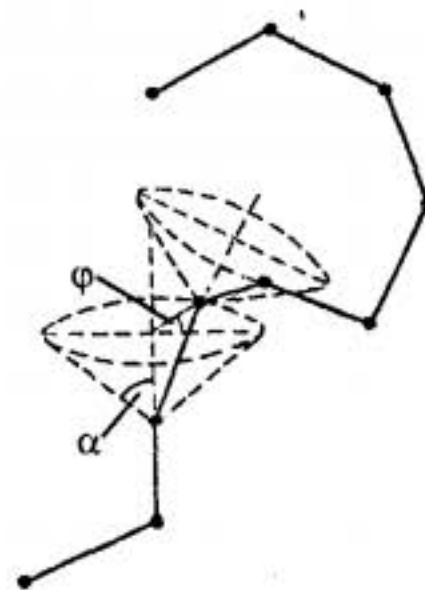
Phân tử polyme thực không có khả năng quay tự do, các mắt xích chỉ có khả năng dao động quay đối với mắt xích bên cạnh, song nếu các mắt xích này ở xa nhau, không chịu ảnh hưởng lẫn nhau thì mắt xích đó có thể quay tự do. Thực tế nếu sự quay xung quanh một góc hoá trị là 36° , thì nguyên tử thứ ba quay 72° đối với nguyên tử thứ nhất và đến sự quay của nguyên tử thứ 11 đã trở lại vị trí của nguyên tử thứ nhất. Như vậy do nhiều lần quay liên tiếp, nguyên tử thứ 11 đã quay tự do đối với nguyên tử thứ nhất. Chiều dài đoạn mạch xuất hiện sự quay tự do gọi là segmen (hay đoạn mạch).

Segmen càng dài nếu độ uốn dẻo của mạch càng nhỏ và biên độ dao động quay càng nhỏ. Segmen của cao su đàn hồi cao gồm 15 - 20 mắt xích, polyvinylclorua gồm 100 mắt xích, còn mạch cứng như xenlulozơ vài trăm mắt xích trong segmen.

Như vậy, một cấu dạng gồm N mắt xích với chiều dài b như trong phương trình Gauss thì có thể phân chia mạch thành Z segmen có sự quay tự do với chiều dài l , mà mỗi segmen không phụ thuộc vào các mắt xích bên cạnh. Xác suất nhiệt động học của mạch



Hình 5.12. Sự phụ thuộc U_0 vào ϕ

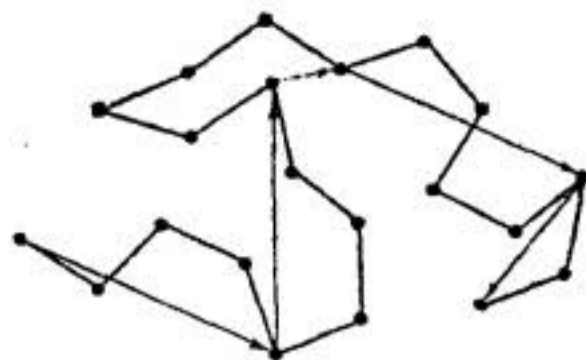


Hình 5.13. Cấu dạng của mạch theo góc hoá trị cố định

trong phương trình Gauss được thay thế bằng segmen với N và b thay cho Z và l (cũng như đường cong phụ thuộc vào r). Trong đó trạng thái xác suất nhất ứng với cực đại đường cong với:

$$|r|^2 = Z.l^2$$

Khoảng cách trung bình giữa các đầu mạch đặc trưng bằng giá trị $|r|^2$ gọi là khoảng cách bình phương trung bình, đặc trưng cho mức độ gấp khúc của mạch. Mạch càng gấp khúc khi giá trị $|r|^2$ càng nhỏ. Từ mối tương quan giữa r và l , cho thấy chiều dài của segmen cũng đặc trưng cho mức độ gấp khúc của mạch polyme, nghĩa là mức độ uốn dẻo của mạch polyme. Chiều dài segmen càng lớn, độ uốn dẻo càng thấp. Đối với mạch có sự quay tự do thì segmen bằng mắt xích monome.



Hình 5.14. Sự phân bố các segmen của mạch

Những nhân tố ảnh hưởng đến độ uốn dẻo của mạch polyme:

1- Độ uốn dẻo phụ thuộc trước hết vào hàng rào thế năng, quay của các mắt xích, song thế năng phụ thuộc vào tương tác nội và giữa các phân tử, mà để đơn giản thường bỏ qua tương tác giữa các phân tử.

Đối với loại polyme mạch cacbon, tương tác nội phân tử không lớn, năng lượng chuyển hoá cấu dạng không lớn, giá trị ΔU và U_0 không lớn, nên mạch có độ uốn dẻo cao, như polyetylen, polypropylen...

Nếu polyme bên cạnh nối đơn có nối đôi thì thế năng quay rất thấp, như polyisopren, polybutadien, có độ uốn dẻo rất cao.

Nếu đưa vào mạch những nhóm thế có tính phân cực có khả năng làm tăng tương tác nội và giữa các phân tử, nếu các nhóm thế phân bố gần nhau có tương tác mạnh thì mạch rất cứng như polyacrylonitrin, polyvinylclorua, polyvinylancol..., còn nếu phân bố thưa thớt, không xuất hiện được tương tác thì độ uốn dẻo nhiệt động học và động học rất cao, như polycloropren, cao su butadien-acrylonitrin..., nếu sự phân bố các nhóm thế phân cực trong không gian mà trường điện của chúng bù trừ cho nhau, phân tử trở thành không phân cực thì độ uốn dẻo vẫn cao. Chẳng hạn, polytetrafloetylen, polyvinylidenclorua, mạch có sự phân bố đối xứng các liên kết C-F, C-Cl nên vẫn uốn dẻo.

Hàng rào thế năng quay của các liên kết C-O, C-N, Si-O... không lớn cho nên mạch của các polyeste, polyamit, cao su silicon, polyepoxy, polyuretan có mạch uốn dẻo, song thường bị hạn chế bởi sự tạo thành các liên kết hydro hoặc tương tác bền khác, thì độ uốn dẻo giảm. Chẳng hạn polyamit kém uốn dẻo hơn polyetylen.

2- Kích thước cũng như khối lượng của nhóm thế đều làm khó khăn cho sự quay