

第四节 高分子链的构象

二、高分子链的柔性

1、柔性（柔顺性, flexibility）

柔顺性：高分链能够改变其构象的性质，或高分链中单键内旋转的能力。这是高聚物许多性能不同于低分子物质的主要原因。

内旋转的单键数目越多，内旋转受阻越小：
构象越多，柔顺性越好。

3. 影响高分子链柔性的因素

静态柔性和动态柔性有时一致，有时不一致

动态柔性用于高分子链在外力作用下的柔性表现，而高分子的链结构对其柔性的影响是对静态柔性而言

由于分子内旋转是导致分子链柔顺性的根本原因，而高分子链的内旋转又受其分子结构的制约，因而分子链的柔顺性与其分子结构密切相关

(1) 主链结构：决定性因素，影响最为显著

(A) 主链全部是由单键组成的

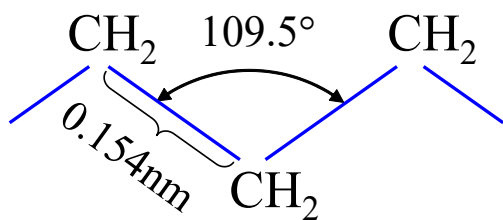
由于每个单键都能旋转

一般说来，键长越长，键角越大，越易内旋转，柔顺性越好

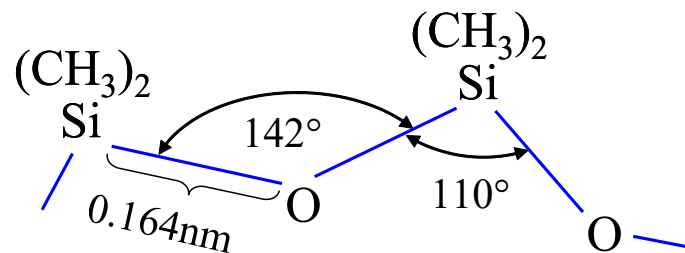


柔性顺序：聚硅氧烷 > 聚氨酯 > 聚甲醛 > 聚乙烯

这是因为O上没有其它的原子和基团， $\text{Si}-\text{O}$ 键的键长比 $\text{C}-\text{O}$ 键要大，而且 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角比 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键角也要大。

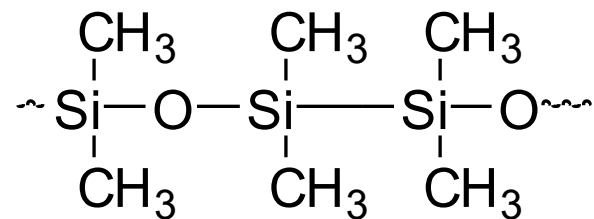


聚乙烯



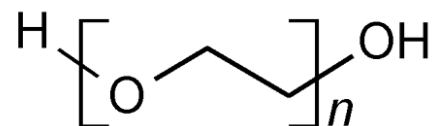
聚二甲基硅氧烷

聚二甲基硅氧烷主链为Si-O键，柔顺性非常好，其制品要么为液体，用作耐高温导热油，要么经交联(硫化)后，成为性能优异的橡胶



C-O含量越多，柔顺性越好

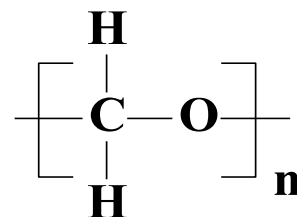
脂肪族的聚酯、聚醚常温下为液体或蜡状固体，不能单独做材料应用



PEO常用于合成各种表面活性剂、生产聚氨酯的原料或增塑剂

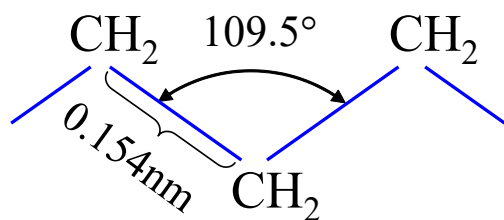
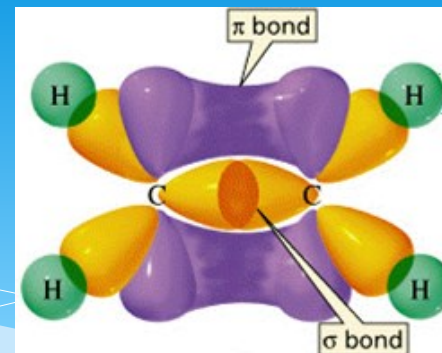
例外：聚甲醛(POM)

很柔顺，但由于链的对称性，可以结晶，成为工程塑料。

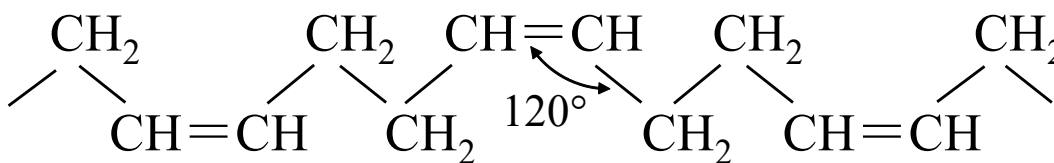


(B) 主链中含有双键

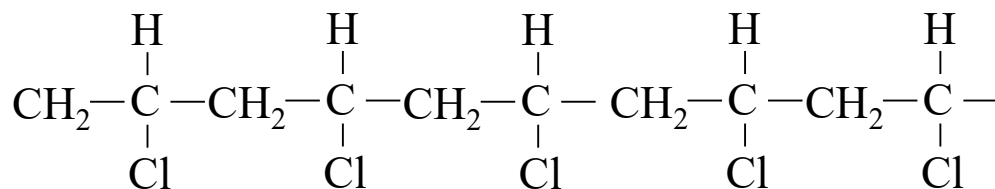
孤立双键 π 电子云不具有轴对称性，不能内旋转，但键角张大、取代基减少，使邻近双键的单键内旋转变得容易，增加柔性



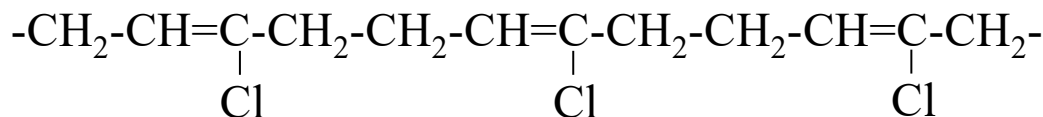
聚乙烯



聚丁二烯

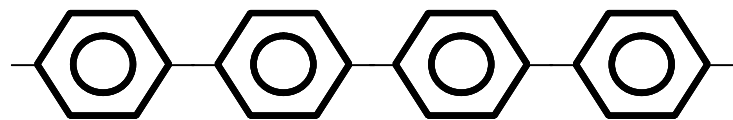
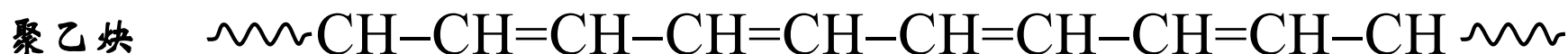
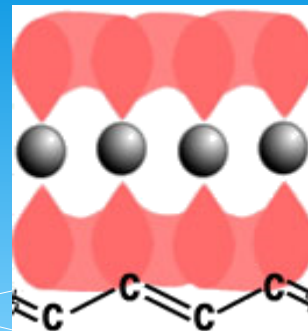


聚氯乙烯，柔性差

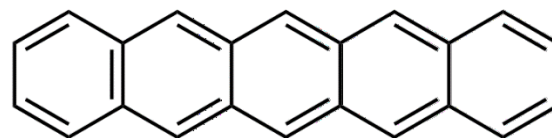


聚氯丁二烯，柔性高

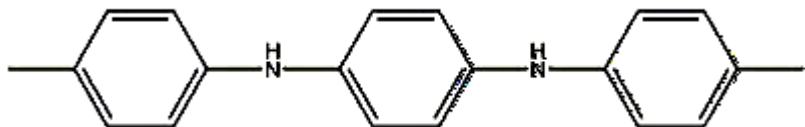
共轭双键不能内旋转，像**聚苯撑**、**聚乙炔**、**聚苯**、**聚苯胺**，是典型的结构性导电聚合物，以及某些杂环高分子都是刚性分子，难于加工成型。



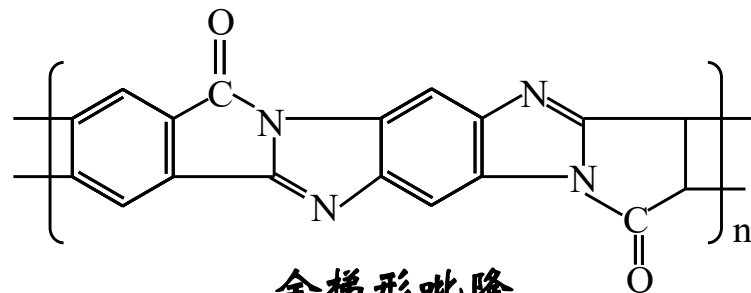
聚苯撑



聚苯



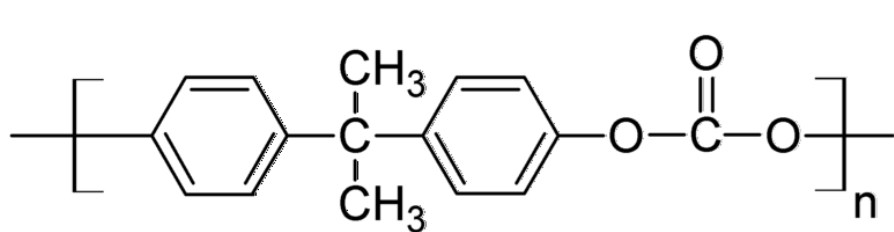
聚苯胺



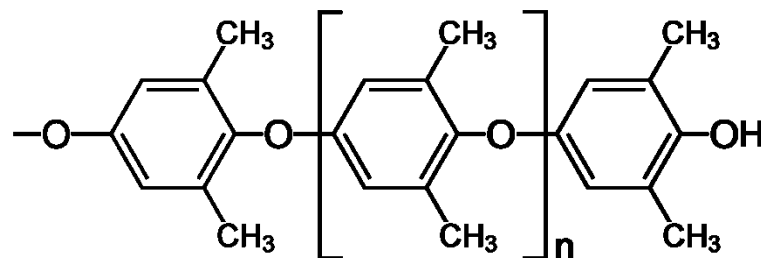
全梯形吡隆

主链中含有芳杂环结构

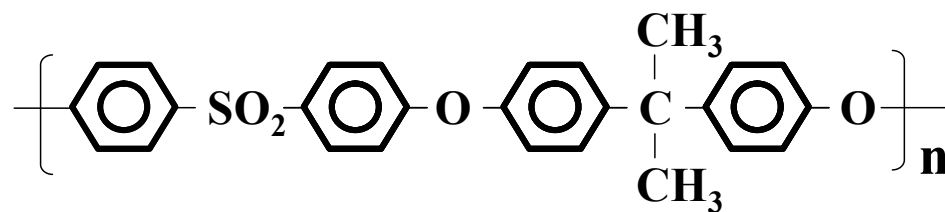
芳杂环的**体积**、**共轭**效应，不能内旋转，链柔顺性比较差



聚碳酸酯

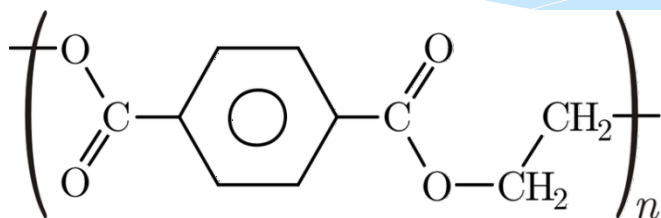


聚苯醚



聚砜

英国帝国化学公司的科学家用对苯二甲酸代替脂肪族二元酸，成功合成出了聚对苯二甲酸乙二酯，成为广泛应用的聚酯纤维涤纶，还可用作工程塑料



杜邦公司科学家Kevlar在脂肪族尼龙的基础上，合成出主链含苯环的聚对苯二甲酰对苯二胺芳香族尼龙，并通过液晶纺丝技术，开发成功了高强有机纤维，用于防弹衣等的制造



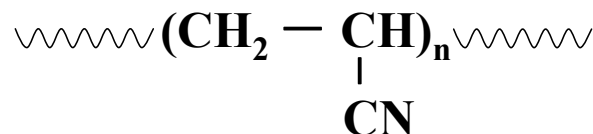
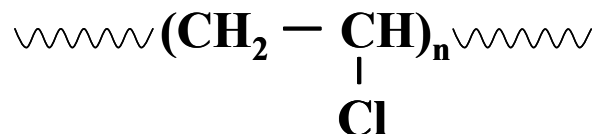
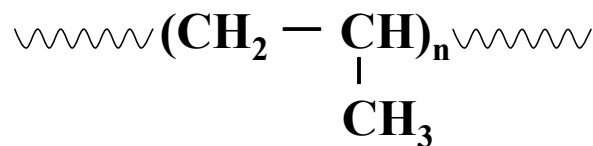
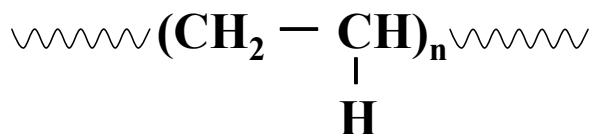
(2) 取代基的影响

(A) 取代基的极性

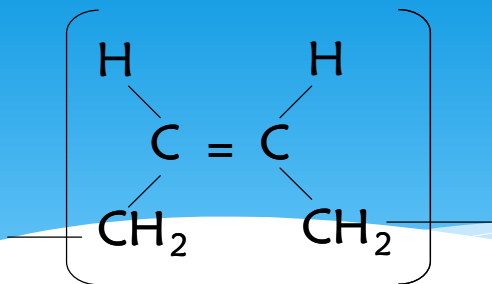
* 取代基的极性愈强，链的柔顺性愈差

极性顺序： $-\text{CN} > -\text{Cl} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

柔性顺序： $\text{PAN} < \text{PVC} < \text{PP} < \text{PE}$

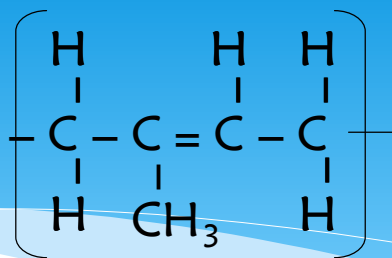


极性基团的分布密度越高，非键合原子间呈现斥力，
内旋转愈困难，柔性愈小



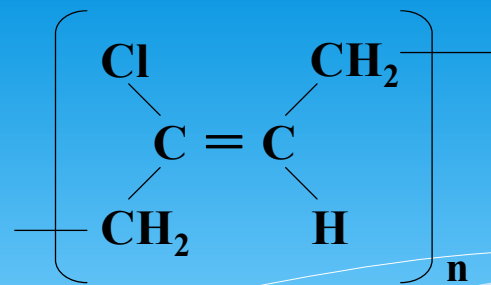
顺丁橡胶

双键容易被臭氧破坏导致裂解，双键旁的α次甲基上的氢容易被氧化，导致降解或交联，不耐高温，容易老化。



异戊橡胶

取代基是供电子的甲基，耐高温老化性能较差



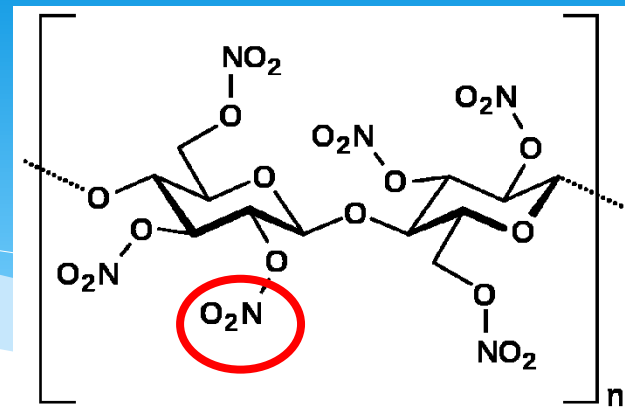
氯丁橡胶

氯原子取代基，对主链双键和α氢具有保护作用，是双烯类橡胶中耐热性最好的

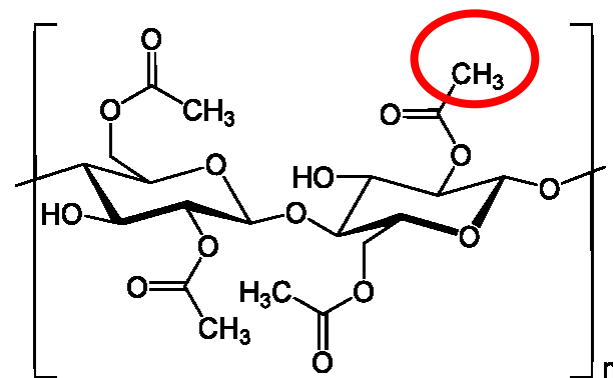


随着取代基极性增加，刚性增加，氯丁橡胶刚性较大，硬度大，不能用作轮胎材料

硝酸纤维素：最早出现的半合成塑料，脆性大，曾被用作纤维材料，但是失败了



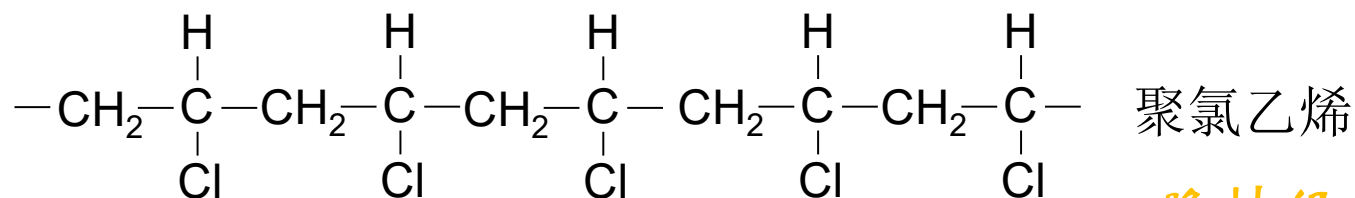
醋酸酯基的极性较硝酸酯基小，刚性减小，刚柔适中，可以作为纤维材料使用



极性基团在分子链上是对称取代：内旋转变得容易，柔性较好

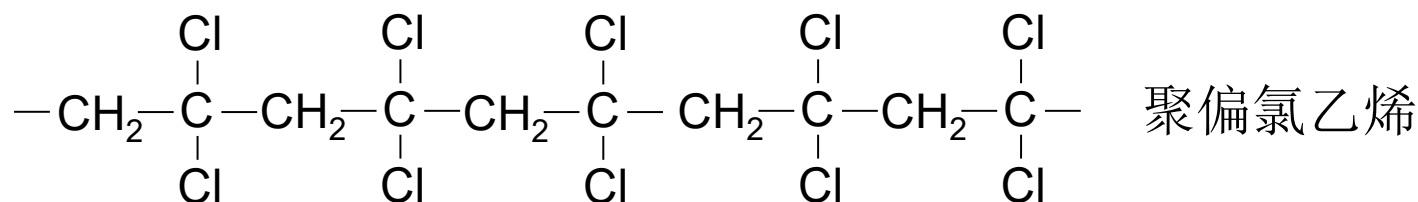
1. 取代基极性互相抵消

2. 主链间的距离增大



聚氯乙烯

脆性很大的塑料

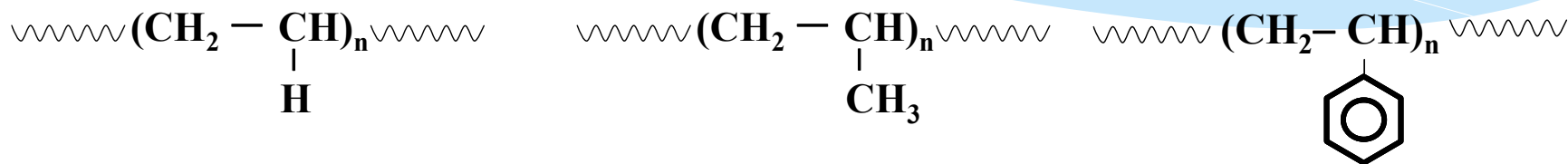


聚偏氯乙烯

食品等包装用软塑料材料

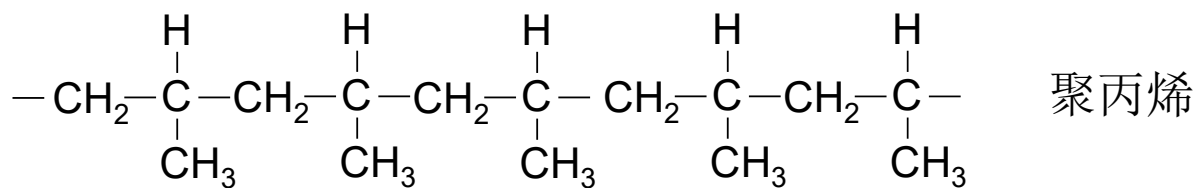
(B) 侧基的体积

非极性取代基的体积愈大，空间位阻效应愈大，链的内旋转愈不利，链的刚性增加。

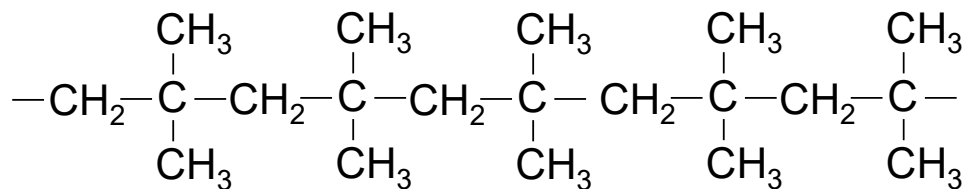


非极性对称取代，增大主链间距，降低相互作用，柔性增加。

如聚异丁烯的柔顺性比聚乙烯还要好。

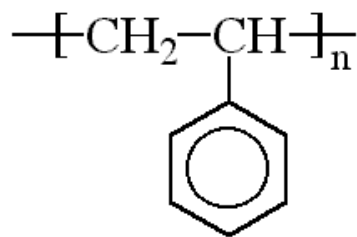


聚丙烯



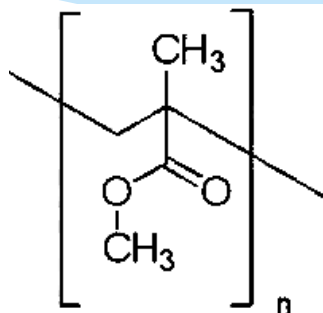
聚异丁烯

乳胶漆两大体系 { 苯丙乳液——苯乙烯+丙烯酸丁酯
纯丙乳液——甲基丙烯酸甲酯+丙烯酸丁酯



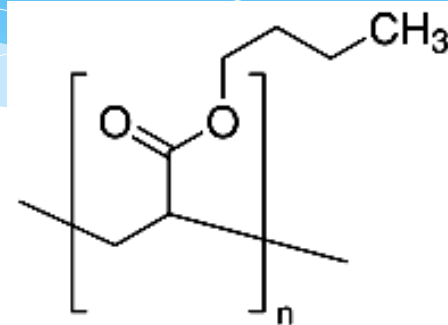
苯乙烯

非极性的苯环侧基，刚性大



甲基丙烯酸甲酯

有不对称取代的甲基和酯基，刚性大



丙烯酸丁酯

酯基是柔性取代基，随链长增加，柔性增加

“硬”单体

“软”单体

控制软硬单体比例控制柔性大小，得到不同用途的乳液

(3) 分子量的影响

对于线形分子，分子量越大，链越长，可以内旋转的单键数目越多，柔性增大；

当分子量增大到一定数值，也就是说，当分子量的构象数服从统计规律时，分子量对柔顺性的影响就可以忽略不计了

(4) 支链和交联

长支链—阻碍链的内旋转起主导作用时，柔顺性下降

短支链—阻碍分子链之间的接近，有助于各分子链的内旋转，使柔性增加

对于交联结构，如果交联程度很小，对链的柔顺性影响不大，当交联程度大到一定程度时，则大大影响链的柔顺性。

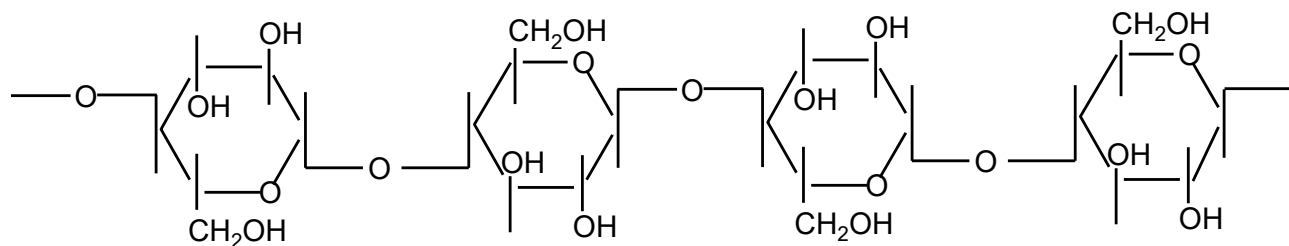
(5) 分子间作用力

分子间作用力愈小，链的柔顺性愈大，因此通常非极性链比极性链柔顺性大。

如果分子内(和分子间)存在氢键，则分子链的柔顺性大大减弱。如聚己二酸己二酯要比聚己二酸己二胺柔顺得多。

纤维素可生成分子内和分子间氢键，蛋白质分子采取螺旋构象，螺旋之间以氢键相连，所以它们的刚性强。

纤维素



加入低分子增塑剂，降低了分子间作用力，会使分子链的柔顺性增大。

(6) 分子链的规整性(regularity)

分子结构越规整，结晶能力越强，一旦**结晶**，分子链的运动受到晶格力的限制，链的柔顺性就表现不出来，高聚物呈现刚性。**晶态聚乙烯**

(7) 外界条件

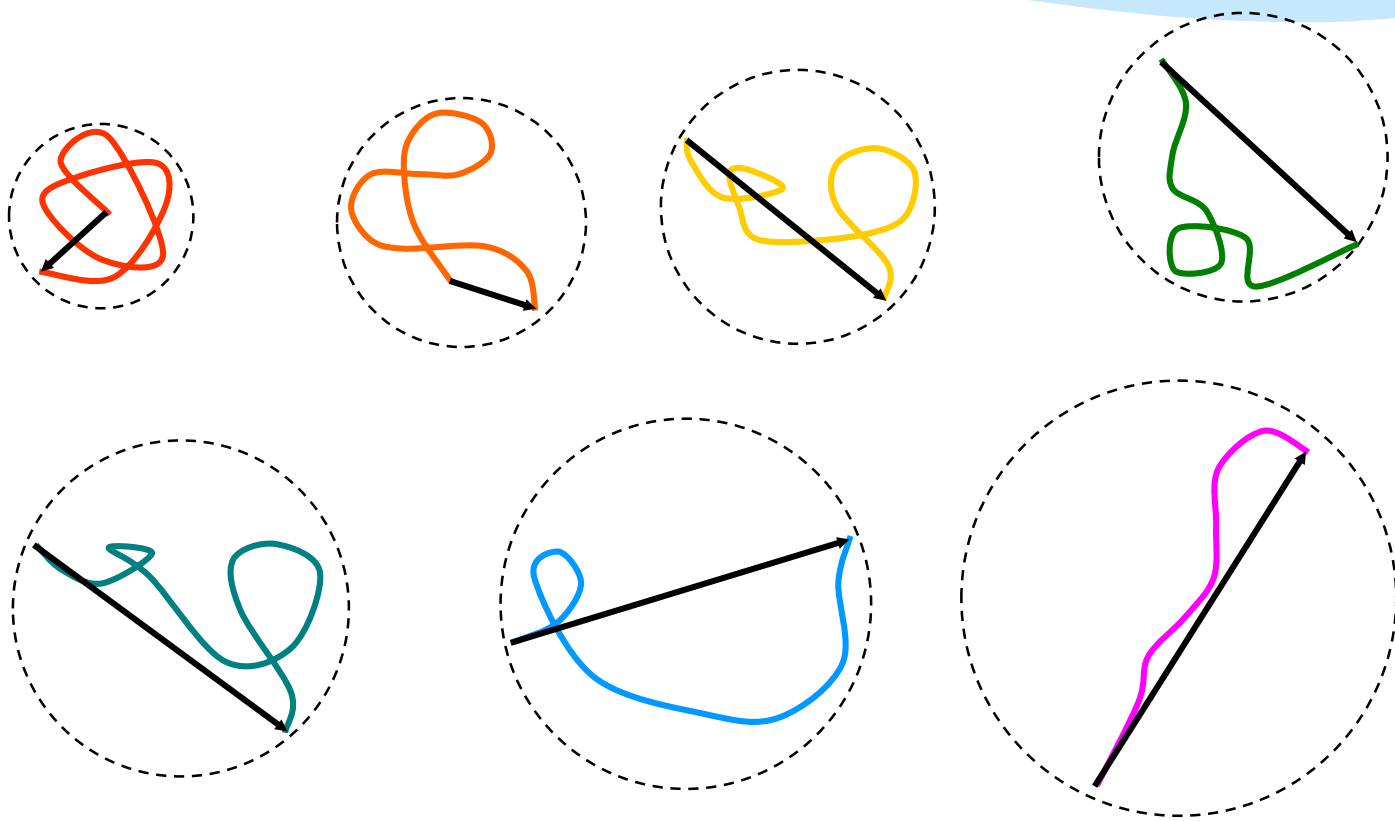
温度升高，分子热运动能量增加，内旋转容易，柔顺性增加

外力作用速度（频率）缓慢时，柔性容易显示，而外力作用速度很高时，高分子链来不及内旋转，分子链显得僵硬。

溶剂与高分子链的相互作用也会改变链的旋转难易，因而使高分子表现出不同的柔顺性。

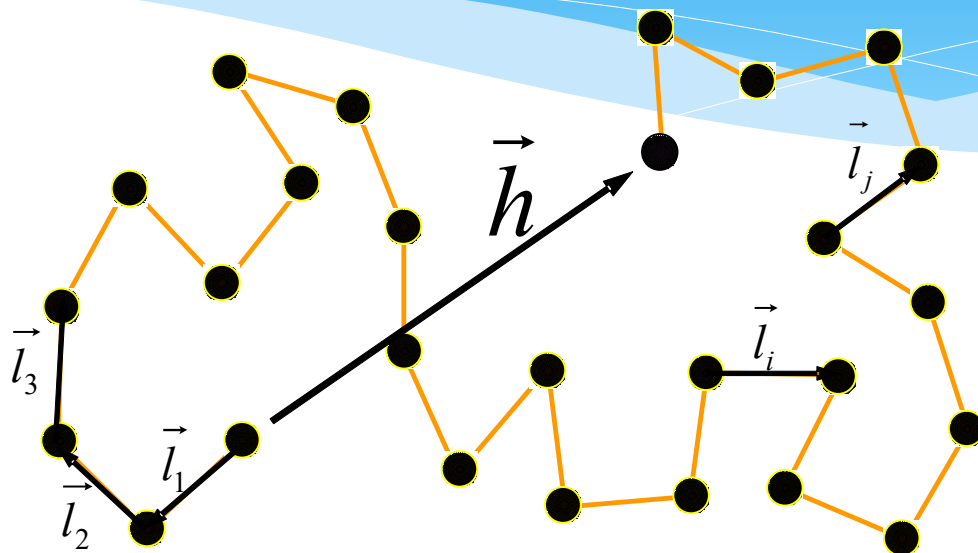
三、高分子链的构象统计

由于高分子链的内旋转情况复杂，不能像小分子一样用位能的数据来表示柔顺性



1. 基本概念

(1) 末端距(end-to-end distance)



线形高分子的一端到另一端的距离，用 \vec{h} 表示，是矢量。可表征分子的柔性。高分子链愈柔顺、卷曲愈厉害， \vec{h} 愈小。由于构象随时在改变，所以末端距也在变化，由于方向任意，统计平均值趋于0。

(2) 均方末端距(mean-square end-to-end distance)

末端距的平方的平均值，是标量，表示为 $\overline{h^2}$

平均有双重含义：

一是对同一分子的所有构象平均

二是对所有的分子平均

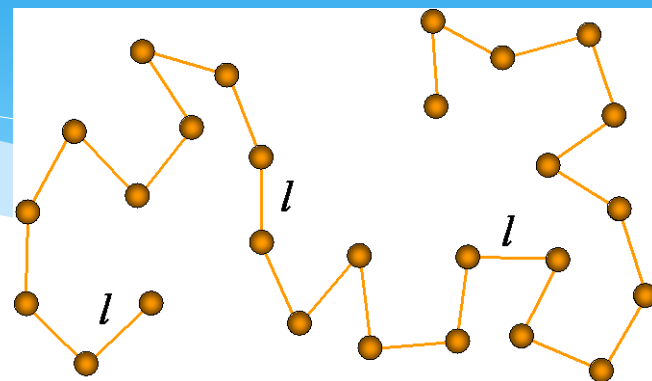
(3) 根均方末端距

(root mean-square end-to-end distance)

均方末端距的平方根： $\sqrt{\overline{h^2}}$

(4) 自由结合链/自由连接链(freely jointed chain)

高分子是由 n 个不占体积的长 l 的单键自由连接而成，主链内旋转时没有键角的限制和位垒障碍，每个键在任何方向上取向的几率相等



自由结合链是一种假想链，理想链，只用于理论计算，不对应任何真实高分子链。

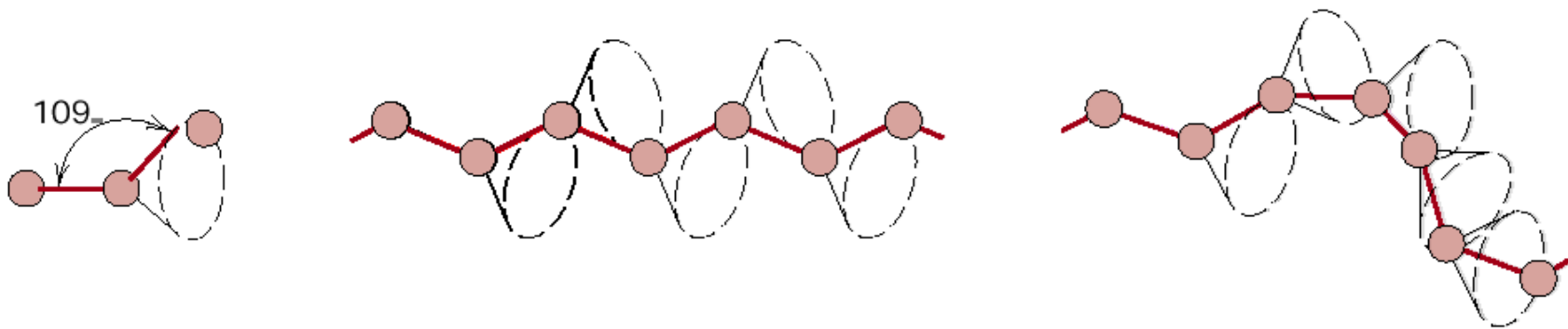
(5) 自由旋转链(freely rotating chain)

分子链中每一个键都可以在键角所允许的范围内自由转动，不考虑空间位阻对转动的影响。即只有键角限制，没有空间位阻障碍。

(6) 链段(segment)

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。**

把高分子链想象为一根摆动的绳子，由许多可动的段落连接而成。由前面分析可推想，当 i 足够大时，第 $i+1$ 个键上的原子在空间可取的位置已与第1个键完全无关。



长链可看作是由许多链段组成，每个链段包括 i 个键。

链段之间可看成是自由连接的，它们有相对的运动独立性，不受键角限制。

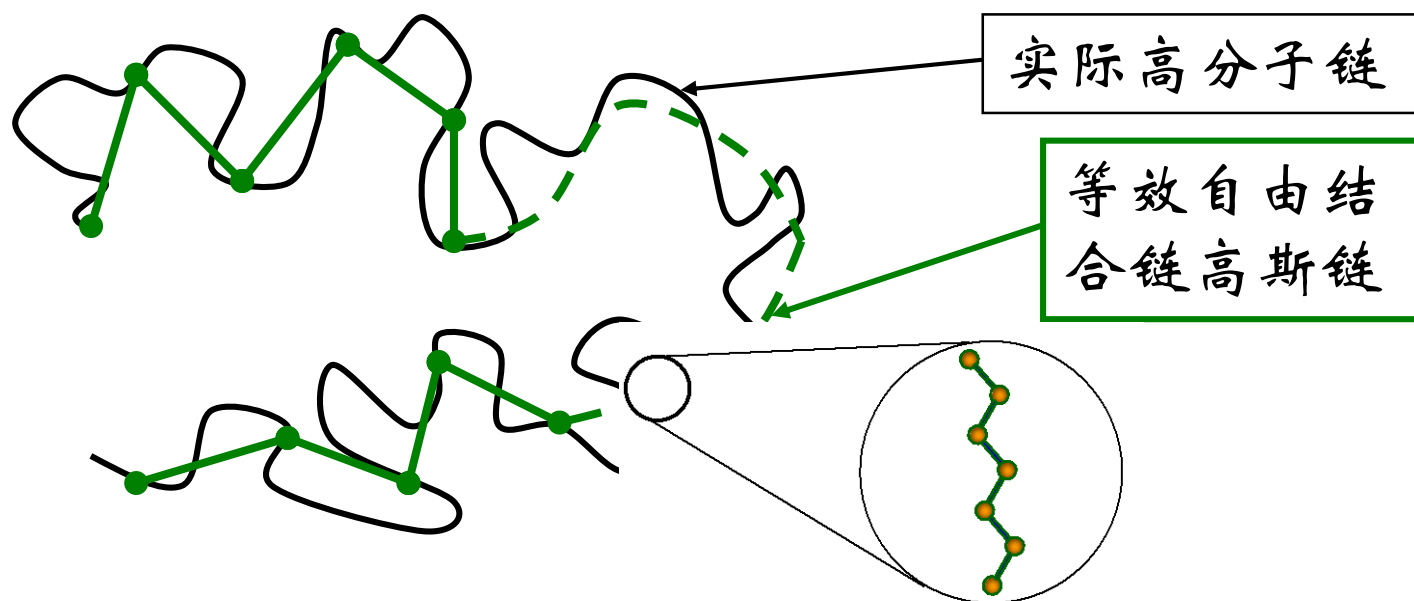
链段的定义

高分子链上由若干链节组成的一段链，是主链中可以任意取向的最小单元或高分子链上能够独立运动的最小单位。

高分子链上单键数目越多，内旋转越自由，则高分子链的形态（构象）越多，链段数也越多，链段长度越小，链的柔顺性越好。

(7) 等效自由结合链

实际高分子链不是自由结合链，但看成是有 n_e 个长度为 l_e 的等效链段组成，令链段与链段间自由结合，并且无规取向，这种链称为等效自由结合链，统计单元是链段。



拉直后自由连接，伸直链长不变

(8) 高斯链

末端距的分布符合高斯分布函数的高分子链

等效自由结合链、自由结合链都是高斯链。

自由结合链是不存在的，但高斯链是确确实实存在的，它体现了大量柔性高分子的共性。

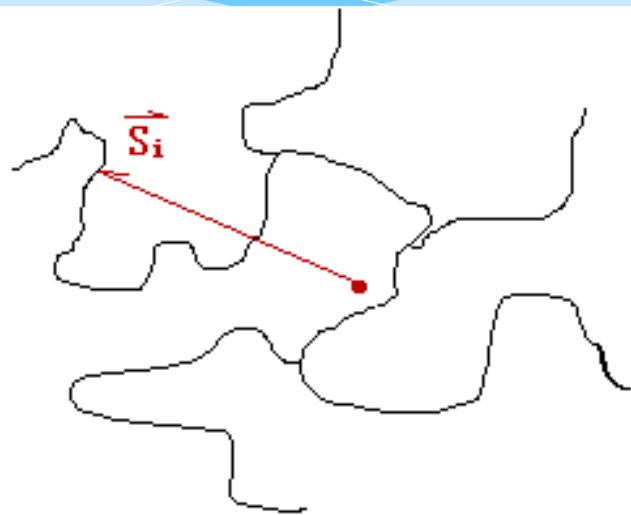
当高斯链中的链段长度相当于一个键长时，高分子链上每个键都能完全自由旋转，此链将极柔顺，为真正的自由结合链，是高斯链中的一个特例。

如果高分子链上所有键都不能内旋转，链段长度等于整个分子链的伸直长度，则这种高分子链极端刚硬。通常，高分子链段长度介于两极端情况之间。

(9) 均方旋转/回转半径 (mean-square radius of gyration)

对于支化聚合物大分子来讲，一个分子有若干个端基。这样均方末端距的意义就不明确了，所以引入新的表征方式

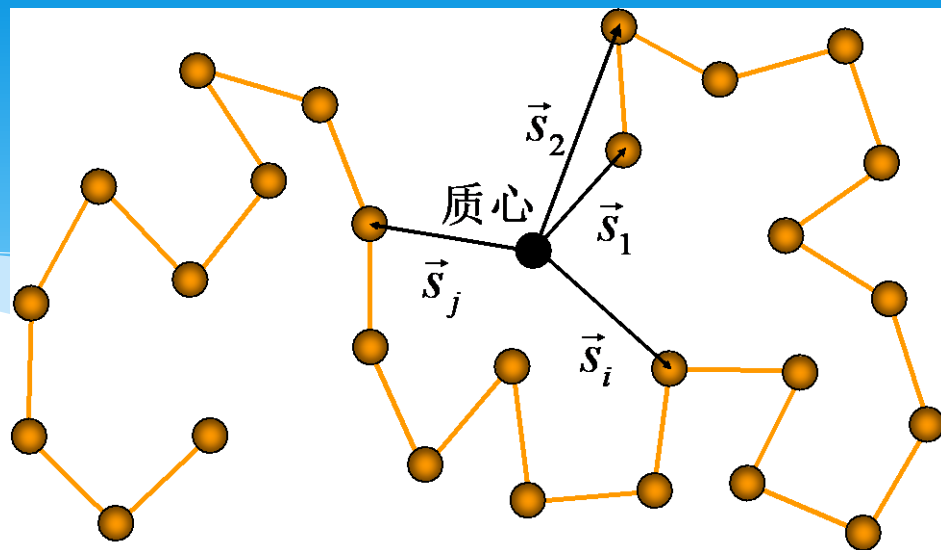
从高分子链的质量中心（**重心**）
到各链段质量中心的距离为**旋转半径**，是向量。



旋转半径的平方值的平均为**均方回转半径**，是标量，越小越柔顺

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

均方回转半径的概念适用于高斯链



- 均方回转半径直观，可实验测定，数学处理繁琐
- 均方末端距不直观，不可实验测定，数学处理简易
- 对于自由结合链、自由旋转链和等效自由结合链，其在 θ 条件下测得的均方末端距与均方回转半径之间的关系是：

$$\overline{h_0^2} = 6\overline{S_0^2}$$

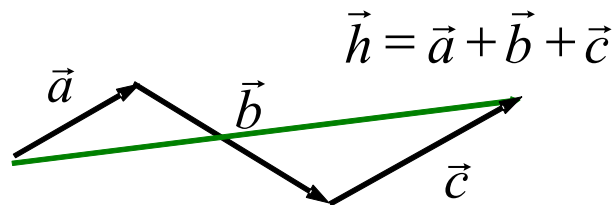
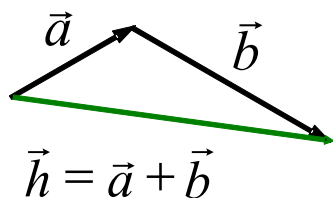
2. 均方末端距的计算

(1) 均方末端距的几何计算

通过向量运算，从自由结合链模型入手

A. 自由结合链模型（或称无规线团模型）

键长固定、键角不固定、内旋转自由，末端距是各键长
矢量矩的和



$$\vec{h} = \sum_{i=1} \vec{l}_i$$

$$h^2 = \vec{h} \cdot \vec{h} = \left(\sum_{i=1} \vec{l}_i \right)^2$$

均方末端距

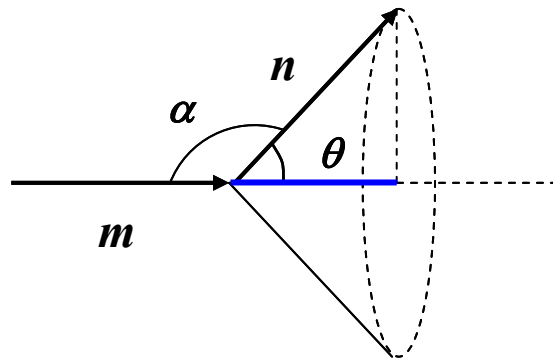
$$\begin{aligned}\overline{h^2} &= \overline{\left(\sum_{i=1}^n \vec{l}_i \right)^2} = \overline{(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \cdots \cdots \cdots \vec{l}_n)^2} \\ &= \overline{\vec{l}_1^2 + \vec{l}_2^2 + \vec{l}_3^2 + \cdots \cdots \cdots \vec{l}_n^2 + 2\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 + 2\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_3 + \cdots \cdots \cdots 2\vec{l}_{n-1} \cdot \vec{l}_n}\end{aligned}$$

因为 $\vec{l}_i^2 = l_i^2 = l^2$

$$\vec{l}_m \cdot \vec{l}_n = l_m \cdot l_n \cos \theta(m, n) = l^2 \cos \theta(m, n)$$

表示 n 键在 m 键方向上的投影

θ 为两个键的夹角 (是键角 α 的补角)



因此 $\overline{h^2} = nl^2 + 2l^2 \overline{\sum \cos \theta(m, n)}$

由于假设分子链是自由连接的，各个键在各方向出现的几率相等，所以，各键的总平均投影值为零。

$$\sum_{m \neq n} \vec{l}_m \cdot \vec{l}_n = l^2 \sum_{m \neq n} \overline{\cos \theta(m, n)} = 0$$

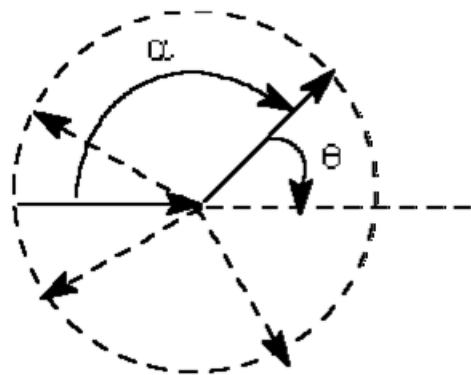
于是得：

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

这就是自由结合链 (*freely jointed chain*) 的均方末端距，
< 完全伸直链的尺寸 $(nl)^2$

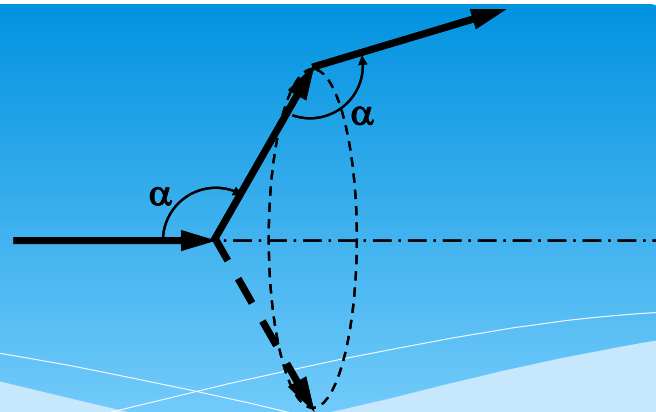
根均方末端距

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{n} \cdot l$$



B. 自由旋转链

键长固定、键角固定、内旋转自由，
共价键有方向



$$\overline{h^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^n \vec{l}_i \right)^2} = \overline{(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \cdots \cdots \vec{l}_n)^2}$$

$$= nl^2 + 2 \left(\begin{aligned} &\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_3 + \cdots + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n \\ &+ \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_3 + \cdots + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n \\ &+ \cdots \\ &+ \vec{l}_{n-1} \cdot \vec{l}_n \end{aligned} \right)$$

考虑键角限制

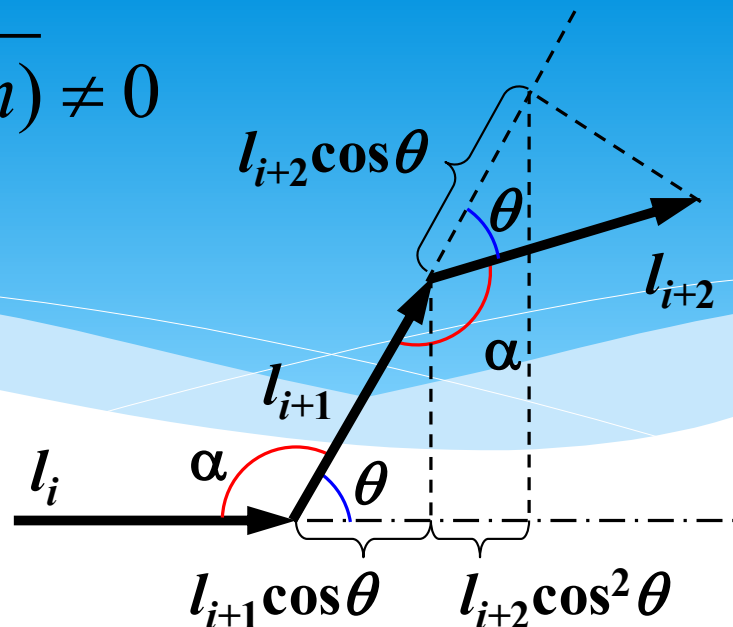
$$l^2 \sum_{m \neq n} \overline{\cos \theta(m, n)} \neq 0$$

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i \pm 1} = l \cdot l \cos \theta = l^2 \cos \theta$$

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i \pm 2} = l^2 \cos^2 \theta$$

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i \pm m} = l^2 \cos^m \theta$$

$$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i \pm j} = l^2 \cos^{|i-j|} \theta$$



$$\begin{aligned} \Rightarrow \overline{h_{f,r}^2} = l^2 \left\{ n + 2 \left[\left(\cos \theta + \cos^2 \theta + \cos^3 \theta + \dots \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\cos \theta + \cos^2 \theta + \dots \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\cos \theta + \dots \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \dots \right. \right. \\ \left. \left. + \cos \theta \right] \right\} \end{aligned}$$

利用 $x + x^2 + x^3 + \dots + \frac{x(1-x^n)}{1-x}$ $0 \leq x \leq 1$

整理化简:

$$\begin{aligned}
 \overline{h_{f,r}^2} &= l^2 \left\{ n + 2 \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta} \left[(n-1) - (\cos \theta + \cos^2 \theta + \cos^3 \theta + \dots + \cos^{n-1} \theta) \right] \right\} \\
 &= l^2 \left\{ n + 2 \left[\frac{(n-1) \cos \theta (1 - \cos \theta) - \cos^2 \theta (1 - \cos^{n-1} \theta)}{(1 - \cos \theta)^2} \right] \right\} \\
 &= l^2 \left\{ n + 2 \left[\frac{n \cos \theta - \cos \theta - n \cos^2 \theta - \cos^2 \theta + \cos^2 \theta - \cos \theta \cos^n \theta}{(1 - \cos \theta)^2} \right] \right\} \\
 &= l^2 \left\{ n + 2 \left[\frac{n \cos \theta (1 - \cos \theta) - \cos \theta (1 - \cos^n \theta)}{(1 - \cos \theta)^2} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\overline{h_{f,r}^2} = l^2 \left[\frac{n(1 + \cos \theta)}{1 - \cos \theta} - \frac{2 \cos \theta (1 - \cos^n \theta)}{(1 - \cos \theta)^2} \right]$$

当 n 很大时，第二项可忽略，可得自由旋转链的均方末端距

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

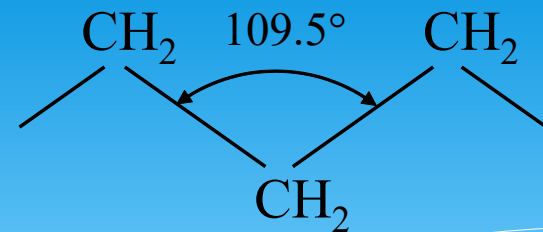
注意！此式中 θ 为键角 α 的补角，教材上 θ 是键角

若 θ 是键角
(教材)

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

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

PE键角 $109^{\circ}28'$, $\cos\theta = -1/3$,



自由结合链的均方末端距 $\overline{h_{f,j}^2} = nl^2$

自由旋转链的均方末端距 $\overline{h_{f,r}^2} = 2nl^2$

由于键角的限制，自由旋转链的刚性增大，均方末端距比自由结合链大一倍。可见，高分子链的均方末端距不仅与 n 和 l 有关，而且对键角也有很大的依赖性

θ 状态下实测： $\overline{h_0^2} = 6.76nl^2$

理论值 < 实际值 $\overline{h_{f,j}^2} < \overline{h_{f,r}^2} < \overline{h_0^2}$

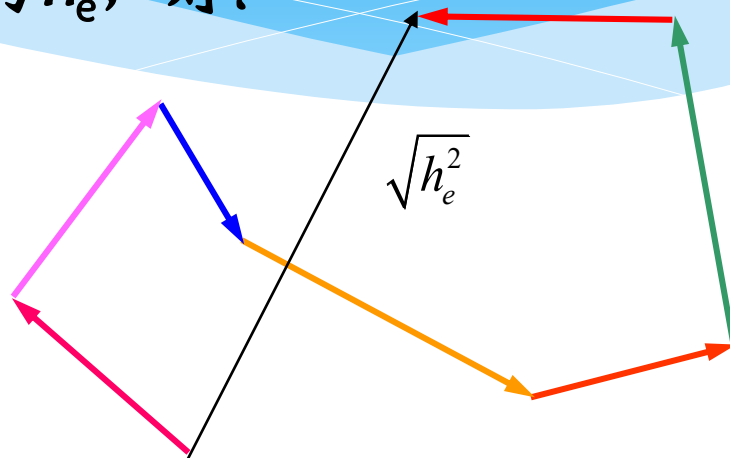
原因：内旋受阻，分链段运动

C. 等效自由结合链 (高斯链)

运动单元由链节变为链段，且链段间不受键角限制

设：等效链长为 l_e ；等效链段数为 n_e ，则：

$$\overline{h_e^2} = n_e l_e^2$$



等效含义：

等效前后的伸直链长 L_{\max} 相等，均方末端距也相等

伸直链长 L_{\max} ：就是分子链伸直时的长度。也就是假定维持各个键的键长和键角不变，把主链拉直到最大限度时的长度

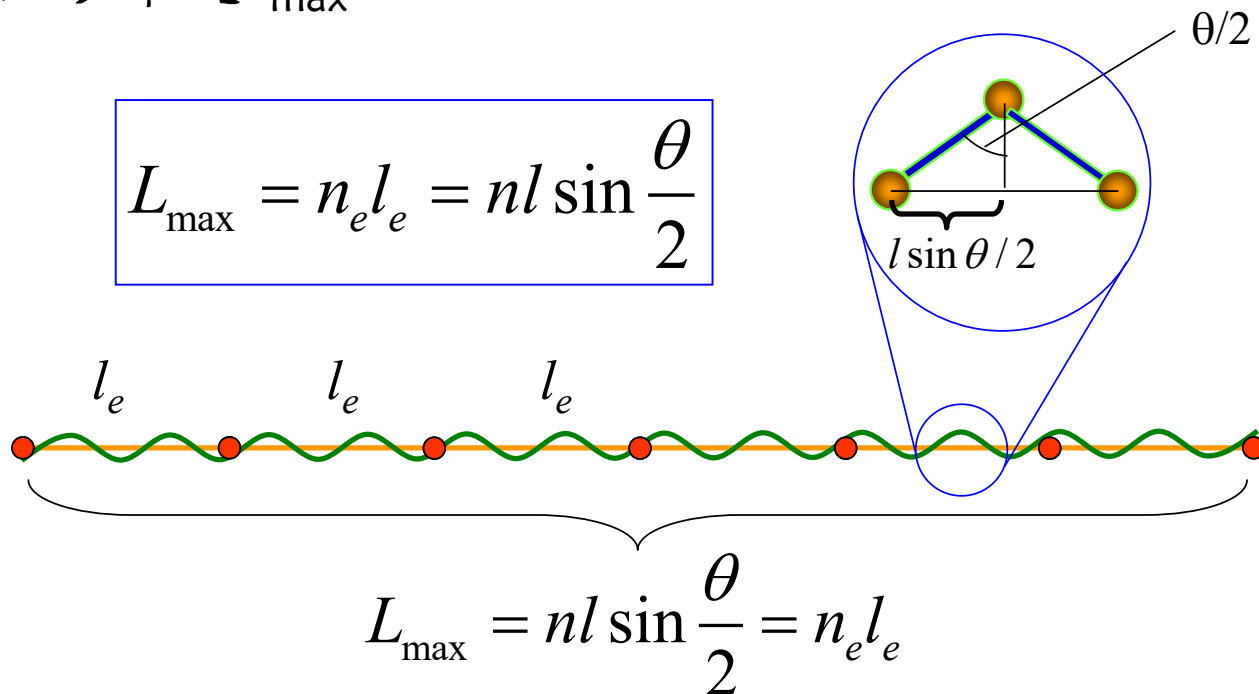
自由结合链可伸直为直线:

$$L_{\max} = n_e l_e = n l$$

自由旋转链

有键角限制，拉直后只能为锯齿链。这种锯齿形长链在主链方向上的投影即是 L_{\max} 。

$$L_{\max} = n_e l_e = n l \sin \frac{\theta}{2}$$



$$\left. \begin{aligned} L_{\max} &= n_e l_e \\ \overline{h_e^2} &= n_e l_e^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} l_e &= \frac{\overline{h_e^2}}{L_{\max}} \\ n_e &= \frac{L_{\max}^2}{\overline{h_e^2}} \end{aligned} \right.$$

通常 n_e 和 l_e 可由试验得到的 $\overline{h_e^2}$ 和 M 求得

(书上P237的下标要去掉,

下标0有特定含义, 是指分子链在无扰条件(θ 条件))

(2) 均方末端距的统计计算

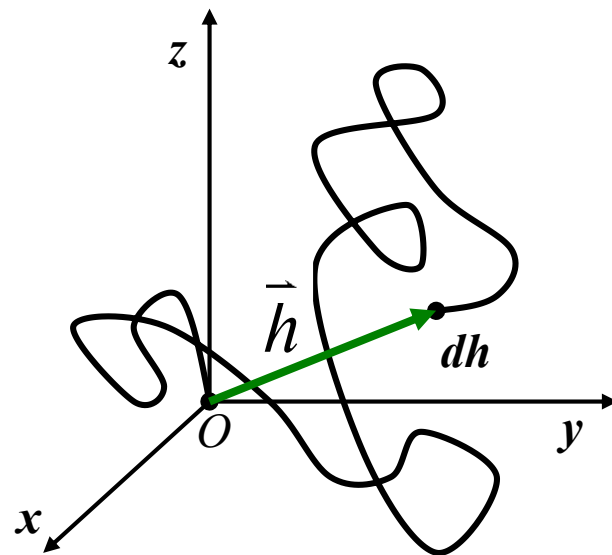
通过概率和分布函数运算，不仅可以得出末端距，而且可以得到末端距的分布。

方法也是从“自由结合链”的模型入手，同样假设高分子链的每个键均可自由旋转，且不受键角限制。

将键长为 l ，键数为 n 的自由结合链一端固定在坐标原点，另一端在空间的位置随时间而变化，均方末端距为：

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

一旦有了末端距的概率密度 $P(h)$ ，就可计算 $\overline{h^2}$



求概率密度 $P(h)$ ，用数学中的“**三维空间无规行走**”的结果。

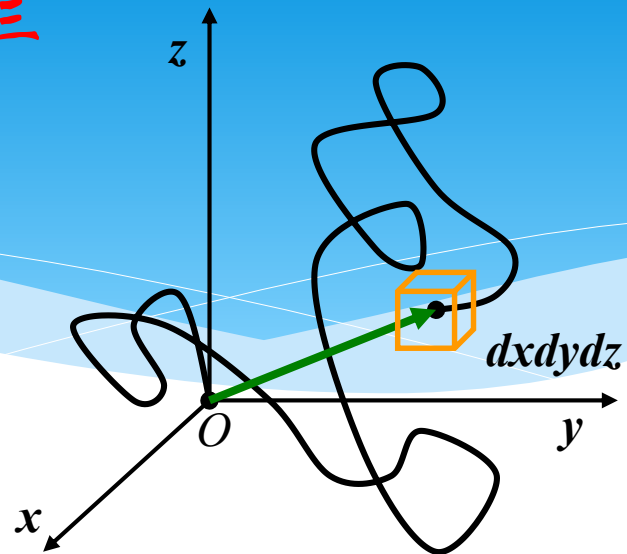
对于在 x 轴的一维空间无规行走，从坐标原点出发，每跨一步距离为 l ，走了 n 步后，出现在离原点距离为 h 处的几率大小为其概率密度（即 h 在 x 轴投影的概率密度）为：

$$P(x) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 x^2}$$

$$\beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$$

这个函数是对称的，它是一种高斯型分布函数。

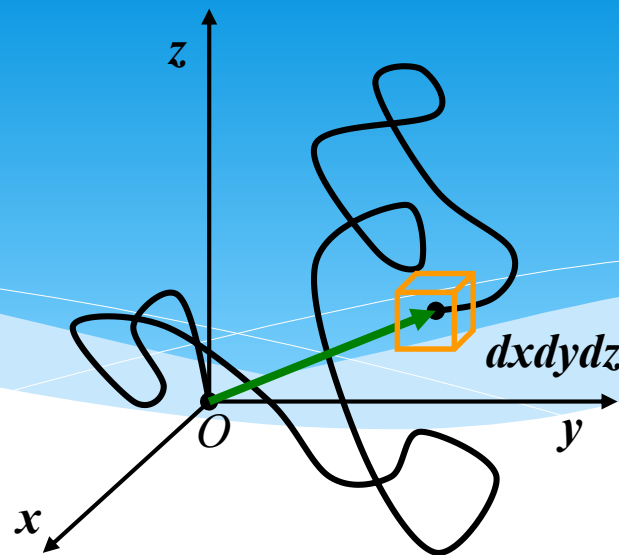
概率为
$$P(x)dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 x^2} dx$$



相应地, h 在 y 和 z 轴投影的概率密度分别为:

$$P(y) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 y^2}$$

$$P(z) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 z^2}$$



则 h 在三维空间无规行走的概率:

$$P(x, y, z) dx dy dz = P(x) dx \cdot P(y) dy \cdot P(z) dz$$

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

由于是无规行走，向量在三个坐标轴上的投影的平均值是一样的，即

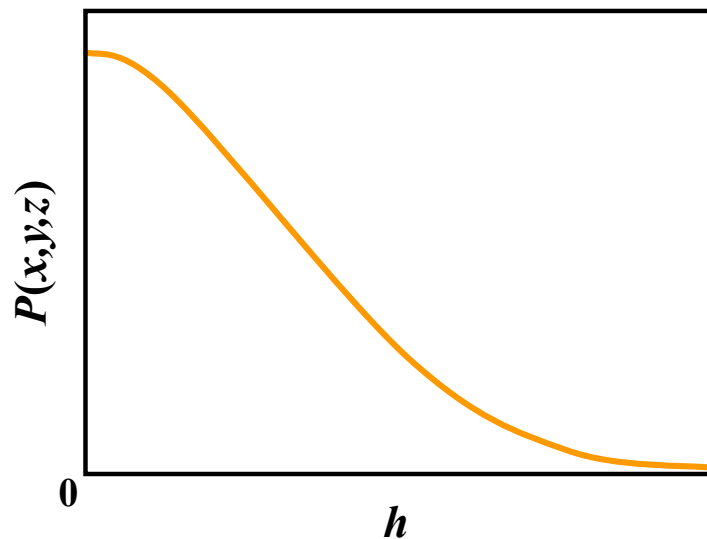
$$x^2 = y^2 = z^2 = \frac{h^2}{3}$$

→ $P(x, y, z)dx dy dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} dx dy dz$

$$P(x, y, z) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2}$$

为高分子链末端距在三维空间的点概率分布函数，也称为高斯密度分布函数

这种末端距的分布符合高斯函数的高分子链称为“高斯链”



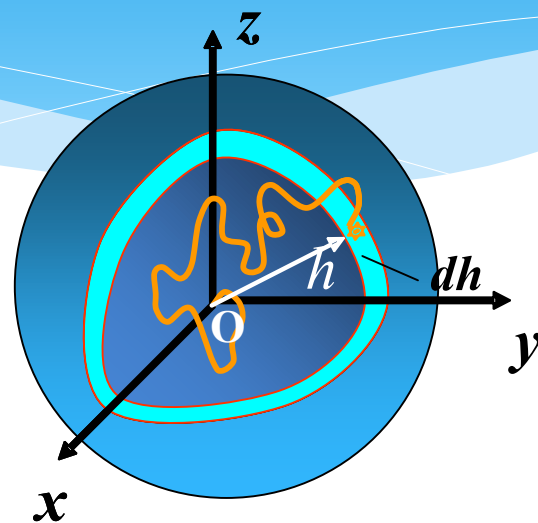
高斯链末端距分布曲线

若只考虑末端距大小，不考虑方向，则可将直角坐标换算成球坐标，求高分子链终点出现在离原点为 h 到 $h+dh$ 的球壳 $4\pi h^2 dh$ 中的概率

$$dxdydz = 4\pi h^2 dh$$

$$\longrightarrow P(h)dh = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh$$

式中
$$P(h) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2$$



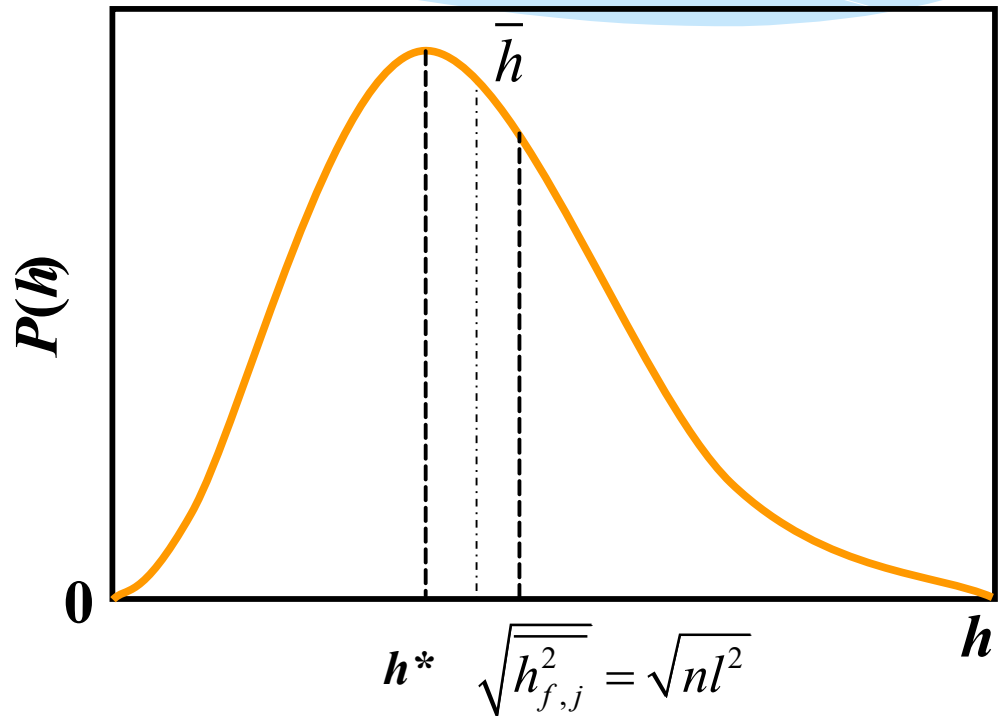
为高分子链末端距在三维空间的壳层概率分布函数，称为径向分布函数，但它是不对称函数

函数在 $h=0$ 和 $h=\infty$ 处有极小值，在 $dP/dh=0$ 处有最大值 h^* ，称为**最可几末端距**，比高分子链的伸直长度 nl 小得多。

$$h^{*2} = \frac{1}{\beta^2} = \frac{2}{3}nl^2$$

平均末端距：

$$\begin{aligned}\bar{h} &= \int_0^\infty hP(h)dh \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot \beta} = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}}l\end{aligned}$$



自由结合链的均方末端距：


$$\overline{h_{f,j}^2} = \int_0^\infty h^2 P(h) dh = \int_0^\infty h^2 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} \cdot 4\pi h^2 dh$$

积分得

$$\overline{h_{f,j}^2} = \frac{3}{2\beta^2}$$

由于

$$\beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$$


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

与几何计算法的结果完全相同

根均方末端距

$$\sqrt{\overline{h_{f,j}^2}} = \sqrt{nl} > \bar{h} > h^*$$

四、高分子链柔顺性的表征

* 1. 等效链长 l_e

l_e 愈小，分子量愈柔顺。自由结合链的 l_e 就是键长 l ，因此最柔顺，实际高分子链的 l_e 大于键长 l 。

2. 空间位阻参数 σ ——刚性因子

$\overline{h_0^2}$ ：无扰均方末端距，就是分子链处在无扰状态下（ θ 状态）。 σ 愈小，分子愈柔顺。

$$\sigma = \left(\frac{\overline{h_0^2}}{\overline{h_{f,r}^2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

θ 状态

由于分子的均方末端距是单个分子的尺寸，必须把高分子分散在溶液中才能进行测定，这又产生了问题：

- 高分子与溶剂分子间的相互作用对高分子链的构象产生干扰(良溶剂，链伸展；不良溶剂，链收缩)，不能真实地反映高分子本身的性质，
- 干扰的程度随溶剂和温度的不同而不同，可以选择合适的溶剂和温度，创造一种特定的条件，使溶剂分子对高分子构象所产生的干扰可以忽略不计，这样的条件叫 θ 条件。
- 在 θ 条件下测得的高分子的尺寸称无扰尺寸。只有无扰尺寸才是高分子本身结构的反映

$$A = \sqrt{\frac{\overline{h_0^2}}{M}} \quad C \equiv \frac{\overline{h_0^2}}{nl^2}$$

3. 无扰尺寸 A

$\overline{h_0^2}/M$ ：单位分子量的均方末端距。 A 越小，分子越柔顺。

4. 特征比

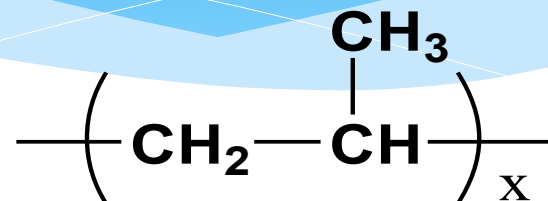
无扰均方末端距与自由结合链均方末端距比值。

特征比的大小同分子链的化学结构有关。在一定范围内特征比随主链长度（或 n ）增加而增大，最后趋于定值，这一极限值称为极限特征比，也称为 Flory 特性比。

$$C_\infty \text{ 愈小，链愈柔顺。} \quad C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\overline{h_0^2}}{nl^2}$$

例：无规聚丙烯在环己烷或甲苯中、 30°C 时测得的无扰尺寸为 0.0835nm ，试计算其等效自由结合链的链段长度 l_e 。（已知碳-碳键长为 0.154nm ，键角为 109.5° ）

设聚丙烯主链上的化学键数目为 n



$$M = 42x = 21n$$

$$\overline{h_0^2} = A^2 M = 21nA^2 = n_e l_e^2$$

$$L_{\max} = nl \sin \frac{\theta}{2} = n_e l_e$$



$$l_e = \frac{\overline{h_0^2}}{L_{\max}} = \frac{21nA^2}{nl \sin \frac{\theta}{2}} = \frac{21(0.0835\text{nm})^2}{0.154\text{nm} \sqrt{2/3}} = 1.165\text{nm}$$

思考与讨论

- ◆ 解释大分子链的构造、构型、构象及它们间的差别。
- ◆ 说明聚合物分子表现柔性的原因以及化学结构、温度和
外力作用速度对聚合物分子柔性的影响。
- ◆ 试分析为什么由相同元素组成和具有相同链节结构的高
聚物性能上可能有很大差别？试举例说明。
- ◆ 讨论高分子的链结构是如何影响材料的性能的？并以具
体的聚合物材料加以举例说明。