

第四节 高分子链的构象

一. 高分子链的内旋转构象

一个典型的线形高分子链长度与直径之比 L/D 是很大的。

例如聚异丁烯大分子 $L=2.5 \times 10^4$ nm, $D=0.5$ nm, $L/D=5 \times 10^4$, 即大分子长度是直径的5万倍。

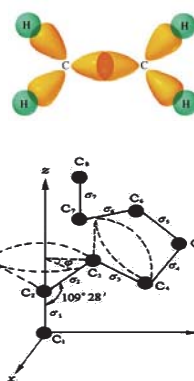
在无外力作用下, 通常并不是伸直的, 可以卷曲起来, 使分子采取各种形态, 形态的变化与单键的**内旋转(rotation)**有关。

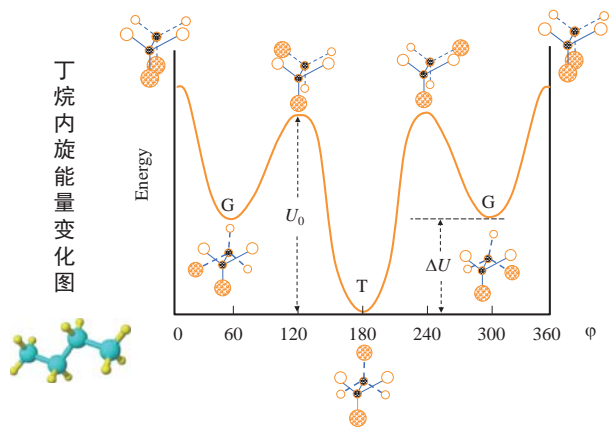
1. 内旋转

单键是由 σ 电子组成, 电子云轴对称分布, 由键相连的两个原子可相对旋转(**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。





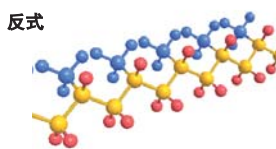
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

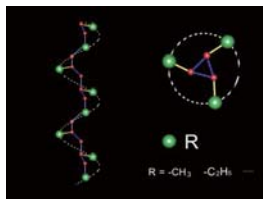
10

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

反式



螺旋



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

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

13

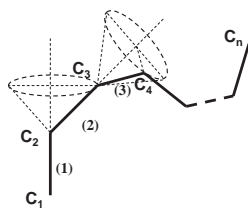
c. 一个高分子有许多单键, 每个单键都能内旋转, 所以高分子在空间的形态有无穷多个。

①(1)键自转带动(2)键公转, C₃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, C₄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C₄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。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

16

位垒差: 从一种构象改变为另一种构象时, **能量的差值**称为内旋转位垒差。内旋转位垒差越高, 内旋转越困难。

分子结构不同, 取代基的大小和极性不同, 内旋转位垒不同:

1. CH₃-CH₃ 分子的旋转位垒为 11.7 kJ/mol, 键长 0.154 nm。
2. 氢被甲基或卤素等取代, 位垒增大, 取代基团越多, 位垒越大。
3. 分子中存在双键, 则邻近的单键的内旋转位垒较低。
4. 碳-杂原子 (O、N、S、Si) 单键的内旋转位垒较小。

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

11

二. 高分子链的柔性

1. 柔性 (柔顺性, flexibility)

柔顺性: 高分子链能够改变其构象的性质, 或高分子链中单键内旋转的**能力**。

高聚物许多性能不同于低分子物质的主要原因。

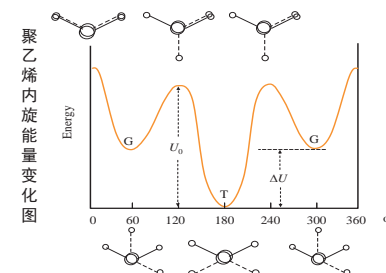
内旋转的**单键数目越多**, 内旋转**受阻越小**, **构象越多**, **柔顺性越好**。

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

14

7. 高分子链的内旋转及构象



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**



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

12

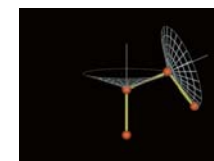
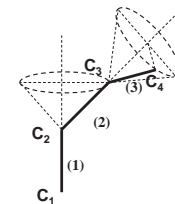
A. 理想情况下

碳链上无任何其它原子或基团, C-C 单键内旋转无位阻效应, 是完全自由的。

a. C₁-C₂ 键沿 Z 轴固定, (1) 的自转带动 (2) 公转, 因键角限制, (2) 的轨迹是圆锥面, C₃ 可以出现在圆锥底边的任何位置上。

b. 同理 (3) 的轨迹也是圆锥面, C₄ 可以在圆锥底边的任何位置上。

事实上, 自转和公转同时进行, (4) 的活动余地更大。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

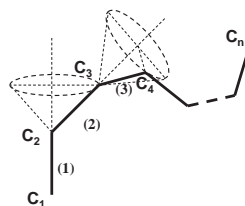
15

B. 实际上

碳链上**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。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

17

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

18

2.从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。

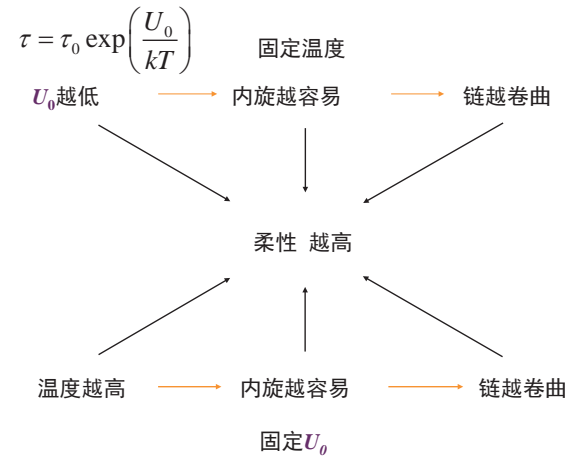
根据热力学熵增原理: 自然界一切过程都自发的朝熵增加的方向进行。

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

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

19

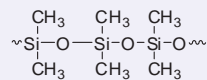


2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

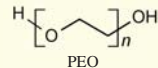
22

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。



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。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

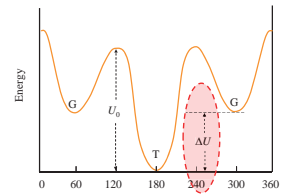
25

(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、右旁式构象之间的位垒差, ΔU

单键的反式与左、右旁式三种构象的势能越接近, ΔU 越小, 则三种构象出现几率越相近, 链的平衡柔顺性也就越好。



提供可能性

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

20

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

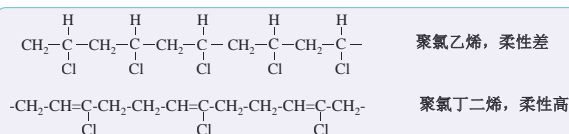
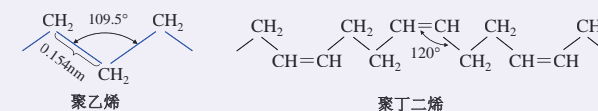
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

23

(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。



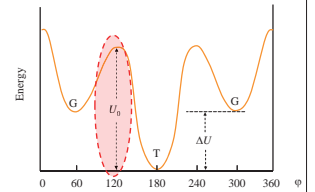
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

26

(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 。



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

提供现实性

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。

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

21

(1) 主链结构: 决定性因素, 影响最为显著

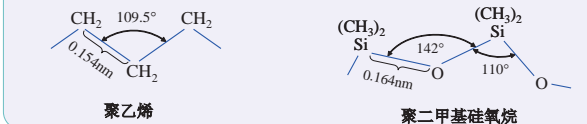
(A) 主链全部是由单键组成

由于每个单键都能旋转, 因此, 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: $-\text{Si}-\text{O}- > -\text{C}-\text{N}- > -\text{C}-\text{O}- > -\text{C}-\text{C}-$

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。

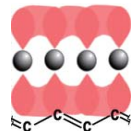


2017/2/25

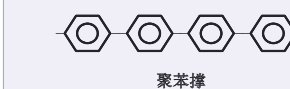
高分子课程教学 授课: 陈涛

24

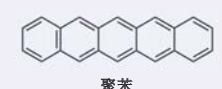
共轭双键不能内旋转(聚苯撑、聚乙炔、聚苯、聚苯胺), 是典型的结构性导电聚合物, 以及某些杂环高分子都是刚性分子, 难于加工成型。



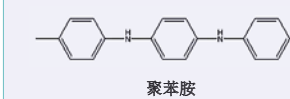
聚乙炔 $\sim\sim\sim\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}\sim\sim\sim$



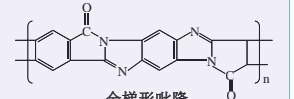
聚苯撑



聚苯



聚苯胺



全梯形吡隆

2017/2/25

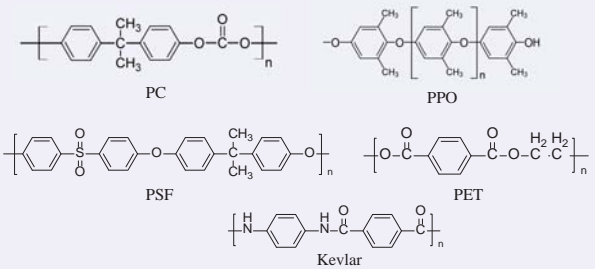
高分子课程教学 授课: 陈涛

27

(C) 主链中含有芳杂环结构

由于芳杂环结构的**体积、共轭效应**，**不能内旋转**，所以链**柔顺性**比较差。

如**聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯**等。

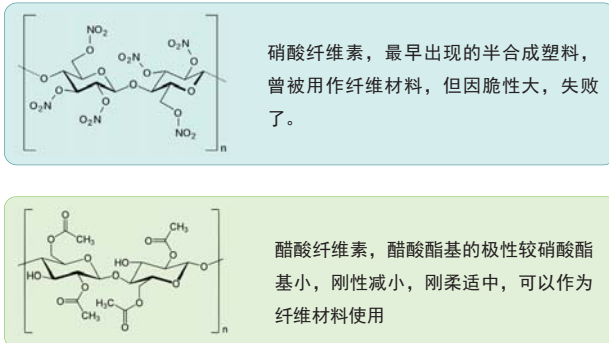


2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

28

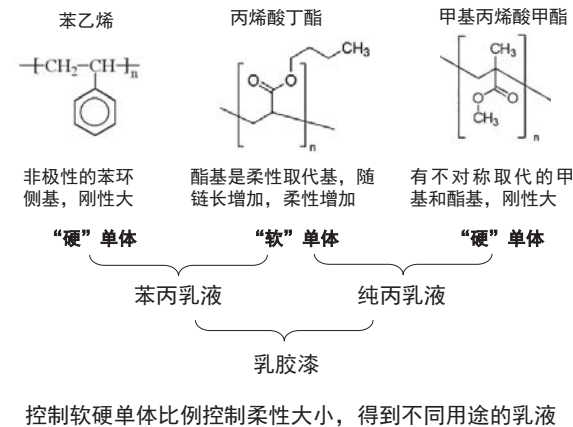
讨论: 以下哪种纤维素可用于制备纤维?



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

31



2017/2/25

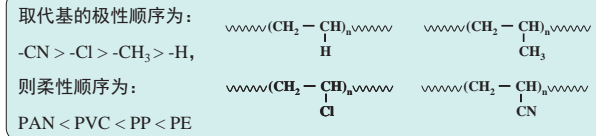
高分子课程教学 授课: 陈涛

34

(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。

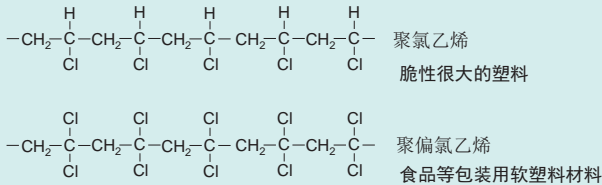
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

29

如果极性基团在分子链上是**对称取代**, 取代基**极性**互相抵消, 而且使**主链间的距离**增大, 内旋转变得容易, **柔性**较好。

例如, 聚偏氯乙烯和聚偏氟乙烯的分子链都是柔性的。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

32

(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。

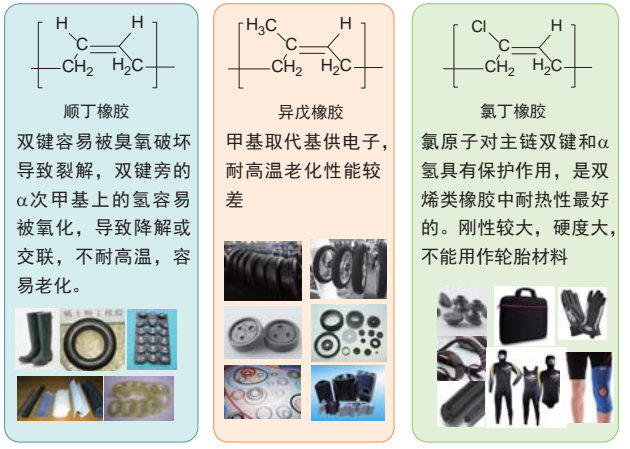
短支链—阻碍分子链间的**接近**, 有助于各分子链的内旋转, 使**柔性**增加。

交联—程度很小, 对链的柔顺性影响不大; 程度大到一定程度时, 则大大影响链的柔顺性。

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

35



2017/2/25

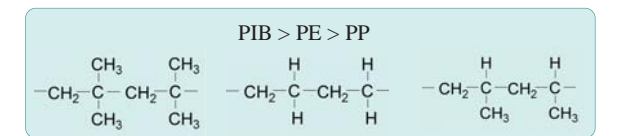
高分子课程教学 授课: 陈涛

30

(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。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

33

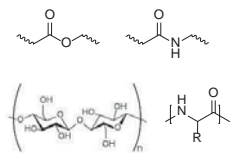
(5) 分子间作用力

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。

分子内(和分子间)存在**氢键**, 则分子链的**柔顺性**大大减弱。

讨论:

- 聚己二酸己二酯与聚己二酸己二胺哪个更柔顺?
- 纤维素、蛋白质分子柔性? 刚性?
- 增塑剂会增加分子链柔性吗?



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

36

(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, 呈现刚性。(晶态PE)。

(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。

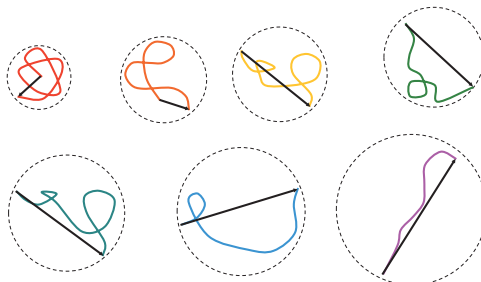
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

37

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



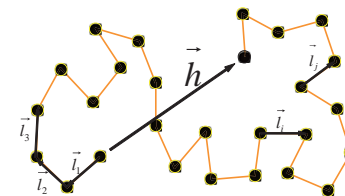
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

38

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。

由于构象随时改变, 所以末端距也在变化, 且因方向任意, 统计平均值趋于0。

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

39

(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: $\sqrt{\overline{h^2}}$

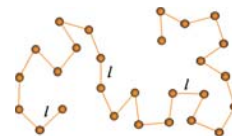
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

40

(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。

2017/2/25

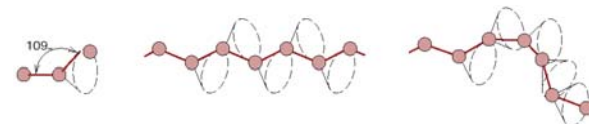
高分子课程教学 授课: 陈涛

41

(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。

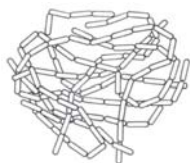


2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

42

所以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。



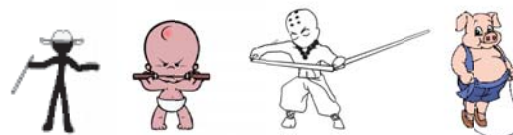
链段的定义: 高分子链上由若干键节组成的一段链, 是主链中可以任意取向的最小单元或高分子链上能够独立运动的最小单位。

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

43

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。



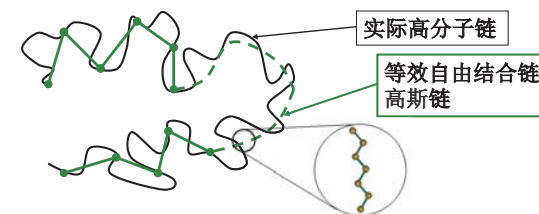
2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

44

(7) 等效自由结合链

实际高分子链不是自由结合链, 但可以看成是有 n 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

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

45

(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

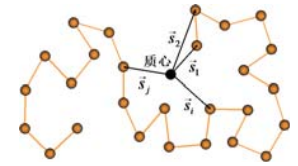
从高分子链的质量中心（重心）到各链段质量中心的距离为旋转半径，是向量。

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，数学处理简单

对于自由结合链、自由旋转链和等效自由结合链，其在0条件下测得的均方末端距与均方旋转半径之间的关系是：

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

课后思考：
如何证明？

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和



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

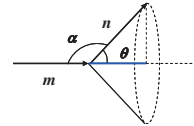
均方末端距

$$\begin{aligned} \overline{h^2} &= \overline{\left(\sum_{i=1}^n \vec{l}_i \right)^2} = \overline{(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n)(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_n)} \\ &= \overline{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots + l_n^2 + 2(\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_3 + \dots + \vec{l}_{n-1} \cdot \vec{l}_n)} \end{aligned}$$

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）。

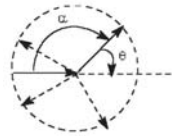


$$\text{因此 } \overline{h^2} = nl^2 + 2l^2 \sum_{m \neq n} \overline{\cos \theta(m, n)}$$

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。

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

$$\text{于是得: } \overline{h_{f,j}^2} = nl^2$$



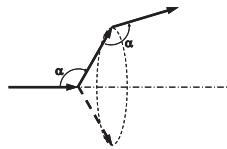
这就是自由结合链 (freely jointed chain) 的均方末端距，

<完全伸直链的尺寸 (nl)²

$$\text{根均方末端距 } \sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{n} \cdot l$$

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



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

考虑键角限制 $l^2 \sum_{m \neq n} \overline{\cos \theta(m, n)} \neq 0$

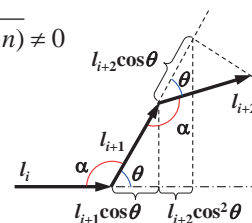
$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1}} = l \cdot l \cos \theta = l^2 \cos \theta$$

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

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

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+j}} = l^2 \cos^{j-1} \theta$$

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



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

整理化简：

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

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

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)

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

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

2017/2/25

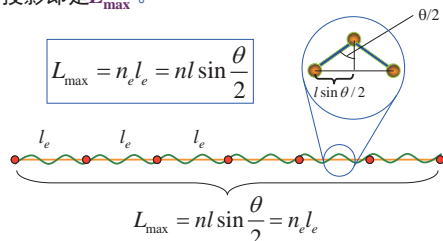
高分子课程教学 授课：陈涛

55

自由结合链可伸直为直线： $L_{\max} = n_e l_e = nl$

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} 。



2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

58

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：

$$P(x) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 x^2} \quad \beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$$

这个函数是对称的，它是一种高斯型分布函数。

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

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

61

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

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

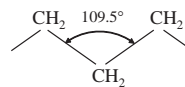
由于键角的限制，自由旋转链的刚性增大，均方末端距比自由结合链大一倍。可见，高分子链的均方末端距不仅与 n 和 l 有关，而且对键角也有很大的依赖性

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



2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

56

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

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 0 要去掉，下标 0 有特定含义，是指分子链在无扰条件(θ 条件)]

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

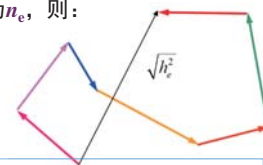
59

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。

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

57

(2) 均方末端距的统计计算

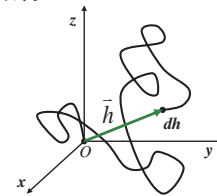
通过概率和分布函数运算，不仅可以得出末端距，而且可以得到末端距的分布。

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 $\overline{h^2}$



2017/2/25

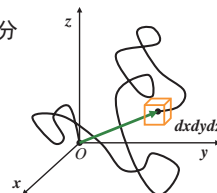
高分子课程教学 授课：陈涛

60

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：

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

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

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

62

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

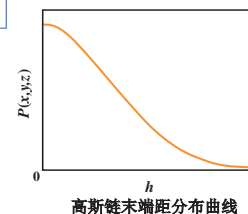
$$x^2 = y^2 = z^2 = \frac{h^2}{3}$$

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

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

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”



2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

63

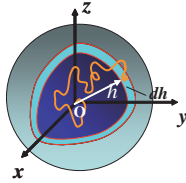
若只考虑末端距大小，不考虑方向，则可将直角坐标换算成球坐标，求高分子链终点出现在离原点为 h 到 $h+dh$ 的球壳 $4\pi h^2 dh$ 中的概率

$$dx dy dz = 4\pi h^2 dh$$

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

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

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**，但它不是**对称函数**



2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

64

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

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

$\overline{h_0^2}$ ：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。

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

67

课堂讨论



2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

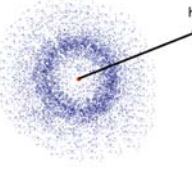
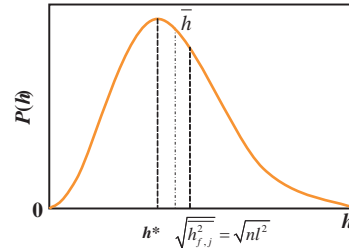
70

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：

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



2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

65

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。

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

68

1. 什么是构象？

2. 熔融态和结晶态PE分子链构象有什么差别？

3. 什么是静态柔顺性、动态柔顺性？

4. 哪些分子结构因素会影响柔顺性？

5. 什么是自由结合链、自由旋转链、等效自由结合链、高斯链？

6. 试比较真实链、自由旋转链、自由结合链的根均方末端距与平均末端距及最可几末端距的大小。

7. 表征高分子链柔顺性的参数有哪些？

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

71

自由结合链的均方末端距：

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

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

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

$$\Rightarrow \overline{h_{f,j}^2} = nl^2 \quad \text{与几何计算法的结果完全相同}$$

$$\text{根均方末端距 } \sqrt{\overline{h_{f,j}^2}} = \sqrt{nl} > \bar{h} > h^*$$

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

66

3. 无扰尺寸 A $A = \sqrt{\frac{\overline{h_0^2}}{M}}$

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

4. 极限特征比

特征比：无扰均方末端距与自由结合链均方末端距比值，大小同分子链的化学结构有关。 $C \equiv \frac{\overline{h_0^2}}{nl^2}$

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_∞ 愈小，链愈柔顺。

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\overline{h_0^2}}{nl^2}$$

2017/2/25

高分子课程教学 授课：陈涛

69