

高分子鏈的柔性

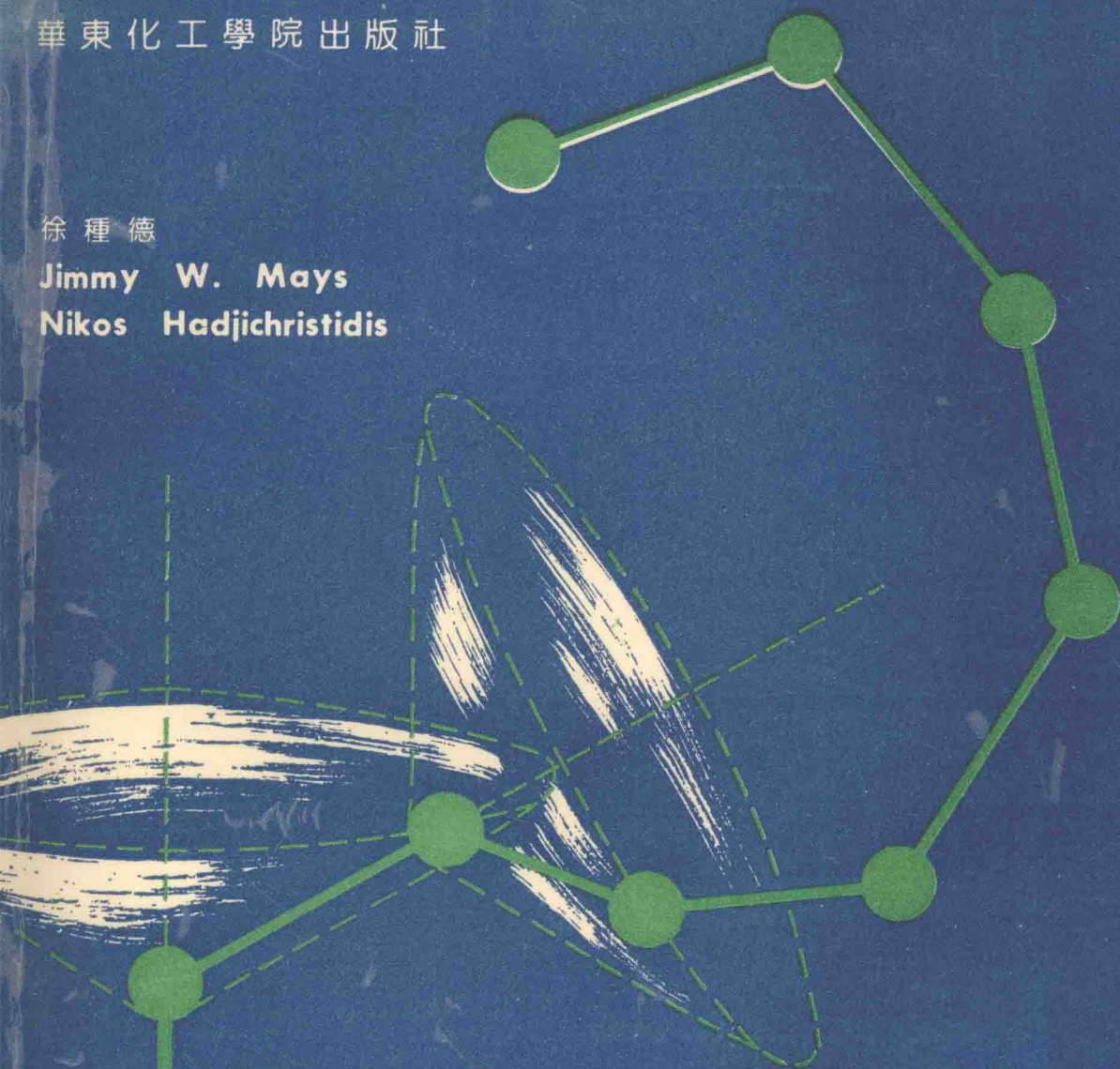
——表徵方法及其與結構的關係

華東化工學院出版社

徐種德

Jimmy W. Mays

Nikos Hadjichristidis



CHAIN FLEXIBILITY OF POLYMERS

Characterization and Structural Relationships

高分子鏈的柔性

——表徵方法及其與結構的關係

徐種德

Jimmy W.Mays

著

Nikos Hadjichristidis

華東化工學院出版社

內 容 提 要

本書系統地介紹了表徵柔性和剛性高分子鏈柔剛程度的參數和實驗測定方法，並以聚甲基丙烯酸酯類高分子鏈、雙烯類聚合物和聚烯烴高分子鏈為模型鏈，詳細討論了高分子鏈的柔性與鏈結構的關係。本書匯集了各種高分子鏈的鏈柔性數據，為聯系高分子材料的結構與性能關係提供基礎依據。

本書可作為高等院校高分子專業有關專題講座和教材，適合於大學生、研究生和教師閱讀，也可供從事高分子材料研究的工作者參考。

(滬) 新登字 208 號

責任編輯 李金和

責任校對 黃黎崢

高分子鏈的柔性

Gaofenzilian de Rouxing

徐種德

Jimmy W. Mays 著

Nikos Hadjichristidis

華東化工學院出版社出版

(上海市梅隴路 130 號)

上海捷成信息工程公司排版

上海竟成印刷廠印刷

開本 787×1092 1/16 印張 4.75 字數 120 千字

1991 年 12 月第 1 版 1991 年 12 月第 1 次印刷

印數 1000 冊

ISBN 7-5628-0155-X/TQ · 23 定價 1.80 元

Chain Flexibility of Polymers

Characterization and Structural Relationships

XU ZHONGDE

Department of Polymer Science and Engineering
East China University of Chemical Technology
Shanghai, 200237 People's Republic of China

JIMMY W. MAYS

Department of Chemistry
University of Alabama at Birmingham
Birmingham, Alabama, 35294 U.S.A.

NIKOS HADJICHRISTIDIS

Department of Chemistry
University of Athens
Panepistimiopolis Zografou,
Athens (15771) Greece

East China University of Chemical Technology Press

序

材料是人類生活和生產必需的基礎，也是人類文明的物質基礎，而材料的使用與一個歷史時期內生產力和科學技術發展水平密切相關。歷史上曾以材料來劃分時代。這說明材料對社會發展的巨大影響。

合成化學和石油化工的發展出現了以人工方法合成橡膠、樹脂、塑料、合成纖維等一系列有機高分子合成材料。這些新的高分子材料雖然還只有幾十年的歷史，但是却已經在現代社會的各個方面得到了廣泛的應用，成為現代文明生活的重要支柱。

高分子材料具有多種多樣性能的一個重要原因是由於分子的長鏈性質和長鏈的柔剛程度。研究高分子鏈的柔性程度一直是高分子科學基礎研究中的一個基本重要問題。國際上許多著名的科學家都曾艱苦地在這個問題上作出了重要的理論與實驗的貢獻。徐種德教授也曾系統地研究了高分子鏈的結構與高分子鏈柔性程度的依賴關係，從一系列細致精確的實驗結果，揭示了一些規律，豐富了這個領域的內容。現在他將他的研究結果匯編成《高分子鏈的柔性——表徵方法及其與結構的關係》一書，該書出版後，必將為我國高分子工作者提供一本非常有益的參考資料。

施良和

1990.12.7

前 言

“人的認識物質就是認識物質的運動形式，這就是世界上諸種事物所以有千差萬別的內在原因。”因此高分子科學工作者在探討有關高分子材料的結構與性能的規律時，對存在於高分子材料內部的分子運動極為重視。由於長鏈高分子的柔性與剛性程度又直接影響到高分子的分子運動，所以探討高分子鏈的結構對鏈柔性程度的影響，是可以為研究高分子材料結構與性能的關係提供基礎依據，其重要意義便不言而喻了。

本書簡明地介紹了表徵高分子鏈柔性的各種參數及其實驗測定方法和高分子鏈無擾尺寸的温度依賴性。並將本人與 Jimmy W. Mays 和 Nikos Hadjichristidis 多年來以聚甲基丙烯酸酯類高分子鏈，雙烯類聚合物和聚烯烴高分子鏈作模型鏈所獲得的系統研究結果，介紹給讀者，詳細地討論了高分子鏈的柔性與鏈結構的關係。本書還匯集了各種高分子鏈的鏈柔性數據和無擾尺寸温度系數的數據，以利於讀者查閱。為便於與國外交流，本書附有英文目錄、英文圖名和英文表格。

我們在多年的研究工作中曾獲得了 L.J. Fetters, J.E.L. Roovers, V.Desreux, W.W.Graessley 和 J.S.Lindner 的悉心幫助，今藉本書出版的機會，謹向他們表示深切的謝意。作者在國內進行的部分研究工作曾獲得了國家自然科學基金及華東化工學院學科建設基金的資助也在此表示感謝。

限於作者的水平，書中難免存在不少錯誤，包括一些觀點的錯誤，熱忱希望高分子界的前輩和廣大讀者不吝批評指正。

徐種德

1991 年 4 月於上海

PREFACE

In attempting to correlate (and ultimately predict) properties of polymers as a function of their chemical structure, an understanding of the variation of the unperturbed chain dimensions with chemical structure is essential. Since the unperturbed dimensions reflect chain dimensions in the bulk amorphous state, it is not surprising that a number of fundamental polymer properties of practical value such as the glass temperature and elastic modulus have been shown to depend directly on the unperturbed chain posture.

In the present review, we outline briefly the major methods for the determination of unperturbed chain dimensions of both flexible and stiff chains. Methods for deriving the temperature dependence of unperturbed dimensions are also discussed. Experimental results are then tabulated and critically discussed. Some areas where additional work is required are pointed out.

We are grateful to our numerous collaborators over the years. In particular we have learned much from our interactions with Drs. L. J. Fetters, J. E. L. Roovers, V. Desreux, W. W. Graessley, and J. S. Lindner.

Jimmy W. Mays
Nikos Hadjichristidis

目 錄

1. 引言	1
2. 表徵高分子鏈柔性程度的參數	2
2.1 高斯統計綫團的統計鏈段長度 b 或每一統計鏈段所包含的單體單元數 m	2
2.2 高分子鏈球的軸比 P	2
2.3 高分子鏈的柔性參數 σ	2
2.4 Flory 特徵比 C_{∞}	5
2.5 蠕蟲狀鏈及其記憶長度 l_p	6
3. 高分子鏈柔性程度的實驗測定	8
3.1 Flory 特徵比 C_{∞} 的實驗測定和數據處理	8
3.1.1 光散射法	8
3.1.2 稀溶液粘度法	9
3.1.3 體積排斥色譜(SEC)——小角激光光散射(LALLS)聯用法	14
3.2 蠕蟲狀鏈記憶長度 l_p 的實驗測定	14
3.2.1 光散射法(Benoit-Doty 法)	14
3.2.2 稀溶液粘度法(Bohdaneky 法)	14
4. 高分子的鏈結構對鏈柔性程度的影響	20
4.1 聚甲基丙烯酸酯類高分子鏈	20
4.1.1 側基的體積對鏈柔性程度的影響	23
4.1.2 側基的柔性對鏈柔性程度的影響	24
4.1.3 側基的質心與高分子主鏈間的距離對鏈柔性程度的影響	26
4.1.4 側基的化學特性對鏈柔性程度的影響	27
4.1.5 高分子鏈的立體構型對鏈柔性程度的影響	28
4.2 雙烯類聚合物和聚烯烴高分子鏈	28
5. 高分子鏈無擾尺寸的溫度依賴性	32
5.1 高分子鏈無擾尺寸的溫度系數 κ 的實驗測定	32
5.1.1 柔性鏈高分子	32
5.1.2 剛性鏈高分子	40
5.2 橡膠高彈性中內能的貢獻(f_u/f)	41
6. 結束語	43
附錄	44
1. 圖名(英文)	44
2. 附表(英文)	46
3. 參考文獻	61

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Characterization Parameters of Chain Flexibility	2
2.1 Statistical Segment Length of Gaussian Coil b or number of repeat units in each segment m	2
2.2 Axial Ratio of Polymer Ellipsoid P	2
2.3 Steric Factor (Conformational Parameter) of Polymer Chain σ	2
2.4 Flory's Characteristic Ratio of Polymer Chain C_∞	5
2.5 Wormlike Chain and Persistence Length l_p	6
3. Experimental Measurements of Chain Flexibility Parameters	3
3.1 Flory's Characteristic Ratio C_∞ Measurements	8
3.1.1 Light Scattering Method	8
3.1.2 Dilute Solution Viscosity Method	9
3.1.3 Size Exclusion chromatography (SEC) — Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) On-line Method	14
3.2 Wormlike Chain and Persistence Length l_p Measurements	14
3.2.1 Light Scattering Measurement (Benoit-Doty Method)	14
3.2.2 Intrinsic Viscosity Measurement (Bohdaneky Method)	14
4. Relationships Between Chain Structure and Flexibility	20
4.1 Polymethacrylates as Model Polymer Chains	20
4.1.1 Effect of the Side Group Size	23
4.1.2 Effect of the Side Group Flexibility	24
4.1.3 Effect of the Distance of the Center of the Side Group from the Main Chain of Polymer	26
4.1.4 Effect of the Chemical Nature of the Side Group	27
4.1.5 Effect of the Tacticity of Polymer Chain	28
4.2 Polydienes and Polyolefins as Model Polymer Chains	28
5. Temperature Dependence of Unperturbed Chain Dimension	32
5.1 Experimental Measurements of Unperturbed Chain Dimension Temperature Coefficients κ	32
5.1.1 For Flexible Chain Polymers	32
5.1.2 For Stiff Chain Polymers	40

5.2 Internal Energetic Contribution to Elastic Force f_u/f for Rubberlike Elasticity	41
6. Concluding Remarks	43
Appendixes	44
1. Figure Captions (<i>in English</i>)	44
2. Tables (<i>in English</i>)	46
3. References.....	61

1 引 言

長鏈高分子的柔性賦於高分子材料一系列特殊性能，因此研究高分子鏈的柔性程度及其與高分子鏈結構和性能的關係，有着極為重要的基礎理論意義。但在討論和研究高分子鏈的柔性時，必須分清靜態柔性和動態柔性。靜態柔性指的是熱力學平衡態柔性，它反映在溶液中高分子的構象和形態，而動態柔性是指在外界條件的影響下，從一種平衡態構象轉變成另一種平衡態構象的速度過程。本書所討論的僅限於高分子鏈的靜態柔性。

為表徵高分子鏈的柔性程度 Volkenstein^[1]、Flory^[2]、Yamakawa 和 Fujii^[3]等曾提出了各種表徵參數。Burchard^[4]、Stockmayer 和 Fixman^[5]等提出了由高分子的重均分子量和特性粘數外推求取柔性高分子鏈無擾均方末端距的方法，從而確定高分子鏈的柔性程度。Poter^[6]則進一步提出了用體積排斥色譜(SEC)和小角激光光散射(LALLS)聯用法測定高分子鏈的柔性程度。對於較為剛性的高分子鏈，Bohdaneky^[7]基於 Yamakawa 和 Fujii 理論^[3]，提出了由高分子鏈的無擾特性粘數求取蠕蟲狀鏈的記憶長度和鏈直徑。Fetters、Hadjichristidis、Mays 和徐種德等^{[8]~[16]}系統研究了高分子鏈的結構與高分子鏈柔性程度的依賴關係，取得了一系列有意義的研究結果。為此，Flory 曾寫信贊譽他們的研究結果，為高分子鏈構象統計的理論計算提供了一個“金礦”。本書將系統地討論高分子鏈柔性程度的表徵和測定方法以及高分子鏈結構與鏈柔性程度的關係。

2 表徵高分子鏈柔性程度的參數

為表徵高分子鏈的柔性程度，在文獻中曾採用過不同的表徵參數。例如：高斯統計綫團的統計鏈段長度 b (Kuhn Length) 或每一統計鏈段所包含的單體單元數 m ；高分子鏈球的軸比 P ；高分子的空間因子 (Steric Factor) 或稱高分子鏈的柔性參數 σ ；以及高分子鏈的 Flory 特徵比 C_∞ (Flory's Characteristic Ratio)。對於剛性稍大的高分子鏈可用蠕蟲狀鏈模型 (Wormlike Chain Model) 來描述，其構象參數為記憶長度 l_p ① (Persistence Length)。現分別討論如下：

2.1 高斯統計綫團的統計鏈段長度 b 或每一統計鏈段所包含的單體單元數 m

假定高分子長鏈可被劃分成 Z 個長度為 b 而不占體積的剛性棒，相鄰的兩棒間為自由連接 (即每一棒可不依賴於前一棒而自由取向)。此時高分子鏈可採用高斯統計綫團來描述。其均方末端距 $\langle r_0^2 \rangle$ 可以下式表示：

$$\langle r_0^2 \rangle = Zb^2 \quad (1)$$

式中 b 可表徵高分子鏈的柔性程度， b 越小高分子鏈的柔性越好。由鏈段長度 b 可估算每一鏈段所包含的單體單元數 m 。用鏈段長度來表徵高分子鏈的柔性具有直觀的物理意義。表 1 列出幾種高分子鏈的 b 和 m 值。

2.2 高分子鏈球的軸比 P

Tsvetkov^[17] 採用流動雙折射方法研究了高分子在溶液中的形狀，從而討論高分子鏈的柔性。對於典型的柔性鏈高分子，其外形是軸比為 2 的旋轉橢球，而對於剛性鏈高分子，其軸比就很大。所以可採用高分子鏈球的軸比 P 來衡量高分子鏈的柔性程度。

表 2 列出幾種高分子鏈的軸比 P

2.3 高分子鏈的柔性參數 σ

高分子鏈的柔性程度可採用鏈柔性參數 σ 來表示。 σ 可定義為：

① Persistence Length 通常譯為持續長度，錢人元教授建議譯為記憶長度能更為確切地反映其物理含意。

$$\sigma = (\langle r_0^2 \rangle / \langle r_f^2 \rangle)^{1/2} \quad (2)$$

式中 $\langle r_f^2 \rangle$ 為自由內旋轉高分子鏈的均方末端距。對於鍵長和鍵角固定的高分子長鏈， $\langle r_f^2 \rangle$ 可表示為：

$$\langle r_f^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \quad (3)$$

式中 N 為鍵數， l 為鍵長， θ 為鍵角的補角，對於碳-碳鍵高分子，鍵角為 $109^\circ 28'$ ， $\cos\theta \approx 1/3$ ，其 $\langle r_f^2 \rangle$ 則為

$$\langle r_f^2 \rangle = 2Nl^2 \quad (4)$$

式(2)中 $\langle r_0^2 \rangle$ 為高分子鏈的無擾均方末端距，即在 θ 條件下測定的高分子鏈的均方末端距。

不同的高分子鏈由於主鏈上取代基團的影響，致使高分子鏈內旋轉受到不同程度的阻礙，影響了高分子鏈的末端長度。

表 1 高分子鏈的統計鏈段長度 b 和每一鏈段的重復單元數 m

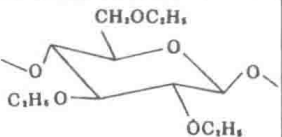
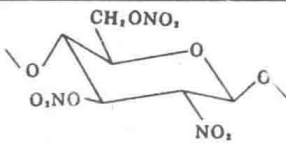
高分子鏈	重復單元	統計鏈段長度 b (Å)	鏈段的重復單元數 m
聚二甲基硅氧烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	14.0	4.9
聚異丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18.3	7.3
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	20.8	8.3
聚丙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	21.7	8.6
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	29.6	11.7
聚丙烯腈	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	31.7	12.6
乙基纖維素		200	20.0

表 2 高分子鏈球的軸比 p

高分子鏈	結構單元	軸比 p
聚二甲基硅氧烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.9
聚異丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.4
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2.5
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	2.8
聚甲基丙烯酸丁酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$	2.5
聚甲基丙烯酸對異丙苯酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COO-Ph-CH(CH}_3)_2 \end{array}$	3.5
硝基纖維素		4.0

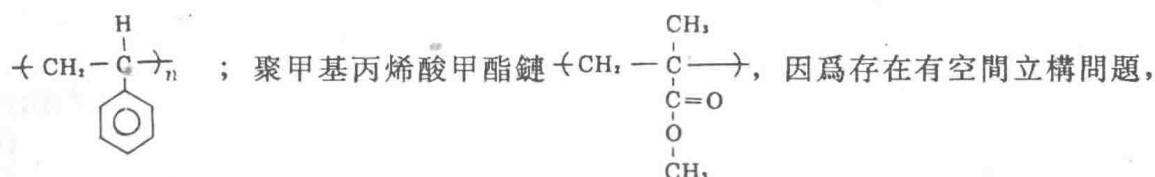
對於不具有不對稱碳原子的高分子長鏈，例如：聚乙烯鏈 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ ；聚異丁烯

鏈 $\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$ 等，其 $\langle r_0^2 \rangle$ 可表示為：

$$\langle r_0^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \tag{5}$$

$$\eta = \overline{\cos\varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-U(\varphi)/kT} \cos\varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-U(\varphi)/kT} d\varphi} \tag{6}$$

對於 $-(\text{CH}_2-\text{CHR})_n$ -型具有不對稱碳原子的高分子鏈，例如：聚苯乙烯鏈



其 $\langle r_0^2 \rangle$ 可表示為：

A. 全同立構：

$$\langle r_0^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 - \eta^2 - \varepsilon^2}{(1 - \eta)^2 + \varepsilon^2} \quad (7)$$

B. 間同立構：

$$\langle r_0^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 - (\eta^2 + \varepsilon^2)^2}{(1 - \eta)^2 + (\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)^2} \quad (8)$$

C. 無規立構：

$$\langle r_0^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{(1 - \eta^2 - \varepsilon^2)[1 - (1 - 2p)(\eta^2 + \varepsilon^2)]}{(1 - \eta)^2 - (1 - 2p)(\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)^2} \quad (9)$$

式中

$$\varepsilon = \overline{\sin\varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-U(\varphi)/kT} \sin\varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-U(\varphi)/kT} d\varphi} \quad (10)$$

式(9)中的 p 是相鄰側基出現相反立體構型的幾率。當高分子鏈為全同立構時， $p=0$ ；為間同立構時， $p=1$ ，此時式(9)分別回復到式(7)或式(8)。

由式(2)可見，衡量高分子鏈柔性程度的 σ 值，是以自由內旋轉高分子鏈作為參比標準。對於自由內旋轉高分子鏈， $\sigma=1$ ；對於內旋轉受阻的高分子鏈， $\langle r_0^2 \rangle > \langle r_f^2 \rangle$ ，則 $\sigma > 1$ 。 σ 值越小，高分子鏈越柔順。

表 3 列出了一些高分子鏈的無擾尺寸 $(\langle r_0^2 \rangle / M)^{1/2}$ 和鏈的柔性參數 σ 值。

2.4 Flory 特徵比 C_∞ (Characteristic Ratio)

Flory^[2]建議用特徵比 C_∞ 來表徵高分子鏈的柔性程度。 C_∞ 可定義為：

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle r_0^2 \rangle}{Nl^2} \quad (11)$$

式中 N 為高分子鏈的鍵數， l^2 為高分子主鏈的均方鍵長。對於自由聯結鏈(freely joined chain)的均方末端距 $\langle r_{fj}^2 \rangle$ 可表示為：

$$\langle r_{fj}^2 \rangle = Nl^2 \quad (12)$$

所以由式(11)可見，Flory 特徵比 C_∞ 值即為高分子鏈的無擾均方末端距與自由聯結鏈的均方末端距之比。若 $C_\infty=1$ ，即為最柔順的自由聯結鏈， C_∞ 值越小，鏈的柔順性越好。由

於衡量高分子鏈柔性程度的 C_{∞} 值，其參比標準為不受鍵角限止的自由聯結鏈，而 σ 值的參比標準為受一定鍵角限止的自由內旋轉高分子鏈，因此採用 C_{∞} 值來表徵高分子鏈的柔性程度比用 σ 值更具有本質意義。

若高分子鏈為碳-碳鏈，Flory 特徵比 C_{∞} 與鏈柔性參數 σ 間的關係可以下式表示：

$$C_{\infty} = 2\sigma^2 \tag{13}$$

表 3 列出了一些高分子鏈的 Flory 特徵比 C_{∞} 值與鏈柔性參數 σ 值

表 3 高分子鏈的無擾尺寸 $(\langle r_0^2 \rangle / M)^{1/2}$ ，鏈柔性參數 σ 和 Flory 特徵比 C_{∞} ^[18]

高分子鏈	溶劑	溫度 (℃)	$(\langle r_0^2 \rangle / M)^{1/2} \times 10^4$ (nm)	σ $= (\langle r_0^2 \rangle / \langle r_f^2 \rangle)^{1/2}$	C_{∞} $= \langle r_0^2 \rangle / Nl^2$
聚二甲基硅氧烷	θ 溶劑	2-90	612 ± 13	1.27 ± 0.03	5.2
聚異丁烯	苯	24	740 ± 20	1.80 ± 0.05	6.5
聚丁二烯					
100%順式	二氧六環	20.2	920	1.68	5.15
100%反式	十氫萘	55		1.23	5.8
聚異戊二烯					
100%順式	苯	20	810 ± 45	1.67 ± 0.9	5.0
100%反式	乙酸丙酯	60	970	1.30	7.2
聚甲醛	對-氯苯酚	60	951		$6.19^{\text{①}}$
	間-甲苯酚	100			
聚氯乙烯	二甲基甲酰胺	90	787	1.72	5.9
聚氯乙炔	環己酮	25	393	1.83 ± 0.15	6.7
聚苯乙烯	環己烷	34.5	685 ± 10	2.27 ± 0.03	10.3
聚(2-乙烯吡啶)	θ 溶劑	25	660 ± 30	2.20 ± 0.10	9.7
聚(4-乙烯吡啶)	乙醇	25	710 ± 30	2.37 ± 0.10	11.2
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	930 ± 20	2.20 ± 0.05	9.7
聚乙酸乙烯酯	θ 溶劑	25	705 ± 10	2.12 ± 0.09	9.0
聚乙醇醇	水	30	950	2.04	8.3
聚丙烯酸甲酯	θ 溶劑	30	680 ± 30	2.05 ± 0.10	8.4
聚丙烯酸乙酯	丙酮	30	720 ± 30	2.34 ± 0.10	10.9
聚丙烯酰胺	水	30	1000 ± 50	2.72 ± 0.10	14.8

① 數據取自文獻[65]

2.5 蠕蟲狀鏈及其記憶長度 l_p

對於剛性稍大的鏈，宜採用 Kratky、Porod^[19] 的蠕蟲狀鏈模型來描述。該模型的重要參數為記憶長度 l_p ，其定義是無限長鏈的末端距在第一個鏈段方向上的平均投影，可表示為：

$$l_p = \frac{l_b}{1 + \cos \gamma} \tag{14}$$

式中 l_b 為蠕蟲狀鏈的假想鏈段長度， γ 為假想鏈段間的夾角。

對於柔性鏈高分子，其均方末端距 $\langle r_0^2 \rangle$ 為

$$\langle r_0^2 \rangle = 2l_p \cdot l_c \quad (15)$$

式中 l_c 為高分子鏈的圍綫長度(Counter Length)。對於由相同鍵長 l 組成的高分子長鏈，其記憶長度 l_p 與 Flory 特徵比 C_∞ 之間的關係為：

$$C_\infty = (2l_p / l)^{-1} \quad (16)$$

或

$$l_p = (C_\infty + 1)l / 2 \quad (17)$$

對於非常剛性的鏈，其均方末端距 $\langle r_0^2 \rangle$ 為：

$$\langle r_0^2 \rangle = l_c^2 \quad (18)$$

由式可見，鏈的末端距與圍綫長度一樣，也即相當於一根剛性的棒。

顯然，與 Flory 特徵比 C_∞ 相似，記憶長度 l_p 可作為表徵高分子鏈剛性程度的一個定量參數。 l_p 值越大，鏈的剛性越大。

表 4 列出了一些高分子鏈的記憶長度 l_p 。

表 4 剛性和柔性高分子鏈的記憶長度(l_p)^[111]

高分子鏈	溶 劑	$l_p(\text{mm})$	方法 ^①
聚乙烯吡啶丁溴鎂	$5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 氯化鈉水溶液	70.4	V
聚甲基丙烯酸	$5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 氯化鈉水溶液	62.5	V
脫氧核糖核酸(DNA)	0.79 mol/L 氯化鈉水溶液	52.0	V
	0.2 mol/L 氯化鈉水溶液	56.6	V
聚異氰酸己酯	正己烷	42.0	LS, V, S
聚異氰酸正丁酯	四氯化碳	37.5	V
聚甲基丙烯酸甲酯	苯	1.4	SAXS
聚乙烯	己二酸二(2-乙基己基)酯	0.96	LS
聚乙酸乙烯酯	庚烷 / 3-甲基-2-丁酮	1.65	LS
聚苯乙烯	環己烷	0.9-1.0	SAXS

① V: 粘度法; LS: 光散射法; S: 沉降法; SAXS: 小角 X 射綫散射法