

纖維結構和性能的关系

北京紡織工程学会編印

一九八一年十二月

编 印 说 明

我会化纤分会，于今年5—6月份，曾约请北京化纤学院和北京化工学院吴宏仁和吴立峰两同志，就纺织纤维结构和性能的关系问题组织了专题系统讲座。其中有关纤维结构部份由吴宏仁同志主讲，有关纤维的机械性质部分由吴立峰同志主讲。鉴于国内目前尚少这类读物，我会决定将这次讲座的讲稿，经上述二位主讲人本人重新整理后，编印成册，内部发行，以飨读者。

由于我们的水平有限，以及时间的仓促，文中误漏之处当在所难免，恳请读者不吝批评指正。

北 京 织 纺 工 程 学 会

一 九 八 一 年 七 月

目 录

第一讲	纤维的链结构及其对性能的影响 (上)	
一	纤维链结构的含义	(1)
(一)	链的化学结构	(1)
(二)	链的立体和化学异构	(3)
(三)	链的大小——分子量及其分布	(7)
(四)	链的形态	(10)
第二讲	纤维的链结构及其对性能的影响 (下)	
二	常见几种纤维的链结构及其对性能的影响	(18)
(一)	棉花 (包括其他纤维素纤维)	(18)
(二)	羊毛	(20)
(三)	蚕丝	(22)
(四)	聚酯纤维	(22)
(五)	聚酰胺纤维	(21)
(六)	聚丙烯腈纤维	(27)
(七)	聚丙烯纤维	(29)
(八)	聚乙烯醇缩纤维	(30)
(九)	聚氯乙烯纤维	(31)
第三讲	纤维聚集态结构及其对性能的影响 (上)	
一	纤维聚集态结构的含义	(33)
(一)	成纤高聚物的晶态结构	(33)
(二)	成纤高聚物的非晶态结构	(12)
第四讲	纤维聚集态结构及其对性能的影响 (下)	
(三)	纤维的取向结构	(17)
二	常见几种结晶性成纤高聚物的晶胞结构	(52)
(一)	纤维素纤维	(52)
(二)	聚乙烯醇纤维	(53)
(三)	聚丙烯纤维	(51)
(四)	聚酰胺 6 纤维	(51)
(五)	聚酰胺 66 纤维	(55)
(六)	聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维	(55)
三	纤维聚集态结构对其性能的影响	(57)
(一)	结晶对纤维性能的影响	(57)
(二)	无定形区对纤维性能的影响	(58)
(三)	取向结构对纤维性能的影响	(58)

第五讲	纤维形态结构及其对性能的影响	
一	纤维的多重原纤结构	(60)
二	纤维断面形状及其对性能的影响	(61)
三	纤维断面结构及其对性能的影响。	(61)
四	纤维断面组成及其对性能的影响	(65)
五	纤维结构中孔洞对性能的影响	(66)
第六讲	纤维的机械性质(上)	
一	应力——应变曲线	(67)
(一)	纤维的应力——应变曲线	(69)
(二)	纤维应力——应变曲线分子运动论解释	(70)
(三)	纤维应力——应变曲线的组成和参数对织物性质的影响	(71)
二	纤维的抗张性能及其表示方法	(71)
(一)	断裂强度	(71)
(二)	纤维的理论强度	(72)
(三)	为什么实际强度低的原因	(73)
(四)	影响强度的结构因素	(74)
(五)	纤维断裂面的形态	(79)
(六)	断裂延伸度	(80)
(七)	节结、环扣强度	(82)
(八)	断裂功	(83)
(九)	初始(弹性)模数	(85)
第七讲	纤维的机械性质(下)	
三	测试条件对纤维拉伸性能的影响	(87)
四	纤维的回弹性	(90)
五	纤维的扭转、弯曲、压缩	(95)
六	纤维的疲劳	(97)
七	纤维的耐磨性	(97)

第一讲 纤维链结构及其对性能的影响(上)

在日常生活中,我们接触到大量纤维材料,有天然纤维,也有化学纤维。它们具有多种多样的性能。何以它们的性能各不相同?笼统地回答,那是由于它们相互的内在结构不同所致。那末纤维的结构和性能之间究竟存在有什么样的关系呢?

有人说,纤维的结构和性能是一个事物的二个方面。从内在本质方面讲是结构;从结构反映到外部来,则成为我们能直接或间接感觉到的,并能被加以利用的性能。

有关纤维性能的含义,大家都比较熟悉。一般地说,它可以分为如下几个方面——物理性能、力学性能、稳定性能、加工性能以及服用性能等。

所谓结构,常常是指组成该物体的某些单元的特征,以及它在该物体中如何进行排布等的情况。由于物体可以被分割为不同层次的结构单元,相应就产生了不同层次的结构。就纤维的结构而言,它常被分为如下三个层次进行研究和讨论。

- 一 纤维的链结构(chain structure)
- 二 纤维的聚集态结构(aggregational structure)
- 三 纤维的形态结构(morphologic structure)

下面将具体地就纤维这三个不同层次结构所包含的内容,以及它们对纤维性能的影响展开讨论。

一 纤维链结构的含义

纤维的链结构主要系指组成该纤维的成纤高聚物长链分子的化学结构、立体的和化学的异构、长链分子的大小和链的形态等等。它也称分子结构(molecular structure)。其中链的化学结构和立体的与化学的异构又称链的近程结构;链的大小和形态又称链的远程结构。纤维的链结构随纤维的品种而异,它主要取决于组成该纤维成纤高聚物基本链节的化学结构,以及它们的生成方法和条件等。

(一) 链的化学结构

成纤高聚物链节的化学结构是表征该高聚物长链分子化学结构的主要内容。常见几种典型纤维链节的化学结构如表1—1所示。

表1—1 常见几种典型纤维的链节结构

纤维	链 节 结 构	生 成 用 单 体
棉花	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \quad \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \text{ H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{HO} \text{ OH} \text{ H} \end{array}$
羊毛	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{--- N --- CH --- C ---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$

续表

纤维	链节结构	生成单体
涤纶	$\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \quad \star$ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
锦纶	$\left[\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
耐纶66	$\left[\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
腈纶	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \right]_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$
维纶	$\text{---CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH---}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$
丙纶	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \right]_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$
氯纶	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl}) \right]_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})$

* 也是麻类、粘胶纤维、铜氨纤维等纤维素纤维的链节结构。

** 也是蚕丝等天然蛋白质纤维的链节结构。其中R代表多种取代基团。

*** 长链中还含有少量第二单体和第三单体的链节。

**** 长链分子上约有30%的羟基与甲醛缩合形成六元环，其余约70%羟基保留

☆ 也可取用 $\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$ 为生成单体

纤维的许多性能，源出于它长链的化学结构。诸如对酸、碱、盐等化学试剂的稳定性，对热的稳定性、以及纤维的某些物理性能等，都和成纤高聚物长链的化学结构有着密切的联系(表1—2)

表1-2 不同缩合方式两种对应高聚物的热性能

反 应 物	生 成 物	玻璃化温 度T _g ℃	熔点 T _m ℃
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \parallel \quad \quad \parallel \quad \quad \quad \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}- \end{array} \right]_n$	57	265
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}- \end{array} \right]_n$	-70	55

另外，高聚物链节化学结构的不同，还将引起链状大分子形态的不同和聚集态结构的不同，这些当将进一步影响它所得纤维的性能。

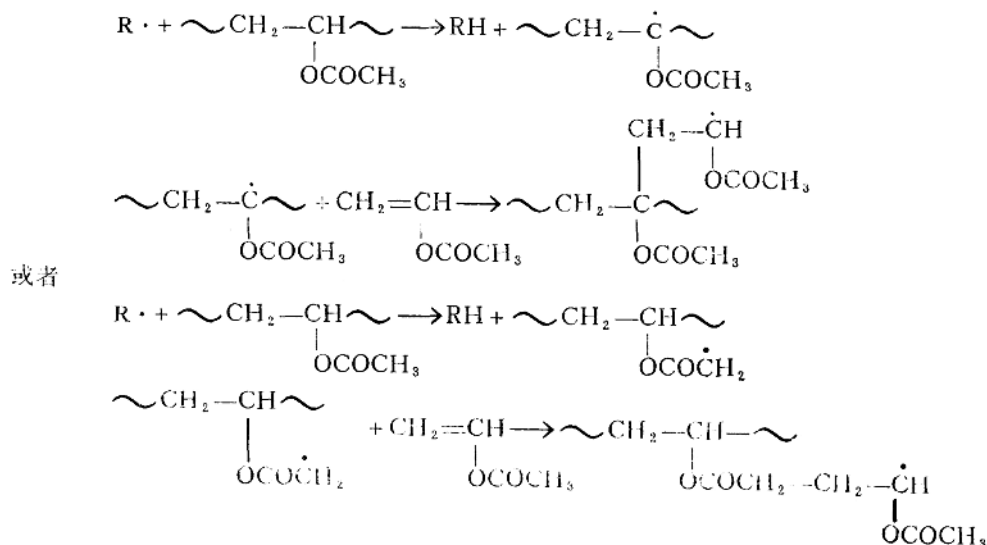
长链分子化学结构的含义，除了上述链节的化学结构而外，还包括有大分子链端基的特征，长链中是否夹杂有其他的杂链节、以及有无横向交联等等内容。

二 链的立体和化学异构

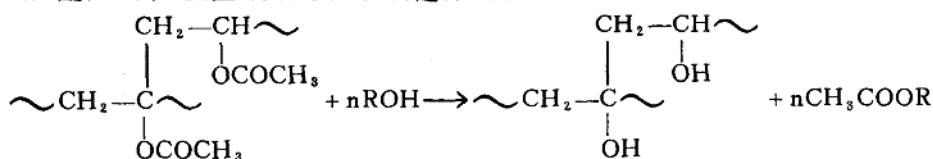
所谓异构(isomerism)系指由同一种单体原料，通过聚合使所得产物的链结构出现种种差异。通常它可以被分为：链的支化异构、链的顺序构异、链的结构异构、链的旋光异构和链的几何异构等。其中链的支化异构、结构异构和顺序异构又称链的化学异构(chemical isomerism)；而链的旋光异构和几何异构又称链的立体异构(stereo-isomerism)。

1 链的支化异构(branched isomerism)

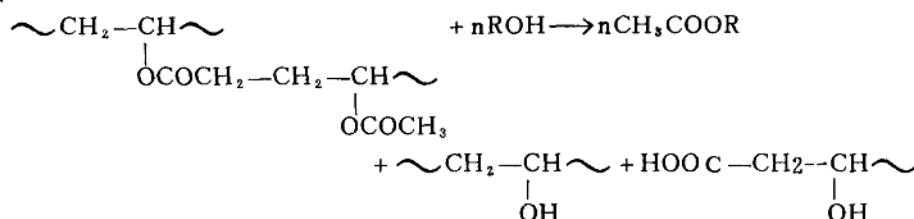
如所周知，在游离基型的加聚反应中存在有多种形式的链转移反应，特别是当游离基向已生成的大分子发生链转移时，其结果将导致所得产物发生某种程度的变化，下面我们仅以聚乙烯醇的生成为例，说明它大分子链的支化反应。



对上述产生在不同位置上的支化反应产物进行醇解时：



或者



不难发现，当支化反应发生在主链上时，最终产物将带支链；当支化反应发生在侧基上时，最终产物的分子量有所降低，但它不带有支链。实际上我们知道聚乙烯醇的长链分子上很少具有支链。那是因为在发生链转移的过程中，使侧基活化所需的活化能大大低于使主链活化所需的活化能（有资料指出：它们活化能之比大约为1：40）。因此通过链转移所发生的聚合物的支化主要在侧基上，经醇解后，酯链断裂，使聚乙烯醇的长链上不具有支链。但是随着聚合反应温度和转化率的提高，所得产物的支化度将随之提高。相应由该聚乙烯醇制得纤维的性能将明显下降（表1—3）

表1—3 不同聚合转化率对纤维性能的影响

聚合度	转化率(%)	最大拉伸值(%)	热处理后的耐水性(℃)	缩 醛 后			
				缩醛度(%)	强度(克/旦)	伸度(%)	耐热水性(℃)
1700	30	1040	>100	25	10.8	5.3	110
1700	45	990	>100	25	10.2	6.0	110
1700	95	760	97	28	7.5	10.3	105

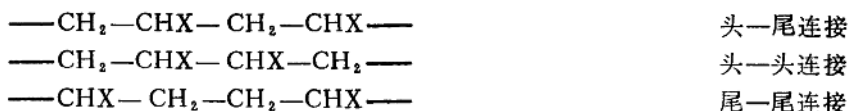
另外大家都知道，高压聚乙烯和低压聚乙烯的主要差别，就在于前者具有支链，而后者不具有支链，其结果使高压聚乙烯和低压聚乙烯的性能有明显不同（表1—4）

表1—4 两种聚乙烯的性能对比

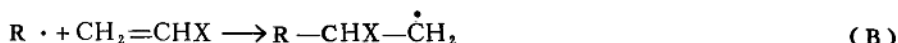
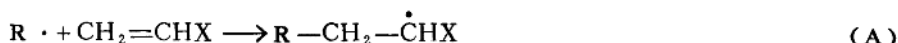
指 标	高 压 聚 乙 烯	低 压 聚 乙 烯
密度(克/厘米 ³)	0.94	0.97
熔点(℃)	105	135
结晶度(%)	60—70	可达95

2 链的顺序异构(sequence isomerism)

如所周知，当 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型的烯类单体进行游离基型聚合时，它可以产生的分子连接有以下三种方式



实践告诉我们，在各种乙烯基型的聚合物中，链的顺序结构均以头—尾连接为主，头—头和尾—尾连接占很少的少数。这两种异构物形成的比例，当和下述两反应的相对速率有关



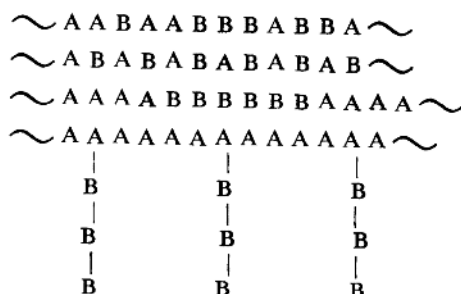
通常反应(A)的活化能小于反应(B)的活化能，所以产物中以头—尾连接的方式居大多数。但是随着反应温度的提高，活化能大的反应对温度的敏感性也大，相应产物中头—头和尾—尾连接的比例随之增大。图1—1所示为温度对醋酸乙烯聚合时顺序结构的影响。

随着长链分子中头—头或尾—尾连接方式的增多，相应分子链的规整性有所降低，并使该高聚物分子间力和结晶性也都有所减弱，当然这不能不对所得纤维的性能产生一定的影响。

3 链的结构异构(structurel isomerism)

当高聚物的长链分子中含有二个或二个以上的不同重复结构单元时，由于各结构单元(单体)在长链中的分布不同而导致了链的结构异构。这种异构同样也能使高聚物的物性发生很大的变化。

如所周知，常见二元共聚物它可能有以下几种形式



在化纤生产中，无规共聚常用于减弱分子间力的作用和获得某些特需的性能，嵌段共聚可用于生产某种具高弹性的纤维(如spandex)，接枝共聚常用于对已经获得的某种高聚物进行改性。

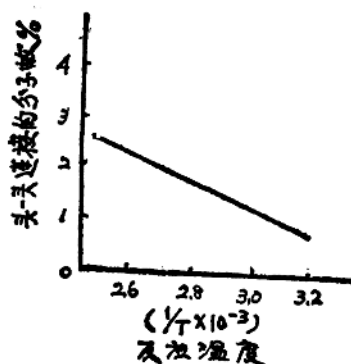


图1—1温度对VAC聚合时连接方式的影响

无规共聚
交替共聚
嵌段共聚
接枝共聚

4 链的旋光异构 (rotational isomerism)

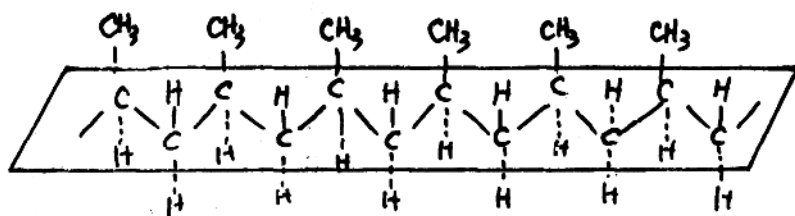
在学习有机化学时我们知道, 凡具不对称碳原子的有机化合物, 都可能呈现两种互成镜像的不同构型 (configuration)。这种在立体结构方面的异构现象就叫做旋光异构。

例如在 $R_1 - \left[-CH_2 - \overset{*}{C}HX - \right] - R_2$ 中带*的碳原子即为不对称碳原子。为此它可能有如下两种构型

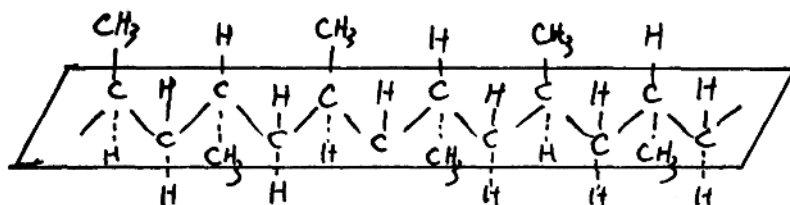


为了便于区别这两种构型, 可分别地把它标记为l型和d型。如果长链分子中的全部不对称碳原子均为l型或d型, 相应产物谓之全同立构型高聚物 (isotactic polymer); l型和d型构型相互交替出现者谓之间同立构型高聚物 (syndiotactic polymer); 长链分子中l型和d型任意出现的谓之无规立构型高聚物 (atactic polymer)。下面仅就聚丙烯为例以兹说明:

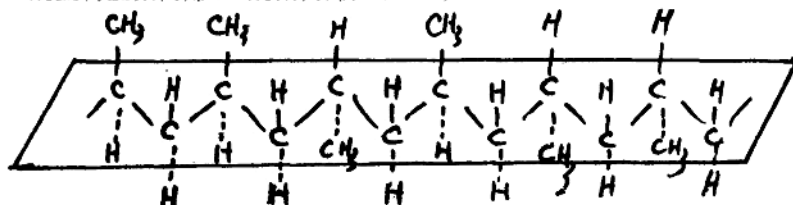
A 全同立构型聚丙烯 (等规聚丙烯) (IPP)



B 间同立构型聚丙烯 (间规聚丙烯) (SPP)



C 无规立构型聚丙烯 (无规聚丙烯) (APP)



具不同立体异构现象聚丙烯的性能有明显的差别 (表 1-5)

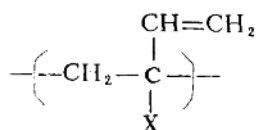
表 1—5 不同立体异构聚丙烯对物性的影响

指 标	IPP	APP
外 观	白 色 粉 末	T _g 以上为橡胶态 T _g 以下为玻璃态
密度(克/厘米 ³)	0.92	0.85
热性能	熔点: 165~170℃ 软化点: 145~150℃ 玻璃化温度: -18℃	软化点: 75℃ 玻璃化温度: -30℃
结晶性	有	无
力学性能	显示结晶态的种种性能 抗张强度高	呈橡胶状的粘弹性 抗张强度低

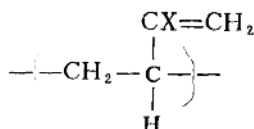
5 链的几何异构(geometric isomerism)

这类异构一般只发生在由二烯基类单体进行聚合时。例如对丁二烯的衍生物 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 进行聚合时, 它可能生成如下两种不同的链结构

A 1,2-加成产物



B 3,4-加成产物



类似产物在成纤高聚物中不很重要, 所以不在此展开讨论了。

(三) 链的大小——分子量及其分布

如所周知, 成纤高聚物的分子量及其分布对于所制得纤维的性能有着明显的影响。我们平常所说的成纤高聚物的分子量, 都是指的它们的某种统计平均分子量。随着所用统计方法的不同, 可有多种不同的平均分子量

1 数均分子量(线均分子量)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

式中 n_i ——指*i*级分的分子数,

M_i ——指*i*级分的分子量,

它是借沸点升高, 冰点下降, 渗透压和端基测定等方法测得的。

2 重均分子量(面均分子量)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

式中 W_i ——指 i 级分分子的重量, $W_i = n_i M_i$ 所以

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

它是借光散射等方法测得的。

3 Z均分子量(体均分子量)

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

它是借超速离心机技术测得的。

4 粘均分子量

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

式中 α ——指 $[\eta] = KM^\alpha$ 关系式中的幂指数。一般情况下 $\alpha = 0.65 \sim 0.75$ 。它是由测定高聚物溶液的特性粘度 $[\eta]$ 而测得的。

通常对于一个高聚物样品说来

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

当已知这个高聚物样品不具有多分散性时

$$\overline{M}_z = \overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$$

成纤高聚物的平均分子量是表征该高聚物链的远程结构的重要参数。如所周知, 它对于所得纤维的力学性能等有着明显的影响。例如, 在一定的平均分子量范围内, 所得纤维的强度(P)与构成该纤维的成纤高聚物的平均分子量间有着如下的关系

$$P = A - \frac{B}{\overline{M}}$$

式中A和B均为常数, $\overline{M}$ 为平均分子量, 一般说来, 随着成纤高聚物平均分子量的提高, 所得纤维的力学性能会有所改善, 但该高聚物在纤维制备过程中的加工性能则趋于下降。为此, 应用于生产各种纤维的成纤高聚物, 其平均分子量应保持在某个合适的范围以内(表1—6)

如前所述, 高聚物的分子量是存在有多分散性(polydisper)的, 要完整地表征某一高聚物的分子量, 必须引用它的分子量分布曲线。其中最为常用的是取它重量分子量分布的微分曲线予以表征, 即取其 $\frac{dI(M)}{dM}$ 对M作图所示的曲线(图1—2)。

表 1—6 几种主要成纤高聚物的平均分子量

纤维	基本链节	基本链节分子量	高聚物平均分子量
粘胶	$\text{---}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)\text{---}$	162	120000~160000*
涤纶	$\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{O---}(\text{CH}_2)_2\text{O---}$	194	20000~30000
锦纶	$\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---}\text{NH---}$	113	11000~22000
耐纶66	$\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{NH---}(\text{CH}_2)_6\text{---}\text{NH---}$	226	11000~22000
腈纶	$\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{ON})\text{---}$	53	50000~80000
维纶	$\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{CH})\text{---}$	44	60000~80000
丙纶	$\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{---}$	42	150000~300000
氯纶	$\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{Cl})\text{---}$	62.5	60000~150000

* 系指生产该纤维用浆粕的平均分子量

有时也取用两种不同统计平均分子量的比值,例如 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 或 $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ 以粗略地表征该样品的分子量分布。相应比值称为分子量分布宽度指数。

传统测定分子量分布的方法是分级沉淀法或分级溶解法,这种方法测定操作繁琐费时较长。所以目前都已转用新技术——凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定了。

一般说来,缩聚反应所得成纤高聚物的分子量分布较窄,分布宽度指数相应也较低。如就成纤高聚物聚酰胺66或聚酯而言,它们的

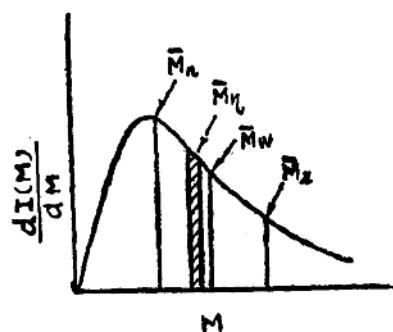


图 1—2 典型聚合物的分子量分布曲线

$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1 \sim 2$, 相应由游离基反应所得的碳链类成纤高聚物, 它们的分子量分布一般都较宽, 有时还出现多峰现象, 且其分子量分布随着反应程度的加深而增宽。

在平均分子量相接近的情况下, 分子量分布的增宽会导致所得成品纤维力学性能的降低(表 1—7)。

表 1—7 由两种不同分子量分布 PET 所制得纤维物性的对比

物 性 项 目	样品 A	样品 B
原料切片的分布宽度指数($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	1.074	1.644
成品纤维的分布宽度指数($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)	1.069	1.375
成品纤维的强度(克/旦)	4.83	4.16
成品纤维的适伸度(%)	10.6	21.6
成品纤维的纤度(旦)	25.1	255
拉伸倍数	4.8	4.8*

*系指最大可能拉伸倍数

另外成纤高聚物的分子量分布对于该高聚物熔体或溶液的粘弹性有着很大的影响, 所以它将直接影响到该高聚物在纤维制备过程中的纺丝—加工性能。

(四) 链的形态

成纤高聚物大分子链的形态是和它链的柔性直接相关的。所以成纤高聚物的链是柔还是刚, 对于由该高聚物所制得纤维的聚集态结构, 以及它的最终性能有着非常大的影响。而高聚物长链分子的柔性如何? 主要地取决于组成该高聚物长链的各链节内旋转能力如何? 常用于表征链的柔性的参数有:

1 内旋转活化能

如所周知, 分子链上的原子或原子团都是不停地运动着的, 它除了可能发生振动、转动。平动而外, 还可能发生内旋转(图 1—3), 使分子链上各原子或原子团之间的相互位置不断地改变, 从而产生出许许多多瞬息万变的构象(conformation)。

在内旋转过程中, 当非键合原子或原子团之间靠近到等于或小于范德华力的半径时, 在该原子或原子团之间会产生很大的斥力, 且这种斥力随着它们相互之间距离进一步缩短而增大。所以使不同的构象具有不同的能量。如果以乙烷分子为例, 当它们处于交叉式构象时, 非键合原子间的距离

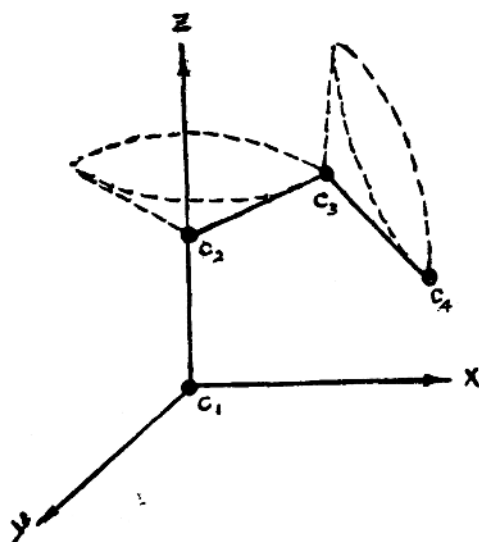


图 1—3 单键的内旋转示意图

最远，相互排斥的能量处于最低；相反当它们处于重叠式构象时，相互排斥的能量处于最高。所以当取乙烷分子的内旋转位能(u_ϕ)对其旋转角(ϕ)作图时(图1—4)，不难发现：它们之间存在有以下关系

$$u_\phi = \frac{1}{2} u_0 (1 - \cos 3\phi)$$

式中 u_ϕ ——系指不同内旋转角(ϕ)时的内旋转位能。

u_0 ——系指当氢原子呈重叠构象时的内旋转位能。

通常人们把内旋转过程中最大的内旋转位能叫做内旋转活化能，其大小取决于非键合原子或原子团间的作用能。它反映了高聚物分子链内旋转的难易程度，该值愈小，说明该高聚物长链愈容易内旋转，即该分子链愈柔。现把一些典型化合物单键的内旋转活化能示于表1—8中。

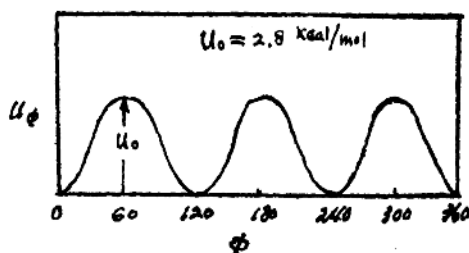


图1—4 乙烷分子内旋转位能变化示意图

表1—8 典型化合物单键内旋转活化能

化 合 物	旋转单键	内旋转活化能(Kcal/mol)
CH_3-CH_3	C—C	2.8
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	C—C	3.3
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	C—C	3.69
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	C—C	3.57
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	C—C	3.4
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C—C	3.95
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	C—C	1.95
CH_3-OH	C—O	1.07
CH_3-OCH_3	C—O	2.72
CH_3-SH	C—S	1.06
CH_3-NH_2	C—N	1.90
$\text{CH}-\text{SiH}$	C—Si	1.70

2 均方末端距

它也是表征分子链是柔还是刚的一个参数。如所周知，一定构象的大分子链两末端间的距离叫分子链的末端距。如上所述，内旋转活化能愈小，相应该大分子链的末端距将愈短，因此被认为该分子链愈柔。由于大分子链的构象是不断变化着的，所以末端距也是在不断地变化着的，要用以表征分子链的柔性。只能取其统计平均值。

由于末端距本身是一个矢量。当各个方向上的几率都相同时，其末端距的平均值当为零，这时就无法用以表征某种性能。为此取用了每一段向量平方值的加和平均值，相应所得的末端距称为均方末端距($\overline{h^2}$)。

如设 N 为长链分子中能内旋转的单元数, α 为每一内旋转单元的长度。当把该自由连接的分子链完全伸直时, 即可得到其最大的末端距 (h_{max})

$$h_{max} = N\alpha$$

但事实上各个链节不可能完全被伸直。当允许各链节任意地发生内旋转时, 相应可得到高斯链长 (h_0)。根据统计计算

$$\begin{aligned} \overline{h_0^2} &= N\alpha^2 \\ (\overline{h_0^2})^{\frac{1}{2}} &= \sqrt{N}\alpha \end{aligned}$$

因此, h_{max} 当比 $(\overline{h_0^2})^{\frac{1}{2}}$ 大 $\sqrt{N}$ 倍, 亦即

$$\frac{h_{max}}{(\overline{h_0^2})^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{N}$$

实际上分子链的内旋转不可能是任意的, 首先它必须保持某一固定不变的键角。在此基础上相应又提出了一个自由链长 (h_l) 的概念。即在维持一定键角下允许分子链自由内旋转时所具的末端距。当 $N \gg 1$ 时, 根据统计计算

$$\overline{h_l^2} = \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} N\alpha^2$$

式中 θ ——系指 (180—键角)。如果该高聚物是一般最为常见的聚乙烯。它的键角为 $109^\circ 28'$, 相应 $\theta = 180 - 109^\circ 28' = 70^\circ 32'$, 于是 $\cos\theta \doteq \frac{1}{3}$ 。

$$\therefore \overline{h_l^2} = 2N\alpha^2 = 2\overline{h_0^2}$$

相应分子链保持一定键角下的最大可能伸直长度 (h'_{max}) 为

$$h'_{max} = N\alpha \cos \frac{\theta}{2} = N\alpha \cdot \left(\frac{1 + \cos\theta}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

若仍取它的键角为 $109^\circ 28'$ 代入上式, 则得

$$h'_{max} = 0.82 N\alpha = 0.82 h_{max}$$

相应

$$\frac{\overline{h'^2_{max}}}{\overline{h_l^2}} = \frac{\left(N\alpha \cdot \cos \frac{\theta}{2} \right)^2}{N\alpha^2 \cdot \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}}$$

$$\therefore \cos^2 \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2} (1 + \cos\theta)$$

代入得

$$\frac{\overline{h'^2_{max}}}{\overline{h_l^2}} = \frac{1 - \cos\theta}{2} N$$

当取 $\cos\theta = \frac{1}{3}$ 时

$$\frac{\overline{h'^2}_{n,x}}{\overline{h_t^2}} = \frac{1}{3} N$$

$$\frac{\overline{h'^2}_{n,x}}{(\overline{h_t^2})^{\frac{1}{2}}} = 0.577\sqrt{N}$$

实际上分子链的内旋转不仅必须保持一定的键角，而且也不是自由的，它是受非键合原子或原子团间作用力的牵制而只能作受阻的内旋转。相应条件下所获得的均方末端距表征为 $\overline{h^2}$ 。根据统计计算

$$\overline{h^2} = \frac{1 + \cos\theta}{2} \left[1 - \frac{N(1-\eta)(1-\cos\theta)}{6} \right] N^2 a^2$$

式中 η ——是与内旋转活化能有关的某个函数。若某高聚物分子链的内旋转活化能愈大，则它的 η 值也愈大。在这种情况下

$$\begin{aligned} \frac{\overline{h'^2}_{n,x}}{(\overline{h^2})^{\frac{1}{2}}} &= \frac{Na \left(\frac{1 + \cos\theta}{2} \right)^{\frac{1}{2}}}{Na \left(\frac{1 + \cos\theta}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{N(1-\eta)(1-\cos\theta)}{6} \right]^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{1}{\left[1 - \frac{N(1-\eta)(1-\cos\theta)}{6} \right]^{\frac{1}{2}}} = DR_{n,x} \end{aligned}$$

$DR_{n,x}$ 表征了高聚物长链分子最大可能发生的形变量，它和该高聚物的形变弹性有密切的关系。根据上式可知

A 提高成纤高聚物的分子量对提高该高聚物所制得纤维的形变弹性是有帮助的

B 相应减小分子链的内旋转活化能，对子提高该高聚物分子链的柔性以及制品的形变弹性等都是有利的。

$$\therefore \overline{h^2} > \overline{h_t^2} > \overline{h_0^2}$$

$$\therefore \frac{\overline{h^2}}{\overline{h_t^2}} > 1$$

相应 $\left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_t^2}} \right)^{\frac{1}{2}} > 1$

上述 $(\overline{h^2}/\overline{h_t^2})^{\frac{1}{2}}$ 值是常用于表征高聚物分子形态的参数之一。其值愈小，当反映该高聚物的分子链愈柔。表1—9中列出了几种典型高聚物的 $(\overline{h^2}/\overline{h_t^2})^{\frac{1}{2}}$ 值。