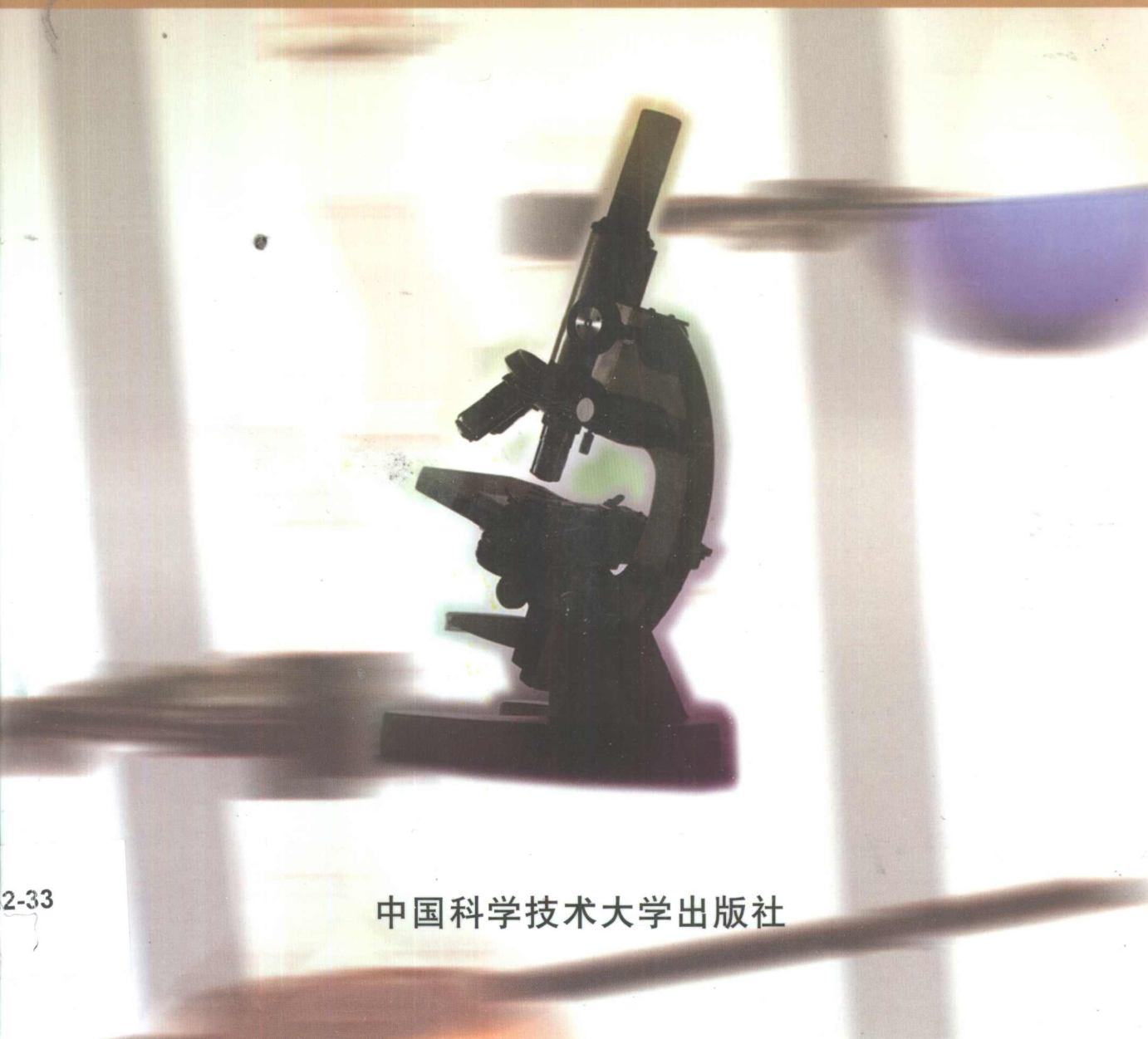


GAO FENZI WULI SHIYAN

# 高分子物理实验

何平笙 杨海洋 朱平平 瞿保均 编



2-33

中国科学技术大学出版社

# 高分子物理实验

何平笙 杨海洋 朱平平 瞿保均 编

中国科学技术大学出版社

2002 · 合肥

**图书在版编目(CIP)数据**

高分子物理实验/何平笙等编. —合肥:中国科学技术大学出版社,2002.3  
ISBN 7-312-01355-4

I. 高… II. 何… III. 高聚物物理学—实验—高等学校—教材 IV. O631-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 012160 号

中国科学技术大学出版社出版发行  
(安徽省合肥市金寨路 96 号,230026)  
中国科学技术大学印刷厂印刷  
全国新华书店经销

开本: 787 × 1096/16 印张: 9.125 字数: 234 千  
2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月第 1 次印刷  
印数: 1-3000 册  
定价: 12.00 元

# 序 言

高分子物理实验课是高分子化学和物理专业本科生的必修课,是为高分子合成、聚合物的结构与性能、高分子加工等课程开设的一门配套实验技术课。由于高分子物理是包括以聚合物为对象的全部物理内容的课程,该实验课涉及的领域十分广泛,包括高分子化学、高分子物理、物理化学、结构化学等多门学科,因此高分子物理实验课是培养学生综合运用各种实验技术能力的重要一环。为了顾及学时和实验条件,本实验课在选取实验时有如下几个方面的考虑:

## 一、高分子物理实验教学应充分揭示聚合物和小分子化合物在结构与性能上的显著差别

1. 粘度法测定聚合物的分子量。聚合物的最大特点是它的分子大、分子量高。测定聚合物的分子量是高分子物理最基本的实验技术。聚合物分子量的测定方法很多,有冰点降低、沸点升高、端基滴定、渗透压、光散射、体积排除色谱等,其中以毛细管粘度计为工具的粘度法最为简单和实用。通过测定粘度,可以使学生理解聚合物分子量的统计平均意义。

2. 分级。聚合物的分子量多分散性是聚合物的另一特点,因此,测定分子量分布应作为高分子物理的基本实验之一。尽管现在有了体积排除色谱这样自动化仪器,但根据聚合物分子量溶解度依赖性的溶解分级法仍不失为经典的实验方法,对学生高分子溶液方面动手能力的训练帮助尤大,并且也是制备宏观量单分散试样的必要手段。

3. 溶胀。高弹性是聚合物特有的性能,橡胶又是一种非常特殊的高分子材料,在分子科学的建立方面有特殊的作用。作为交联高分子的橡胶在溶剂中不会溶解,只能溶胀,又是高分子的特点之一。用容量法开设溶胀实验,装置简单,又能联系高分子溶液理论和高弹性理论。

4. 玻璃化转变。玻璃化转变尽管不是聚合物特有的,但在通常的实验条件下(室温上下几十度和一般应变速率下)聚合物却表现出明显的玻璃化转变现象。测定玻璃化转变温度最经典的实验是体膨胀计法测定的比容-温度曲线,由曲线两端的直线部分外推其交点即为玻璃化温度  $T_g$ 。比容-温度曲线最容易用自由体积理论来解释,因此是最基本的高分子物理实验。由于不同升温(或降温)速率(这一点在实验上是很容易做到的)所得的  $T_g$  也不同,对理解存在于聚合物中的松弛现象很有帮助。体膨胀计实验简单,是不能放弃的有用实验。形变-温度曲线也是很普通的高分子实验,它不但可以反映聚合物的三种力学状态,确定非晶态聚合物的  $T_g$ 、粘流温度  $T_f$  以及结晶聚合物的熔融温度  $T_m$ ,从而估计被测试样的使用温度,由它也可以理解玻璃化转变温度的动力学本质。

5. 银纹。银纹是聚合物断裂中的特殊现象,与裂纹不同,银纹并不是全空的,其中还有50%以上的聚合物。因此银纹实验(包括溶剂致裂)既可以了解聚合物的屈服、断裂,也可以理解聚合物断裂的环境稳定性。银纹实验装置也很简单,完全可以自己制作。

6. 球晶的观察。球晶是聚合物结晶的特殊形式。由于大分子的极端不对称性,聚合物的晶态比小分子的晶态有序性差,而非晶态的有序性又比小分子的来得好。通过聚合物球晶的观察,不但能对聚合物的这个特点有所了解,并且可以学会用光学显微镜或小角激光光散射装置观察聚合物结晶形态的实用方法。

下面提及的用计算机做的高分子链内旋转、柔性等也属于这种情况。

## 二、高分子物理实验应以自己动手搭配装置为原则

鉴于当前高校普遍存在的经费不足情况,高分子物理实验课应尽量节省诸如溶剂、材料等消耗和自己动手制作实验装置。譬如在粘度法测定聚合物分子量实验中,聚合物试样可以采用聚乙烯醇,从而溶剂就是最便宜的水。目前几乎没有专门为高分子物理教学生产的实验设备,要添置本为供科研用的设备用于教学实验是经费不允许的。因此有必要自己动手来制作教学实验的简易设备。像聚合物的形变-温度曲线仪,可以用差动变压器测定形变,调压变压器控制等速升温,广口杜瓦瓶作为保温外套制作专用形变-温度曲线测定装置,效果很好,且经久耐用,不易损坏。又如银纹测定仪是最简单的螺杆拉伸装置拉伸聚苯乙烯片条(利用磁带外盒裁得),用商品弹簧秤来测定应力。特别是自己动手制作实验装置可以要求学生亲自来组合和连线,大大增强了学生做实验的积极性。

## 三、高分子物理实验教学应及时反应高分子物理的研究成果

譬如,我们研制的研究热固性树脂和树脂基复合材料的动态扭振法以树脂固化时力学量的变化来反映交联反应,监测树脂从液态到固态转变的全过程,逼真地模拟整个成型工艺,并反映树脂力学性能随温度变化的规律,得到一些固化反应表观动力学的参数。把树脂固化仪用于学生教学实验,求取环氧树脂的凝胶化时间和固化表观活化能,很有新意。

## 四、尽量把计算机技术引入到高分子物理实验教学中去

近年来,由计算机主宰的能够模拟真实发展体系的结构与行为的方法形成了一个全新的领域,这就是“分子模拟”。随着计算机技术的迅速发展,已有大量计算机软件用于高分子科学中的链结构、凝聚态结构、Monte Carlo 模拟以及聚合物材料设计等。但至今还没有用计算机开设高分子教学实验的报道。我们认为,与传统的动手实验相比,高分子教学中的计算机实验无疑将在直观性和兴趣性方面有它的独特之处。我们用中国科学院北京化学研究所开发的“分子的性质”(简称 MP)软件开设了两个实验:即《用“分子的性质”软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子并计算它们末端的直线距离》和《用“分子的性质”软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量》,涉及定向聚合、高分子链的内旋转和内旋转能、柔性和末端距等知识点。MP 是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理和化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动,分子间氢键的缔合作用与解缔行为,分子在表面的吸附行为以及分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家、实验物理学家方便地使用分子模拟方法在屏幕上看到分子的运动,像电影一样逼真。上述两个实验开设几年来,学生反映良好。屏幕上大分子链和三维空间的旋转栩栩如生,有以前用实体分子模型达不到的效果;同时学生对做实验的兴趣大增,争着亲自在计算机上操作。并且,由于此类实验一旦计算机和软件具备,平时几乎不需要维持费,对实验教学也是十分有利的。

当然,作为教材,对那些目前社会上已不常使用的实验技术,已下决心从教学实验中删去。如果读者需要了解更多的高分子物理实验和中国科学技术大学高分子物理课程的教改动态,可以阅读如下的一般参考书和参考文献。

## 五、参考文献

1. 北京大学化学系高分子教研室. 高分子实验与专论. 北京: 北京大学出版社, 1990
2. 拉贝克 J F 著, 吴世康, 漆宗能等译. 高分子科学实验方法, 物理原理与应用. 北京: 科学出版社, 1987
3. 复旦大学高分子科学系高分子科学研究所编. 高分子实验技术(修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1996
4. 邵毓芳, 嵇根定编. 高分子物理实验. 南京: 南京大学出版社, 1998
5. 何平笙. 关于“聚合物的结构与性能”课的教学主线. 高分子通报, 1997, (2): 122
6. 何平笙, 杨小震. “分子的性质”软件用于高分子科学教学实验. 高分子通报, 2000, (1): 86
7. 何平笙. 高分子物理实验初探. 高分子通报, 2000, (2): 94,
8. 何平笙. 如何培养高分子物理专门人才. 高分子通报, 2000, (3): 89
9. 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 在“聚合物的结构与性能”课程中讲透聚合物的特点. 高分子通报, 2001, (4): 74

何平笙

2001年9月于中国科学技术大学

# 目 录

序言 .....	(I)
实验一 用“分子模拟”软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子并计算它们末端的直线距离 .....	(1)
实验二 用“分子模拟”软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量 .....	(9)
实验三 密度梯度管法测定聚合物的密度和结晶度 .....	(17)
实验四 偏光显微镜法观察聚合物球晶 .....	(21)
实验五 小角激光光散射法测定聚合物球晶 .....	(24)
实验六 油浸法测定合成纤维的双折射 .....	(28)
实验七 示差扫描量热法测定聚合物的热性能 .....	(32)
实验八 膨胀计法测定聚合物的玻璃化转变温度 .....	(36)
实验九 聚合物的形变-温度曲线 .....	(40)
实验十 动态扭振法测定热固性树脂的固化曲线 .....	(48)
实验十一 动态粘弹谱仪测定聚合物的动态力学性能 .....	(58)
实验十二 动态振簧法测定聚合物的动态力学性能 .....	(66)
实验十三 聚合物的应变软化和细颈 .....	(72)
实验十四 聚合物的银纹 .....	(81)
实验十五 聚合物的体积电阻系数和表面电阻系数的测定 .....	(85)
实验十六 溶胀平衡法测定交联聚合物的交联度 .....	(90)
实验十七 稀溶液粘度法测定聚合物的分子量 .....	(95)
实验十八 粘度计的动能校正 .....	(102)
实验十九 逐步沉淀分级法 .....	(106)
实验二十 体积排除色谱法测定聚合物的分子量分布 .....	(111)
实验二十一 不同负荷下聚合物熔体流动速率的测定 .....	(117)
实验二十二 转矩流变仪测定聚合物熔体流变性能 .....	(122)
实验二十三 用双螺杆挤出机制备聚烯烃阻燃粒料 .....	(129)

# 实验一 用“分子模拟”软件构建全同立构聚丙烯分子、聚乙烯分子并计算它们末端的直线距离

## 一、实验目的

1. 了解用计算机软件模拟大分子的“分子模拟”(MP)新趋势。
2. 学会用“分子模拟”软件构造聚乙烯、聚丙烯大分子。
3. 计算主链含 100 个碳原子的聚乙烯、聚丙烯分子末端的直线距离。

## 二、实验原理

已经知道,C-C单键是 $\sigma$ 键,其电子云分布具有轴对称性。因此, $\sigma$ 键相连的两个碳原子可以相对旋转而影响电子云的分布。原子(或原子基团)围绕单键内旋转的结果将使原子在空间的排布方式不断地变换。长链分子主链单键的内旋转赋予高分子以柔性,致使高分子链可任取不同的卷曲程度。高分子链的卷曲程度可以用高分子链两端点间直线距离——末端距 $h$ 来度量。高分子链曲越厉害,末端距越短。高分子长链能以不同程度卷曲的特性称为柔性。高分子链的柔性是聚合物高弹性的根本原因,也是决定聚合物玻璃化转变温度高低的主要因素。高分子链的末端距是一个统计平均值,通常采用它的平方的平均,叫做均方末端距 $\overline{h^2}$ ,通常是用高分子溶液性能的实验来测定的。

我们知道,C-C单键( $\sigma$ 键)具有轴对称的电子云。因此,C-C单键可以以键向为轴相对地内旋转,即在保持键角( $\varphi = 109^\circ 28'$ )不变的情况下, $C_3$ 可处于 $C_1-C_2$ 旋转而成的圆锥的底圆边上的任何位置(自由内旋转),同样, $C_4$ 可处在 $C_2-C_3$ 旋转而成的圆锥的底圆边上的任何位置,以此类推(图1-1)。这种由于围绕单键内旋转而产生的空间排布叫作构象。高分子链是由成千上万个C-C单键所组成的,每个单键又都可不同程度地内旋转。这样,由于分子的热运动,分子中原子在空间的排布可随之不断变化而取不同的构象,表现出高分子链的柔性。高分子链的柔性是聚合物分子长链结构的产物,是聚合物独特性能——高弹性的依据。

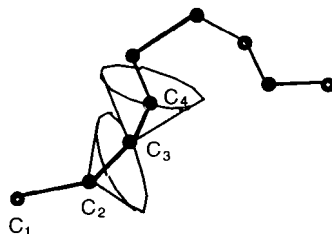


图 1-1 C-C 单键的内旋转



尽管实际上高分子链中键角是固定的,内旋转也不是完全自由的,高分子链仍然能够由于内旋转而很大程度地卷曲(图1-2)。分子越卷曲,相应的构象数目越多,构象熵就越大。由热力学可知,在一定温度下柔性高分子链的形态总是趋于构象熵为最大的最可几状态。分子链的卷曲使得高分子链两个端点之间的直线距离大大缩短。卷曲越厉害,末端间直线距离越

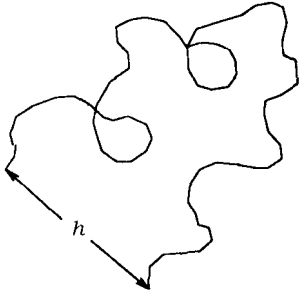


图1-2 高分子链末端的距离

短。因此可以用高分子链末端的距离——末端距  $h$  来表征高分子链的形态。当然,因为分子内旋转经常在改变它们的构象,因此必须用统计平均的方法,即所谓的“均方末端距”  $\overline{h^2}$ ,它是指高分子链两端间的直线距离  $h$  平方的平均值。下面我们从无规行走问题来推导均方末端距  $\overline{h^2}$ 。

一维空间的无规行走是数学上早已解决的问题。它假定有一盲人在一直线上无目的地乱走,每走一步的距离为  $b$ 。因为是无规行走,因此向前走和向后走的几率相同,均为  $1/2$ ,问走了  $N$  步以后,他走了多少距离

(图1-3)? 显然这距离是不确定的,在多次实验后可得到一个分布。设他在走了  $N$  步以后到达  $m$  点,  $m > 0$ , 所以向前走的步数比向后走的步数多, 即有  $\frac{N+m}{2}$  步是向前的,  $\frac{N-m}{2}$  步是向后的, 则到



图1-3 一维空间的无规行走

达  $m$  的几率  $W(m, N)$  应为它们之间多种可能的组合数

$$\begin{aligned} W(m, N) &= \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{N+m}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{N-m}{2}} \\ &= \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \end{aligned}$$

实际情况总是  $N \geq 1$  和  $m \leq N$ , 则可利用阶乘的 Stirling 近似

$$\ln n! = n \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi n}$$

则

$$\begin{aligned} \ln W(m, N) &= \ln N! - \ln \left(\frac{N+m}{2}\right)! - \ln \left(\frac{N-m}{2}\right)! + N \ln \frac{1}{2} \\ &= N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} - \frac{N+m}{2} \ln \frac{N+m}{2} \\ &\quad + \frac{N+m}{2} - \ln \sqrt{2\pi \frac{N+m}{2}} - \frac{N-m}{2} \ln \frac{N-m}{2} \\ &\quad + \frac{N-m}{2} - \ln \sqrt{2\pi \frac{N-m}{2}} + N \ln \frac{1}{2} \end{aligned}$$

化简, 并为利用  $m \leq N$  的条件, 把变数写成  $\frac{m}{N}$ , 当  $N$  足够大时, 凡  $\left(\frac{m}{N}\right)^2$  项均忽略不计, 则上式简化为

$$\ln W(m, N) = -\frac{N+m}{2} \ln \left(1 + \frac{m}{N}\right) - \frac{N-m}{2} \ln \left(1 - \frac{m}{N}\right) + \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

再利用

$$\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{x^2}{2} + \dots$$

并忽略  $\left(\frac{m}{N}\right)^2$  项, 则

$$\ln W(m, N) = -\frac{1}{2} \frac{m^2}{N} + \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

所以在走了  $N$  步后, 到达  $m$  点的几率  $W(m, N)$  为

$$W(m, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}} \quad (N \gg 1, m \ll N)$$

这是一个高斯分布函数。

若  $m$  点离原点的距离  $x = mb$ , 而  $\Delta x = 2b$ , 则在走了  $N$  步后, 行走距离在  $x + \Delta x$  之间的几率为

$$\begin{aligned} W(x, N) \Delta m &= \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}} \frac{\Delta x}{2b} \\ W(x, N) dx &= \frac{1}{\sqrt{2\pi Nb^2}} e^{-\frac{x^2}{2Nb^2}} dx \\ &= \frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta'^2 x^2} dx \end{aligned}$$

这里,  $\beta'^2 = \frac{1}{2Nb^2}$ 。

此结果可推广到三维空间无规行走中(图 1-4)。假定每走一步  $b$  的方向与  $x$  轴的夹角为  $\theta$ , 则  $b$  在  $x$  轴上的投影  $b_x = b \cos \theta$ , 它的平方的平均值为

$$\overline{b_x^2} = \overline{b^2 \cos^2 \theta}$$

但

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int_0^\pi \cos^2 \theta \frac{2\pi b^2 \sin^2 \theta}{4\pi b^2} d\theta = \frac{1}{3}$$

所以

$$\overline{b_x^2} = \frac{b^2}{3} \quad \text{或} \quad \sqrt{\overline{b_x^2}} = \frac{b}{\sqrt{3}}$$

即在空间每走一步  $b$ , 相当于在  $x$  轴上走了  $\frac{b}{\sqrt{3}}$  步。对  $y$  轴、 $z$  轴也一样。独立事件的几率相乘, 因此, 在走了  $N$  步后到达距离原点为  $h \rightarrow h + dh$  的球壳  $4\pi h^2$  中的几率为

$$\begin{aligned} W(h, N) dh &= W(h_x, N) dh_x W(h_y, N) dh_y W(h_z, N) dh_z \\ &= \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 h_x^2} dh_x \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 h_y^2} dh_y \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 h_z^2} dh_z \\ &= \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh \end{aligned}$$

这里,  $h_x = x$ ,  $h_y = y$ ,  $h_z = z$ , 且

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

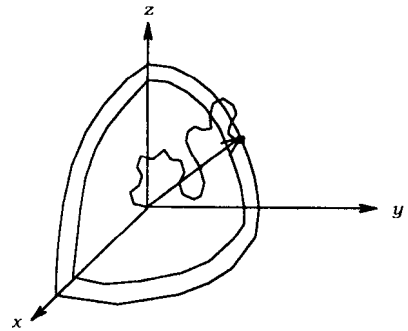


图 1-4 三维空间的无规行走

$$\beta = \frac{1}{2Nb_x^2} = \frac{1}{2Nb_y^2} = \frac{1}{2Nb_z^2} = \frac{3}{2Nb^2}$$

为了把三维空间无规行走问题引用到高分子链末端距的计算上,我们假定

- (1) 高分子链可以分为  $N$  个统计单元;
- (2) 每个统计单元可看作长度为  $b$  的刚性棍子;
- (3) 统计单元之间为自由联结,即每一统计单元在空间可不依赖于前一单元而自由取向;
- (4) 高分子链不占有体积。

这样,求解高分子链末端距问题的数学模式就与三维空间无规行走问题完全一样了。

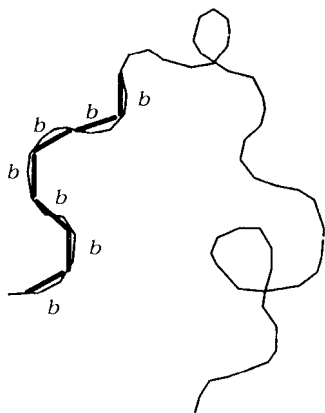


图 1-5 高斯统计链

若把高分子链的一端固定在坐标原点,则出现高分子链末端长为  $h$  的几率,即与三维行走的模式一样。这样的高分子链通常叫作高斯链(图 1-5)。高斯链是真实高分子链的一个很好的近似。根据均方末端距  $\overline{h^2}$  的定义可求得

$$\overline{h_0^2} = \int_0^\infty h^2 W(h) dh = \frac{3}{2\beta^2} = Nb^2$$

下标“0”专指高斯链。

高斯链模型清楚表明,由于高分子链的内旋转,使得末端距离大大缩短,  $\overline{h_0^2}$  正比于链段数  $N$ ,即  $\overline{h_0^2} \propto N$ ; 而如果高分子链完全伸直,则其均方末端距  $\overline{h^2}$  正比于链段数  $N$  的平方,即  $\overline{h_{伸直}^2} \propto N^2$ 。因此,  $\frac{\overline{h_{伸直}^2}}{\overline{h_0^2}} \propto N$ ,而  $N$  是

一个很大的数,所以  $\overline{h_{伸直}^2}$  比起  $\overline{h_0^2}$  来是很大的。这就是橡胶的拉伸可产生极大形变的原因。

高分子材料的飞速发展使传统的研制方法——单纯的实验方法难以应付。最近几年,由计算机主宰的能够模拟真实发展体系的结构与行为的方法形成了一个全新的领域,特别有助于高分子材料的研制,在学术界和工业界都引起了很大的反映。这个新领域就是“分子模拟”。

“分子模拟”是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理和化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动,分子间氢键的缔合作用与解缔行为,分子在表面的吸附行为以及分子的扩散等)。该法能使一般的实验化学家、实验物理学家方便地使用分子模拟方法在屏幕上看到分子的运动,像电影一样逼真。

### 三、实验装备

1. CPU 386 以上计算机,5 兆以上的硬盘。
2. VGA 以上显示器。
3. 鼠标器。
4. DOS 3.30 以上,运行于 386 增强模式下的 Windows 3.1。
5. MP(Molecular Properties)分子模拟软件(3 张 1.44 兆软盘)。

#### 四、实验步骤

软件的界面由主窗口、图形窗口、按钮窗口和菜单窗口组成(图 1-6)。主窗口位于屏幕的右上角,关闭主窗口也就退出了 MP 软件。屏幕上最大的是图形窗口,用来显示三维的分子图形。其中化学键用线段表示,而用不同颜色表示不同元素:白色为氢,绿色为碳,红色为氧。按钮窗口有三个按钮:“主菜单窗口按钮”是将菜单窗口返回主菜单窗口;“居中按钮”是计算机根据所画分子的大小和形状,自动选择合适的放大比例,把分子图形显示在图形窗口的中间,而“全不选中按钮”将使所有的原子退出被选中状态。




图 1-6 MP 软件的界面

所有操作均由鼠标器的左、右键以及它们与 **[Shift]**、**[Ctrl]** 键的组合来实现。因此首先必须学习这些操作。


##### 1. 学习鼠标器功能


**鼠标器左键:** 按鼠标器的左键可以选中光标对准的一个原子,屏幕上用红色的十字表示选中的原子;如果该原子已被选中,按鼠标器的左键将使该原子取消选中。


**鼠标器右键:** 按鼠标器的右键并保持,光标将变为 。这时如果上下移动鼠标器,分

子图形将沿着通过分子中心的水平轴旋转;如果左右移动鼠标器,图形将沿通过分子中心的垂直轴旋转。

**[Shift] + 鼠标器左键:** 按 **[Shift]** + 鼠标器左键可以选中该原子所在的分子;如果该分子已被选中,按此键将使该分子取消选中。

**[Shift] + 鼠标器右键:** 按下 **[Shift]** + 鼠标器右键并保持,光标将变为 。这时如果绕分子中心移动鼠标器,分子图形将沿着通过分子中心且垂直屏幕的轴旋转。

**[Ctrl] + 鼠标器左键:** 按下 **[Ctrl]** + 鼠标器左键并保持,光标将变为 。这时如果移动鼠标器,分子图形将沿屏幕平面移动。

**[Ctrl] + 鼠标器右键:** 按下 **[Ctrl]** + 鼠标器右键并保持,光标将变为 。这时如果向上移动鼠标器,分子图形将放大;如果向下移动鼠标器,分子图形将缩小。

## 2. 几个菜单窗口

**[Main Menu]** 是主菜单窗口,其中含有 10 个菜单。与本实验有关的单个菜单是 **[File]**、**[Select]**、**[Build]**、**[Label]**、**[Analyse]**、**[Quit]**(图 1-7)。

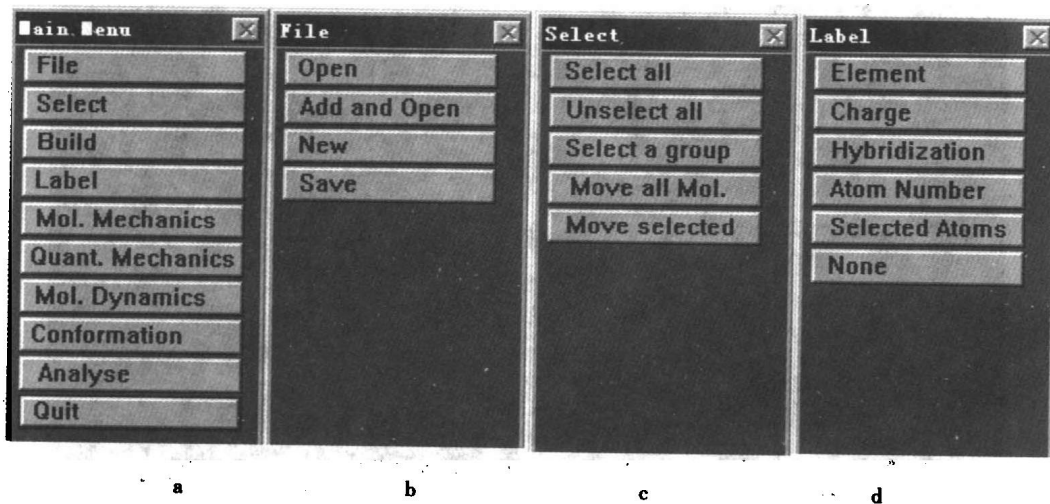


图 1-7 “分子模拟”(MP)软件中的主菜单窗口(a)和几个有用的菜单窗口(b~d)

**[File]** 包括文件的“打开”、“存盘”以及整个软件“退出”的 **[Quit]** 是最明白不过的了,不再赘述。

**[Select]** 菜单窗口可进行原子或分子的选择操作,包括如下几个选项:**[Select all]** 和 **[Unselect all]** 分别为选中所有的原子和退出所有被选中的原子。**[Select a group]** 则是选中一组原子(分别选中起点原子和终点原子,按 **[Select a group]** 就能把起点原子到终点原子间的原子全部选中,包括支链上的原子)。**[Move all Mol.]** 和 **[Move selected]** 分别是用鼠标器移动所有分子和被选中的分子。

**[Label]** 菜单窗口包括如下的选项:**[Element]**、**[Charge]**、**[Hybridization]** 和 **[Atom Number]** 是分别用来标出每个原子的元素符号、电荷、杂化状态和原子的编号。**[Selected Atom]** 标出选中原子的原子编号。**[None]** 则是去掉所有的标签。

[Build] 菜单窗口包括如下的选项: [Add] 可在被选中的氢原子(如果不是氢原子,要先用[Change]变为氢原子)上连接新的基团(新基团菜单在按[Add]时会自动弹出在屏幕的右侧)。  
[Delete] 可删除所有选中的原子以及与选中的原子相连的氢原子。[Bond] 可改变选中的两个原子间的化学键,如变单键为双键或连接两个原子。[Change] 可改变原子的属性(当有一个原子被选中时);改变键长(当有两个原子被选中时);改变平面角(当有三个原子被选中时)和改变二面角(当有四个原子被选中时)。  
[Unselect all] 则是将所有原子退出选中状态。

在[Analyse] 菜单窗口中,对本实验有用的是[Measure], 它可以用来测量或改变键长、平面角、二面角。只要按[Measure] 键,将会根据选中的原子数目弹出相应的对话框,测量键长、平面角或二面角。

### 3. 构建全同立构聚丙烯分子

在计算机屏幕上构建聚合物分子就好像是在合成实验室的玻璃瓶中做聚合反应。单体就在[Build] 菜单窗口中的[Add] 菜单中,选择单体不同的活性位置相当于是选用不同的聚合引发剂,结果将是不同空间立构的聚合物分子。为构建全同立构聚丙烯分子,从主菜单窗口中选择[Build], 出现构造[Build] 菜单窗口,再选择[Add], 出现有各分子基团的窗口(图 1-8),从中选取乙基片段,用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从[Add] 菜单窗口中选取甲基片段,至此完成了丙烷分子的构建。重复以下的操作:用鼠标器标亮其中的一个氢原子,从[Add] 菜单中选择甲基和乙基片段,即可完成聚丙烯分子的构建。这里重要的是要选对合适的氢原子,不然就不能得到全同立构聚丙烯分子,而是无规立构的聚丙烯分子。如是,则构建完聚丙烯分子结构模型之后,从主菜单窗口中选择[Build] 再选择[Change], 用鼠标器标亮扭转角的四个原子,将 Torsion 角调整为  $180^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $60^\circ$ 、..., 即 TGTG... 的构型,即可得全同立构聚丙烯的分子。

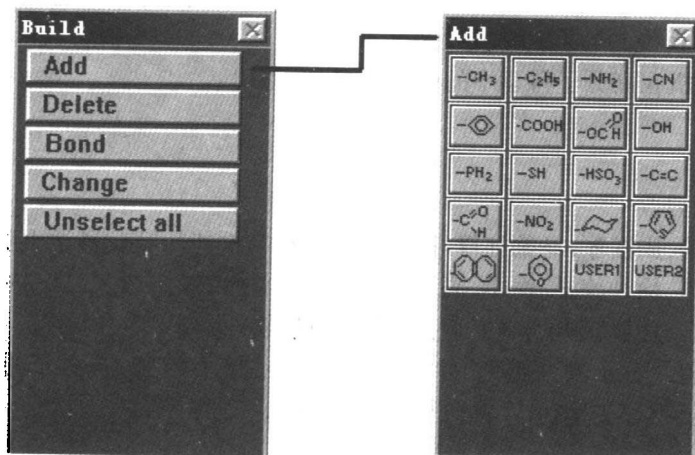


图 1-8 [Build] 菜单和其中的可加成的分子片段

构建 100 个碳原子的全同立构和无规立构聚丙烯分子,标亮第一个碳原子和最后一个碳原子,选择[Analyse], 再选择[Measure], 这时得到的数据即是该聚丙烯分子片段的末端距离(图 1-9)。比较全同立构分子和无规立构分子末端距离的大小。通过不同的旋转,再测量它

的末端距离,从中来理解内旋转对高分子链末端距的极大影响,既有屏幕上的直观形象,又有真实测量值。

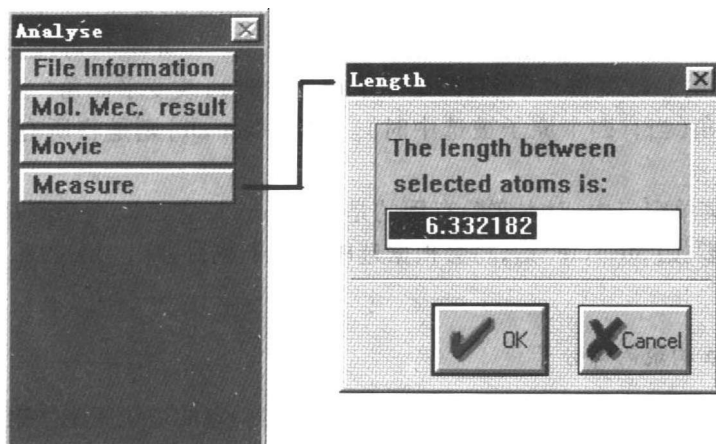


图 1-9 测定所选末端之间的距离

#### 4. 构建聚乙烯分子

用与 3 中相同的步骤构建若干个含 100 个碳原子的无规线团聚聚乙烯分子,测定它们的末端距离。从中来理解  $-C-C-$  键内旋转引起的分子卷曲程度。

### 五、思考题

1. 为什么在本实验情况下我们一再把第一个碳原子到最后一个碳原子的距离叫做末端距离,而不称通常所说的(均方)末端距?
2. 你对计算机在分子科学中的应用有多少了解?

### 六、参考文献

1. 徐种德,何平笙,周漪琴,马德柱等. 高聚物的结构与性能. 北京:科学出版社, 1981
2. 马德柱,何平笙,徐种德,周漪琴. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京:科学出版社, 1995
3. 杨小震,赵亚东,陆群. MP 分子的性质(分子模拟软件), 1995
4. 何平笙,杨小震. “分子的性质”软件用于高分子科学教学实验. 高分子通报, 2000, (1): 86
5. 何平笙. 高分子物理实验初探. 高分子通报, 2000, (2): 94

# 实验二 用“分子模拟”软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量

## 一、实验目的

1. 了解用计算机软件计算大分子分子参数的新趋势。
2. 学会用“分子模拟”软件构造聚丙烯酸甲酯。
3. 用“分子模拟”软件计算聚丙烯酸甲酯的构象能量。

## 二、实验原理

由于 C-C 单键的内旋转(图 2-1),使得大分子长链具有了所谓的柔性。长链分子的柔性是聚合物特有的属性,是橡胶高弹性的根由,也是决定高分子形态的主要因素,对聚合物的

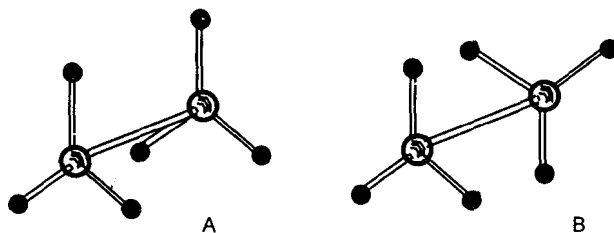


图 2-1 乙烷分子中氢原子在空间的不同排布  
A. 叠同式; B. 交叉式。

物理力学性能有根本的影响。高分子链相邻链节中非键合原子间相互作用——近程相互作用的存在,总是使实际高分子链的内旋转受阻(图 2-2)。分子内旋转受阻的结果是使高分子链

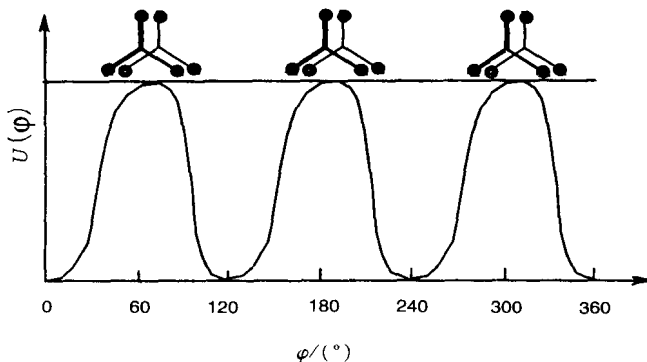


图 2-2 乙烷分子的内旋转位能曲线(●为氢原子)



在空间所可能有的构象数远远小于自由内旋转的情况。受阻程度越大,可能的构象数目越少。因此高分子链的柔性大小就取于分子内旋转的受阻程度。再有,高分子链由一种构象转变到另一种构象时,各原子基团间的排布发生相应的变化,其间相互作用能也随之改变(图 2-3)。

大多数柔性大分子可以在一系列不同的构象态之间变化。因此比较柔性分子的重要任务之一就是进行构象态的比较。尽管大部分的构象态是那些具有低能量的构象态。但是并不是说只有低能量的构象态才能参加分子间的相互作用。

“分子模拟”是用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子的结构与行为,进而模拟分子体系的各种物理和化学性质。分子模拟法不但可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为(如分子链的弯曲运动,分子间氢键的缔合作用与解缔行为,分子在表面的吸附行为以及分子的扩散等)。该法还能应用分子力学及分子动态学来进行分子动态的计算。把“分子模拟”用来计算构象能量是该软件的重要用途之一。

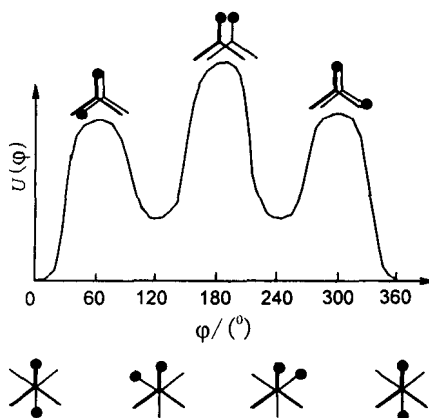


图 2-3 1,2-二氯乙烷分子的内旋转位能曲线(●为氢原子)

原子组成分子,原子与原子之间的空间位置,由于键与键之间的伸缩、弯曲和扭转角的变化而不断变化。占主导地位的排列方式当然是低能量的。通过分子力学及分子动态学的计算,可将分子几何以及相应的能量计算出来,并由此得到逼近真实分子体系的知识。

分子中原子之间的拓扑结构是由分子力场而不是重力场确定的。整个分子的势能被分子力场确定,或者说,分子力场在分子的势能函数中被表达。分子的势函数由原子间键合相互作用项与非键合相互作用项两部分组成:

$$V = V_{\text{bonded}} + V_{\text{non-bonded}}$$

描述键合项的势函数叫“内坐标势函数”,即由分子的键长伸缩、键角弯曲、键扭转和面外弯曲组成的坐标系。由四项组成的键合项势函数为

$$V_{\text{bonded}} = V_b + V_\theta + V_\tau + V_\alpha$$

这里,  $V_b$  为键伸缩函数;  $V_\theta$  为键角弯曲函数;  $V_\tau$  为键扭转函数;  $V_\alpha$  为键角面外弯曲函数。非键合项的势函数也叫“原子对儿势函数”:

$$V_{\text{non-bonded}} = V_e + V_{\text{vdW}} + V_{\text{hb}}$$

包括静电能( $e$ )、范德华能( $\text{vdW}$ )、氢键能( $\text{hb}$ )三个子项。在本软件中分子力场是以 MM2 为基础的改进力场。

“原子的种类”是指同种元素的原子由不同的键接方式,或不同的原子轨道杂化方式所引起的种类上的不同(这里不是讲化学元素各异的原子的种类),这是一个十分重要的问题。因此,  $\text{sp}^2$  成键方式的碳和  $\text{sp}^3$  成键方式的碳不是一种碳,它将造成相应的力场参数在内坐标势函数和原子对儿势函数的不同。

区别原子种类采用“原子种类的编码”,如 C-2、C-3、C-R、N-2、O-3、Br、Si,该编码的头一或两位是用字母表达元素,在“-”后面的数字表示原子轨道杂化形式:2 为  $\text{sp}^2$ ,3 为  $\text{sp}^3$ ,R 为芳香环上的等。有时第四位上也会出现数字,如 C-32,表示它含有两个氢。

本软件提供 24 个使用的元素,有 C、H、O、N、F、Cl、Br、I、S、Si、P、B、Ge、Sn、Se、