

科学版 XUEXI ZHIDAO XILIE
学习指导系列

高分子物理

董炎明
胡晓兰

编著

学习指导



科学出版社
www.sciencep.com

科学版学习指导系列

高分子物理学习指导

董炎明 胡晓兰 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是高等学校高分子物理课程的教学指导书。全书共 13 章,内容包括高分子链的结构、聚集态结构、溶液性质,聚合物的相对分子质量、相对分子质量分布、分子运动和转变、橡胶弹性、黏弹性、力学性质、电学性质、分析测试方法、综合性练习题和考研模拟试题,涵盖了高分子物理课程的各个部分,同时展现了不同的出题方式。每一章都有简明扼要的内容介绍、明确的知识点要求,大量的例题、习题和名词(术语)。

本书适合作为各类高等学校高分子专业的教材或教学辅导书,也适合作为其他相关专业高分子物理课程的参考书。此外,本书还特别适合作为考研参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理学习指导 / 董炎明, 胡晓兰编著. —北京: 科学出版社, 2005
(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-015362-6

I. 高… II. ①董…②胡… III. 高聚物物理学-高等学校-教学参考资料 IV. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 052138 号

责任编辑: 杨向萍 吴伶伶 / 责任校对: 朱光光

责任印制: 安春生 / 封面设计: 耕者工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005 年 8 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2005 年 8 月第一次印刷 印张: 32

印数: 1—3 000 字数: 613 000

定价: 42.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈路通〉)

前 言

学习理工科的学生都有一种共识,那就是:一本书的习题往往是该书的精华所在,借着做习题的练习,才能对书中的原理彻底地吸收与了解。为了帮助学习高分子物理课程的学生更好地学习,作者早就从 1982 年开始收集材料,于 1985 年油印了第一个版本的《高分子物理习题集》,并用于教学实践。此后近 20 年来经过了多次修改再版,但均只限于校内使用。在 2002 年复旦大学与教育部高等学校高分子材料与工程专业教学指导分委员会联合举办的“高分子物理课程中青年骨干培训班”上讲授示范课期间,作者得到来自全国各地高校教师们的鼓励,决心在原习题集的基础上,进一步扩充整理,编写成书。书中不仅提供了大量的例题和习题(共 2000 多道),而且对高分子物理的主要内容、知识要点和重要概念都用简洁的语言给予较全面的介绍,使读者在短时间内能掌握高分子物理的要领,并通过习题巩固和加深这些知识。本书对大量各类习题进行了归纳整理,读者从题目的分布可以总结出高分子物理课程学习的重点。除了与教科书对应的各章外,本书单独设立第十二章“综合性练习题”,内容包括“名词辨析题”、“单选题”、“是非题”、“填空题”和“综合问答题”,以不同的出题方式展现给读者,便于读者从另一个角度全面复习和应试。其中,“综合问答题”主要是跨章的习题及具体高分子品种的结构、性质和应用。第十三章“考研模拟试题”是为考研(硕士或博士)学生准备的,组合自近年(2000~2004 年)和往年各高校高分子物理试题(有一套为高分子化学与物理试题)。

由于高分子科学是一门新兴的学科,高分子物理的教材内容不断更新,国内一直没有统编教材。在众多的教材中采用的内容和章节顺序差异不小,如理科与工科就明显不同。特别是考研试题和国外教材中不时涉及一些超过课程基本要求的近代研究成果、新概念和新理论。为此,本书将难度较大的或作者认为超过课程基本内容的名词、例题和习题前加符号“*”以示区别,这一部分仅供读者进一步钻研时参考。

本书参考了大量中外教科书、试卷(1978~2004 年部分高校的研究生入学考试试卷)和内部资料,不仅仅限于书后所引的主要参考书,有的未查到出处而未能提及。书中“学习目的”和“名词(术语)”两个部分分别参考了教育部高等学校高分子材料与工程专业教学指导分委员会推荐的《高分子物理教学大纲(工科)》(武德珍等整理)和《高分子物理教学大纲(理科)》(董炎明、邵正中、刘正平、那辉等整理)。顾宜、吴玉松、曹胜光、张海良、徐州益、朱平平、章永化、徐世爱、张东兴、杨琥

等兄弟院校老师提供了部分试卷和资料,赵雅青、邱虹、欧子琦协助进行了部分整理工作,在此一并致谢。

由于作者的水平有限,加上本书涉及的公式和数字非常多,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者指正。

作 者

2005年6月于厦门大学

作者联系方式:厦门大学材料科学与工程系,邮编:361005, E-mail: ymdong @ xmu. edu. cn。

目 录

前言

第一章 高分子链的结构	(1)
1.1 学习目的	(1)
1.2 内容提要	(1)
1.2.1 高分子结构的特点和内容	(1)
1.2.2 高分子链的近程结构	(2)
1.2.3 高分子链的远程结构	(4)
1.2.4 高分子链的柔顺性	(7)
1.2.5 名词(术语)	(8)
1.3 例题	(8)
1.3.1 高分子链的近程结构	(8)
1.3.2 高分子链的远程结构	(16)
1.3.3 高分子链的柔顺性	(23)
1.4 习题与思考题.....	(26)
1.4.1 高分子链的近程结构	(26)
1.4.2 高分子链的远程结构	(29)
1.4.3 高分子链的柔顺性	(33)
第二章 高分子的聚集态结构	(37)
2.1 学习目的.....	(37)
2.2 内容提要.....	(37)
2.2.1 内聚能与内聚能密度	(37)
2.2.2 高分子结晶的形态和结构.....	(37)
2.2.3 高聚物的结晶能力与结晶过程	(39)
2.2.4 结晶度	(40)
2.2.5 结晶热力学	(41)
2.2.6 高聚物的取向态结构	(42)
2.2.7 高聚物的液晶态结构	(43)
2.2.8 共混高聚物的织态结构	(43)
2.2.9 名词(术语)	(44)
2.3 例题.....	(45)

2.3.1	聚合物的晶态和非晶态结构	(45)
2.3.2	聚合物的取向态、液晶态和共混高分子的相态结构	(63)
2.4	习题与思考题	(64)
2.4.1	聚合物的晶态和非晶态结构	(65)
2.4.2	聚合物的取向态、液晶态和共混高分子的相态结构	(76)
第三章	高分子的溶液性质	(79)
3.1	学习目的	(79)
3.2	内容提要	(79)
3.2.1	高分子的溶解	(79)
3.2.2	高分子溶液的热力学性质	(81)
3.2.3	高分子浓溶液	(82)
3.2.4	聚电解质溶液	(83)
3.2.5	名词(术语)	(83)
3.3	例题	(84)
3.3.1	高分子的溶解	(84)
3.3.2	高分子稀溶液的热力学	(91)
3.3.3	高分子浓溶液和聚电解质溶液	(101)
3.4	习题与思考题	(101)
3.4.1	高分子的溶解	(101)
3.4.2	高分子稀溶液的热力学	(104)
3.4.3	高分子浓溶液和聚电解质溶液	(107)
第四章	聚合物的相对分子质量	(109)
4.1	学习目的	(109)
4.2	内容提要	(109)
4.2.1	高聚物相对分子质量的统计意义	(109)
4.2.2	高聚物相对分子质量的测定方法	(111)
4.2.3	相对分子质量对聚合物性能的影响	(115)
4.2.4	名词(术语)	(116)
4.3	例题	(116)
4.3.1	高聚物相对分子质量的统计意义	(116)
4.3.2	数均相对分子质量的测定	(124)
4.3.3	重均与 Z 均相对分子质量的测定	(133)
4.3.4	黏均相对分子质量的测定	(139)
4.4	习题与思考题	(148)
4.4.1	高聚物相对分子质量的统计意义	(148)

4.4.2 数均相对分子质量的测定	(151)
4.4.3 重均与 Z 均相对分子质量的测定	(157)
4.4.4 黏均相对分子质量的测定	(161)
4.4.5 不同测定方法的比较	(166)
4.4.6 相对分子质量对聚合物性能的影响	(167)
4.4.7 其他	(167)
第五章 聚合物的相对分子质量分布	(168)
5.1 学习目的	(168)
5.2 内容提要	(168)
5.2.1 相对分子质量分布的意义和表示方法	(168)
5.2.2 基于溶解度的分级方法	(169)
5.2.3 凝胶色谱法	(171)
5.2.4 名词(术语)	(173)
5.3 例题	(173)
5.3.1 分布曲线和分布函数	(173)
5.3.2 基于溶解度的分级方法	(180)
5.3.3 凝胶色谱(GPC)	(183)
5.4 习题与思考题	(191)
5.4.1 相对分子质量分布的意义和表示方法	(191)
5.4.2 基于溶解度的分级方法	(192)
5.4.3 凝胶色谱法	(195)
第六章 聚合物的分子运动和转变	(198)
6.1 学习目的	(198)
6.2 内容提要	(198)
6.2.1 高聚物的分子热运动	(198)
6.2.2 高聚物的玻璃化转变	(200)
6.2.3 高聚物的黏性流动	(202)
6.2.4 名词(术语)	(204)
6.3 例题	(205)
6.3.1 温度-形变曲线(热-机械曲线)	(205)
6.3.2 玻璃化转变	(208)
6.3.3 聚合物的流变性	(223)
6.4 习题与思考题	(232)
6.4.1 温度-形变曲线(热-机械曲线)	(232)
6.4.2 玻璃化转变	(235)

6.4.3 聚合物的流变性	(242)
第七章 橡胶弹性	(249)
7.1 学习目的	(249)
7.2 内容提要	(249)
7.2.1 橡胶的使用温度范围	(249)
7.2.2 高弹性的特点和热力学分析	(249)
7.2.3 交联橡胶弹性的统计理论	(250)
7.2.4 唯象理论	(252)
7.2.5 名词(术语)	(252)
7.3 例题	(252)
7.3.1 橡胶弹性的热力学分析	(252)
7.3.2 橡胶弹性的统计理论	(256)
7.3.3 热塑性弹性体	(261)
7.4 习题与思考题	(261)
7.4.1 高弹性的特点和热力学分析	(261)
7.4.2 交联橡胶弹性的统计理论	(264)
7.4.3 唯象理论	(266)
7.4.4 热塑性弹性体	(266)
第八章 聚合物的黏弹性	(267)
8.1 学习目的	(267)
8.2 内容提要	(267)
8.2.1 聚合物的黏弹性现象	(267)
8.2.2 黏弹性的实验方法	(269)
8.2.3 黏弹性的力学模型	(270)
8.2.4 时温等效原理	(273)
8.2.5 玻耳兹曼叠加原理	(274)
8.2.6 名词(术语)	(275)
8.3 例题	(275)
8.3.1 黏弹性现象与力学模型	(275)
8.3.2 时温等效原理和 WLF 方程	(288)
8.3.3 玻耳兹曼叠加原理	(295)
8.3.4 测定动态黏弹性的实验方法	(300)
8.4 习题与思考题	(302)
8.4.1 黏弹性现象	(302)
8.4.2 力学模型	(307)

8.4.3	时-温等效原理与 WLF 方程	(311)
8.4.4	玻耳兹曼叠加原理	(314)
8.4.5	测定动态黏弹性的实验方法	(314)
第九章	聚合物的力学性质	(316)
9.1	学习目的	(316)
9.2	内容提要	(316)
9.2.1	力学性质的基本物理量	(316)
9.2.2	应力-应变曲线	(317)
9.2.3	屈服	(319)
9.2.4	断裂	(321)
9.2.5	名词(术语)	(322)
9.3	例题	(322)
9.3.1	描述力学性能的基本参数	(322)
9.3.2	应力-应变曲线	(327)
9.4	习题与思考题	(333)
9.4.1	力学性质的基本物理量和力学性能指标	(333)
9.4.2	应力-应变曲线	(334)
9.4.3	屈服	(338)
9.4.4	断裂	(339)
9.4.5	强度	(339)
9.4.6	其他	(341)
第十章	聚合物的电学性质	(343)
10.1	学习目的	(343)
10.2	内容提要	(343)
10.2.1	聚合物的介电性能	(343)
10.2.2	聚合物的导电性	(345)
10.2.3	聚合物的静电现象	(347)
10.2.4	聚合物的其他电学性质	(347)
10.2.5	名词(术语)	(348)
10.3	例题	(349)
10.3.1	聚合物的极化与介电性质	(349)
10.3.2	聚合物的电导、电击穿与静电现象	(357)
10.4	习题与思考题	(361)
10.4.1	高聚物的介电性能	(361)
10.4.2	高聚物的导电性	(364)

10.4.3 聚合物的静电现象	(366)
* 10.4.4 聚合物的其他电学性质	(366)
第十一章 聚合物的分析测试方法	(368)
11.1 学习目的	(368)
11.2 内容提要	(368)
11.2.1 傅里叶红外光谱(FT-IR)与激光拉曼光谱	(368)
11.2.2 核磁共振谱(NMR)	(370)
11.2.3 裂解色谱(PGC)和反相色谱(IGC)	(372)
11.2.4 热分析法	(373)
11.2.5 显微技术	(374)
11.2.6 (固体)激光小角光散射(SALS或SALLS)	(375)
11.2.7 X射线技术	(375)
11.2.8 名词(术语)	(377)
11.3 例题	(377)
11.3.1 研究高分子链结构的方法	(377)
11.3.2 研究高分子聚集态结构的方法	(383)
11.4 习题与思考题	(390)
11.4.1 红外光谱、激光拉曼光谱	(390)
11.4.2 核磁共振谱	(396)
11.4.3 质谱	(397)
11.4.4 裂解色谱和反相色谱	(398)
11.4.5 热分析	(400)
11.4.6 显微技术	(404)
11.4.7 激光小角光散射	(404)
11.4.8 X射线技术	(404)
11.4.9 综合技术	(405)
第十二章 综合性练习题	(407)
综合性练习题(一)~(九)(名词辨析题)	(407)
综合性练习题(十)(单选题)	(413)
综合性练习题(十一)(是非题)	(420)
综合性练习题(十二)~(十四)(填空题)	(424)
综合性练习题(十五)(单选题、是非题与填空题)	(430)
综合性练习题(十六)~(二十)(综合问答题)	(435)
第十三章 考研模拟试题	(443)
考研模拟试题(一)	(443)

考研模拟试题(二).....	(444)
考研模拟试题(三).....	(445)
考研模拟试题(四).....	(446)
考研模拟试题(五).....	(447)
考研模拟试题(六).....	(449)
考研模拟试题(七).....	(450)
考研模拟试题(八).....	(451)
考研模拟试题(九).....	(452)
考研模拟试题(十).....	(462)
考研模拟试题(十一).....	(464)
参考答案	(465)
参考文献	(479)
附录	(480)
附录一 高分子科学与技术的编年史.....	(480)
附录二 单位换算和基本物理常数.....	(482)
附录三 聚合物名称.....	(485)
附录四 常见聚合物的重复单元和单体.....	(490)
附录五 符号说明.....	(493)
附录六 常用聚合物的物理常数.....	(498)

第一章 高分子链的结构

1.1 学习目的

- (1) 熟悉单个高分子链的基本化学结构。
- (2) 熟悉构型的概念及有规立构体的命名。
- (3) 熟悉构象的概念及晶体与溶液中的构象。
- (4) 熟悉高分子链柔顺性的概念及主要影响因素。
- (5) 掌握均方末端距的几何计算法。
- (6) 熟悉高分子链柔顺性的表征。
- (7) 了解蠕虫状链。

1.2 内容提要

1.2.1 高分子结构的特点和内容

高分子与低分子的区别在于前者相对分子质量很高,通常将相对分子质量高于约 10 000 的称为高分子,相对分子质量低于约 1000 的称为低分子。相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(又名齐聚物)。一般高聚物的相对分子质量范围为 $10^4 \sim 10^6$,相对分子质量大于这个范围的又称为超高相对分子质量聚合物。

英文中“高分子”或“高分子化合物”主要有两个词,即 polymers 和 macromolecules。前者又可译作聚合物或高聚物,后者又可译作大分子。这两个词虽然常混用,但仍有一定区别,前者通常是指有一定重复单元的合成产物,一般不包括天然高分子,而后者指相对分子质量很大的一类化合物,它包括天然高分子和合成高分子,也包括无一定重复单元的复杂大分子。

与低分子相比,高分子化合物的主要结构特点是:①相对分子质量大,相对分子质量往往存在着分布;②分子间相互作用力大,分子链有柔顺性;③晶态有序性较差,但非晶态却具有一定的有序性。

高分子的结构是非常复杂的,整个高分子结构是由不同层次所组成的,可分为以下三个主要结构层次(表 1-1)。

表 1-1 高分子的结构层次及其研究内容

名 称		内 容	备 注
链 结 构	一级结构(近程结构)	结构单元的化学组成、键接方式、构型(旋光异构、几何异构)、几何形状(线形、支化、网状等)、共聚物的结构	指单个大分子与基本结构单元有关的结构
	二级结构(远程结构)	构象(高分子链的形状)、相对分子质量及其分布	指由若干重复单元组成的链段的排列形状
三级结构(聚集态结构、聚态结构、超分子结构)		晶态、非晶态、取向态、液晶态、织态	指在单个大分子二级结构的基础上,许多这样的大分子聚集在一起而成的聚合物材料的结构

由于高分子结构的如上特点,使高分子具有如下基本性质:密度小,比强度高,高弹性、可塑性、耐磨性、绝缘性、耐腐蚀性好,抗射线。此外,高分子不能气化,大多难溶,黏度大等特性也与结构特点密切相关。

1.2.2 高分子链的近程结构

高分子链的化学结构可分为四类:①碳链高分子,主链全是碳以共价键相连;②杂链高分子,主链除了碳还有氧、氮、硫等杂原子;③元素有机高分子,主链上全没有碳;④梯形和螺旋形高分子。

键接方式是指结构单元在分子链的连接方式(主要对加聚产物而言,缩聚产物的键接方式一般是明确的)。聚 α -烯烃的键接方式有头-尾键接(一般以此种方式为主)和头-头(或称尾-尾)键接两类。聚二烯烃的键接结构有1,4-加成和1,2-或3,4-加成,如聚丁二烯只有1,4-和1,2-两种,而聚异戊二烯则三种都有(注意:1,2-或3,4-加成物相当于聚 α -烯烃,因而还进一步有不同的键接结构和旋光异构)。

1,4-加成的聚二烯烃由于内双键上的基因排列方式不同而又分为顺式和反式两种构型,称为几何异构体。顺式重复周期长,不易结晶,弹性好,是很好的橡胶;反之,反式重复周期短,易结晶,不宜用作橡胶。

聚 α -烯烃的结构单元存在不对称碳原子,每个链节都有*d*和*l*两种旋光异构体,它们在分子链中有三种键接方式(即三种旋光异构体):全同立构(isotactic,缩写为*i*)为*dddddd*(或*llllll*)、间同立构(syndiotactic,缩写为*s*)为*dlldldl*、无规立构(atactic,缩写为*a*)为*dllddl*等。

有时人们还考虑三个单体单元组成的三单元组:*ddd*或*lll*——全同立构三单元组(I),*dld*或*ldl*——间同立构三单元组(S),*ddl*、*lld*、*ldd*或*dll*——杂同或杂规立构三单元组(H)。

全同立构和间同立构高聚物合称“等规高聚物”，等规异构体所占的百分数称等规度。由于内消旋和外消旋作用，等规高聚物没有旋光性。等规度越高越易结晶，也具有较高的强度。

上述几何异构和旋光异构都是高分子链的构型问题，构型(configuration)是分子中由化学键所固定的几何排列，这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。单链内旋转不能改变构型。

高分子的几何形状主要有线形、支化和网状(交联)三类。线形高分子可溶(解)可熔(融)，网状高分子不溶不熔，支化高分子处于两者的中间状态，取决于支化程度。交联度或支化度通常用单位体积中交联点(或支化点)的数目或相邻交联点(或支化点)之间链的平均相对分子质量来表示。聚乙烯的结构与性能的关系典型地说明了支化对性能的影响(表 1-2)。聚乙烯经辐射或化学交联后软化点和强度都大为提高，可用于电缆包皮等。

表 1-2 聚乙烯的结构与性能

名称	缩写	链结构	相对密度	结晶度/%	熔点/℃	主要用途
高压聚乙烯 (低密度聚乙烯)	HPPE (LDPE)	支化	0.91~0.94	60~70	105	薄膜(较软)
低压聚乙烯 (高密度聚乙烯)	LPPE (HDPE)	线形	0.95~0.97	95	135	硬管材(较硬)

共聚物(copolymer)根据单体的连接方式分为四类：

无规(random)共聚 ~~AABABAABBAB~~
 嵌段(block)共聚 ~~AAAAABBBBBBAAAA~~
 交替(alternate)共聚 ~~ABABABABAB~~
 接枝(graft)共聚 ~~AAAAAAAAAAAAAAAA~~
 B B
 B B
 B B
 B B

共聚物的命名原则是将两单体名称以短划相连，前面冠以“聚”字，如聚丁二烯-苯乙烯或称丁二烯-苯乙烯共聚物。国际命名法中在两单体之间插入-co-、-alt-、-b-、-g-，以区别无规、交替、嵌段和接枝。共聚的目的是改善高分子材料的性能，因而共聚物常兼有几种均聚物的优点，典型的如 ABS。共聚破坏了结晶能力，乙烯和丙烯的无规共聚物成为橡胶(乙丙橡胶)。

1.2.3 高分子链的远程结构

由于单键能够内旋转, 高分子链在空间会存在数不胜数的不同形态(又称内旋转异构体), 称为构象(conformation)。

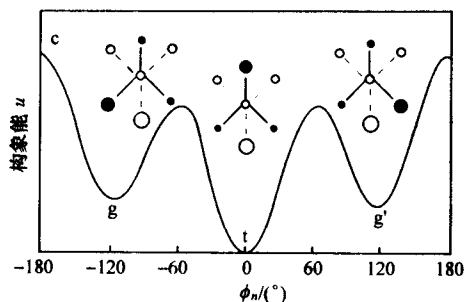


图 1-1 丁烷中 C—C 键的内旋转位能图

总的来说, 高分子链有 5 种构象, 即无规线团(random coil)、伸直链(extended chain)、折叠链(folded chain)、锯齿链(zigzag chain)和螺旋链(helical chain)。注意: 前三者是整个高分子链的形态, 而后两者是若干链节组成的局部形态, 因而会有重叠, 如伸直链可以由锯齿形组成也可以由螺旋形组成。由于高分子链中近邻原子上连有基团(至少有氢原子), 单链内旋转要克服一定的能垒。从势能图(图 1-1)上可见, 反式(trans)能量最低, 是最稳定的状态, 旁式(ganshe)次之, 顺式(cis)能量最高。反式用 t 表示, 旁式有两种, 记为 g 和 g', 分别为左旁式和右旁式。

聚乙烯分子链在晶相中即采取能量最低的全反式(即 tttttt)的构象, 称平面锯齿形构象。另外, 当侧基较大时, 如聚丙烯, 采取全反式构象仍会拥挤, 因而聚丙烯采取 t 和 g 交替排列(即 tgtgtg 或 tg'tg'tg')的构象, 称螺旋形构象。聚丙烯的一个螺旋周期包括三个结构单元, 称 3_1 螺旋。其他一些聚合物可能采取更为复杂的螺旋形构象, 如聚四氟乙烯的 13_6 螺旋。

无规线团是线形高分子在溶液或熔体中的主要形态。由于碳-碳键角为 109.5° , 一个键的自转会引起相邻键绕其共转, 轨迹为圆锥形, 如图 1-2 所示。高分子链有成千上万个单键, 单键内旋转的结果会导致高分子链总体卷曲的形态。图 1-3 以 100 个碳链为例说明了这个问题。

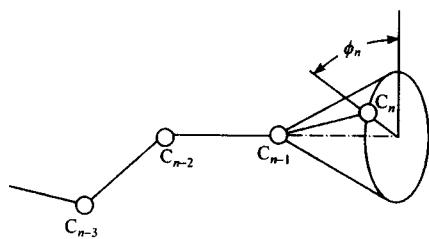


图 1-2 碳链聚合物的单键内旋转
(ϕ_n 为内旋转角)

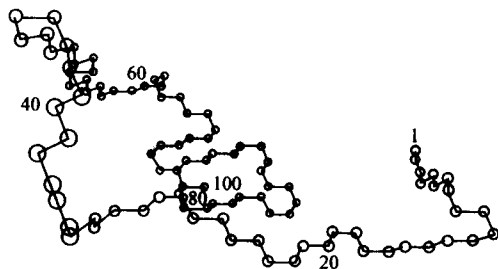


图 1-3 碳数 100 的链构象模拟图

无规线团的两个末端的直线距离称为末端距 h 。当相对分子质量相同时, h 反映链的卷曲程度(即柔顺性); 当卷曲程度相同(都属无规卷曲)时, h 反映高分子的尺寸。 h 是一个向量, 取平均值时等于零, 没有意义。因而改用标量 $\overline{h^2}$ 表征高分子的尺寸, 称为均方末端距, 也常用均方根末端距 $(\overline{h^2})^{1/2}$ 来表征, 后者的量纲与长度单位一致。

均方末端距的计算公式可由几何算法导出。假设有 n 个键, 每个键的键长为 l , 可导出以下公式。

- (1) 自由结合链(不考虑键角限制和内旋转内垒障碍)

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

- (2) 自由旋转链(规定键角, 不考虑内旋转能垒障碍)

$$\overline{h_{f,r}^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \approx 2nl^2$$

式中: θ 为键角的补角 $70^\circ 32'$, 所以 $\cos \theta \approx 1/3$ 。(有些书上 θ 取作键角 $109^\circ 28'$, 则

$$\overline{h_{f,r}^2} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}, \text{ 很容易混淆})$$

- (3) 受阻旋转链(规定键角, 考虑内旋转内垒障碍)

$$\overline{h_{\theta,\varphi}^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}}$$

式中: φ 为旋转角; $\overline{\cos \varphi}$ 为旋转角受阻函数, $\overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-E(\varphi)/(KT)} \cos \varphi d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-E(\varphi)/(KT)} d\varphi}$, 其中,

$E(\varphi)$ 为内旋转能垒。由于受阻函数很复杂, 通常用离散函数代替此连续函数计算。 $\overline{h_{\theta,\varphi}^2}$ 比较接近 θ 状态实测值 $\overline{h_0^2}$ 。以聚乙烯无规线团为例, $\overline{h_0^2} = 6.76nl^2$ 。

- (4) 若分子链为伸直链, 按锯齿形计算其伸直长度 $L_{\max}$ 可导出

$$L_{\max} = nl \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} nl = 0.82nl, \quad L_{\max}^2 = \frac{2}{3} n^2 l^2$$

比较以上各式, 可见

$$L_{\max}^2 > \overline{h_{\theta,\varphi}^2} > \overline{h_{f,r}^2} > \overline{h_{f,j}^2}$$

均方末端距的计算公式也可以由统计方法导出, 末端距的分布函数 $W(h)$ 服从 Gauss(高斯)分布

$$W(h)dh = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh, \quad \beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$$

定义均方末端距为