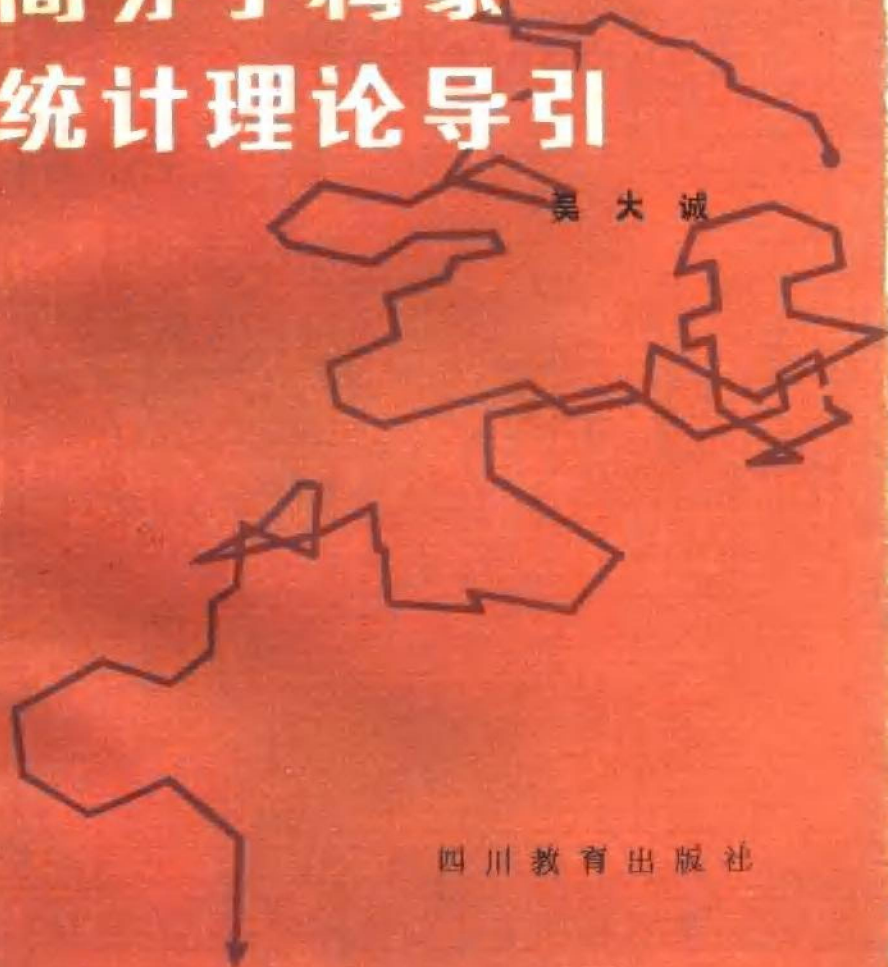


# 高分子构象 统计理论导引

莫大诚

四川教育出版社



# 高分子构象统计理论导引

---

吴 大 诚

四川教育出版社

一九八五年·成都

责任编辑 杨亚雄  
封面设计 李文金  
技术设计 黄汉庭

### 高分子构象统计理论导引

---

四川教育出版社出版 (成都盐道街三号)  
四川省新华书店发行 渡口新华印刷厂印刷

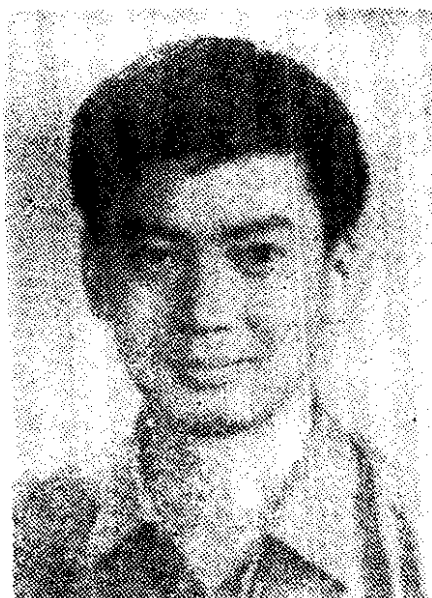
---

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 14.5 插页 2 字数 300 千  
1985 年 6 月第一版 1985 年 6 月第 1 次印刷  
印数: 1—1500 册

---

书号: 7344·116 (平装) 定价: 2.96 元

## 作者简介



吴大诚，成都科学技术大学副教授、高分子材料系主任。1942年生，1964年毕业于该校高分子化工系，同年考入中国科学院化学研究所，为该所高分子物理学研究生。1975年调入成都科学技术大学任教。1979年赴美国斯坦福大学化学系从事研究工作。目前主要的研究领域包括高分子链构象、液晶、流变学和共混体。在国内、外期刊上发表论文五十余篇。与人合作的著作有《合成纤维熔体纺丝》、《高分子物理学》等，译著有《聚合物的性质》、《聚合物加工中的流变学》等。

## 内 容 简 介

本书的基础是诺贝尔奖金获得者 P.J. Flory 教授 1980 年冬季在美国的讲学录，经整理补充由作者撰写而成。书中系统地介绍了高分子链构象统计理论的全貌，着重讨论简单和真实模型链的单链构象、柔性和刚性链体系中的链构象、链构象的 Monte Carlo 模拟。本书在大部分篇幅中尽量保持原讲演者的基本观点，着重阐明理论的背景、概念和原理，但也不回避较详细的数学公式及其推导，书中还包括了作者的部分研究成果。本书是阐述高分子链构象统计理论的第一本中文著作。

本书可作为高等院校有关专业的教材，适于大学生、研究生和教师阅读，也可供从事高分子科学研究及有关工程技术人员参考。

# 作 者 序

高分子链构象统计的理论研究，是高分子科学最基础的中心问题之一。简单说来，所谓链构象就是指分子链在空间中的形状。高分子溶液和本体的许多性质，诸如热力学、光学、电学、声学、流体动力学和力学等性质，都与链构象统计问题密切相关。因此，在分子物理化学和分子物理学中，链构象统计理论是必不可少的篇章。遗憾的是，一些优秀教科书对这一领域的工作叙述过于简略。

考虑到高分子与小分子在分子尺寸上的巨大差异，从微观结构观点来看，其研究要点显然不同，它涉及到不同层次的结构。就重要性而言，链构象统计理论在分子物理化学中所占的地位，完全相当于量子理论在小分子物理化学中所占的地位。然而，从出版书籍的数量说来，链构象理论的专著或教材都少得令人惊奇。稍微熟悉量子化学的读者，不难列举出几十本著作的书名；但是，对于本书论及的这门学问，就作者所见所闻，其专著或教材就屈指可数了。目前国外仅有的几本书籍中（见本书书末所附文献），Flory 的《链状分子统计力学》和 Volkenstein 的《高分子链构型统计学》是公认的经典著作，作者等正在将前一本书译成中文。这两部著作由链构象研究的开山祖师撰写，

总结了他们各自领导的学派在此领域中杰出的贡献，价值连城，既深且博，但初学者很难读懂，除基础极好的读者外一般不易受益。为了引导普通学生了解这一领域的最新进展，作为进一步攻读上述巨著和现刊文献的阶梯，首先必须用中等水平提出一个纲要，这就是作者不揣冒昧撰写本书的动机。

1979年冬季，作者奉教育部派遣赴美进修，经作者的老师、中国化学会理事长、科学院化学所所长钱人元教授的热情推荐，有幸能加入诺贝尔奖金获得者 P. J. Flory 教授设于斯坦福 (Stanford) 大学化学系的研究小组。在两年多的时间里，经 Flory 教授亲自指点进行了几项研究，得益匪浅。1980年冬季，Flory 教授应邀在加利福尼亚大学伯克利 (Berkeley) 分校开设研究班课程“大分子的空间构象和性质”，作者旁听了整个讲演，课余返回斯坦福途中有更多的机会向 Flory 教授请教，本书在很大程度上就是当时的课堂笔记和交谈中的心得体会。

在过去的半个世纪中，Flory 教授从实验和理论两方面对高分子物理化学做出了带根本性的贡献，是这门学科的主要奠基者。因此，在本书的大部分篇章中，力图忠实地介绍他所持的基本观点，着重阐明理论的背景、概念和原理，使读者可以得出清晰的物理图景；另一方面，在叙述一些基本的理论时，并不回避较详细的数学公式及其推导以反映 Flory 教授本人的研究风格。国内外大多数高分子物理学教程给学生的印象是：这是无数学的物理学。当然，强调物理概念的重要性是无可非议的，对训练化学工作者更是如此。但是，学生通过这门课程的考试后，若接

触到专门文献，所见情况往往谬以千里，莫名其妙的公式也许会使他们头疼，感到无从下手。为了帮助有志于继续深造的学生克服起步的巨大困难，作者在本书中背离了高分子物理学教科书的写作“传统”，不放弃基本理论的数学表示。有人曾把链构象理论称为高分子的“理论物理学”，作为严谨的物理理论，自然不能离开精确的数学公式。

链构象问题既然重要，必定会引起许多人的关注，一些物理化学大师均涉足其间，有所建树。在我国，著名物理化学家钱人元、唐敖庆等对此也作出了自己的贡献。长期以来，这一研究领域中就有“百家争鸣”的热烈气氛，由于上述写作背景决定的宗旨，本书主要介绍 Flory 的观点，读者进一步研习时当然不必囿于一家之说。这里特别指出，链构象研究有两个最新发展的方向本书几乎完全没有谈到。其一，借鉴于理论物理学中关于相变和临界现象的最新成果，已经认识到“平均场”理论只是一种零级近似，从而提出了“标度律”和“普适性”。有些理论工作者已开始用这种框架来处理高分子链并得出了重要的结果，这一方向充满了活力。其二，关于高分子链构象之间的转变以及实现这种转变的分子动力过程，也应当是链构象理论的重要方面。这种分子运动机理的研究方兴未艾，大有可为，最终将成为具体联系高分子结构和高分子性质的桥梁。

为了方便读者深入一步学习，书末列出了参考文献，其中大多数是正文中引用或参考过的。显然，这里罗列的文献数量太少，引证绝不是完整的，但通过这些文献读者肯定可以找到更多的资料。

在结束本书序言之前，作者愿借此机会向 Flory 教

授和钱人元教授两位先生表示衷心的感谢，没有他们的亲切关怀和耐心指教，作者绝无能力和勇气撰写本书。赴美期间，在斯坦福大学同时工作的诸君——R. A. Orwoll, B. Erman, P. A. Irvine, R. R. Matheson, Jr. K. A. Dill, A. Yeh, E. Chin 和 M. Plavsic 等教授和博士都给予作者友好的协助，并进行了广泛的讨论，对本书撰写大有裨益。回国后，动笔整理文稿时，发现 Flory 第一次来华的学术讲演是一分组织极好的资料，因而在本书 § 5.3 和 § 5.5 的部分篇幅几乎逐字逐句引用了这分资料，因此还要感谢此讲演的中文稿整理者徐端夫副教授和胡世如同志。在第七章中，广泛引用了作者和赵得禄同志正在钱先生指导下采用 Monte Carlo 方法所得出的结果，也一并致谢。

最后要声明一点，本书初稿未经前辈校阅，全部文责当然仅由作者自负。限于作者的学识水平，在此领域中研究资历甚浅，书中谬误绝不能幸免，望读者不吝指正。

吴大诚

1984年春，成都

# 目 录

## 作者序

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 第一章 引论.....                           | 1   |
| § 1.1 研究简史.....                       | 1   |
| § 1.2 构型和构象.....                      | 8   |
| § 1.3 原子和化学键的几何特征.....                | 16  |
| § 1.4 van der Waals 相互作用.....         | 25  |
| § 1.5 分子内旋转势函数.....                   | 36  |
| § 1.6 构象体的数目和相互转化.....                | 43  |
| 第二章 自由连接链的构象.....                     | 54  |
| § 2.1 末端距和回转半径.....                   | 54  |
| § 2.2 按无规飞行问题推导自由连接链末端<br>距分布函数.....  | 67  |
| § 2.3 自由连接链 Gauss 线团的形状.....          | 75  |
| 第三章 其它简单模型链的构象.....                   | 84  |
| § 3.1 自由旋转链.....                      | 84  |
| § 3.2 蠕虫状链(Porod—Kratky链).....        | 90  |
| § 3.3 具有独立内旋转势能的链.....                | 97  |
| § 3.4 分子链坐标系的变换矩阵和末端距计<br>算的矩阵方法..... | 106 |
| § 3.5 均方末端距和回转半径的一般表达式.....           | 116 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 第四章 旋转异构态模型和真实链的构象·····            | 127 |
| § 4.1 内旋转势能曲线和势能面·····             | 127 |
| § 4.2 内旋转异构态模型和统计权重矩阵·····         | 148 |
| § 4.3 持久矢量·····                    | 161 |
| § 4.4 计算单链构象性质的生成元矩阵方法·····        | 177 |
| § 4.5 构象配分函数和键平均构象·····            | 192 |
| § 4.6 排除体积效应·····                  | 203 |
| 第五章 柔性链体系中的链构象·····                | 215 |
| § 5.1 Flory-Huggins 格子模型·····      | 215 |
| § 5.2 熔体高分子的形态·····                | 223 |
| § 5.3 非晶体高分子的形态·····               | 232 |
| § 5.4 橡皮弹性的分子理论·····               | 238 |
| § 5.5 晶体高分子的形态·····                | 249 |
| 第六章 刚性链高分子的液晶态·····                | 264 |
| § 6.1 液晶态概述·····                   | 264 |
| § 6.2 刚性链高分子的构象特征·····             | 276 |
| § 6.3 刚性链的格子模型理论·····              | 291 |
| § 6.4 刚棒分子多分散体系的相平衡·····           | 304 |
| § 6.5 无热体系的精确处理·····               | 315 |
| § 6.6 具有取向相互吸引力刚棒分子体系的<br>相平衡····· | 326 |
| 第七章 链构象的 Monte Carlo 模拟·····       | 343 |
| § 7.1 Monte Carlo 方法概要·····        | 343 |
| § 7.2 普通无规行走链的模拟·····              | 351 |
| § 7.3 自避无规行走链的模拟·····              | 364 |
| § 7.4 受限于微孔链的模拟·····               | 382 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| § 7.5 高分子亚浓溶液的模拟..... | 390 |
| § 7.6 多链体系的模拟.....    | 399 |
| 参考文献.....             | 413 |
| 符号表.....              | 423 |
| 名词索引.....             | 435 |
| 英汉对照名词索引.....         | 435 |
| 英文人名开始的名词索引.....      | 448 |
| 人名索引.....             | 451 |
| 英文人名索引.....           | 451 |
| 中文人名索引.....           | 454 |

# 第一章 引 论

## § 1.1 研究简史

高分子链构象定义为高分子主链原子的空间排列（详见 § 1.2），对此问题的研究是高分子化学最重要的中心之一。从学科体系上看来，它的发展当然要受到小分子化合物构象分析的影响。下面对高分子链构象的研究历史作一简要介绍，显然这要涉及高分子化学和立体化学两个领域。

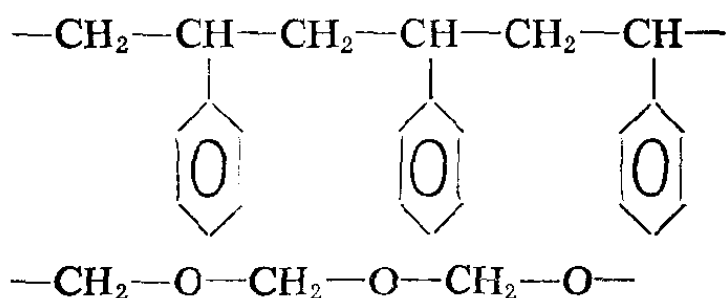
立体化学这一名词是 1890 年 Meyer 提出的，定义为研究分子中原子相对空间位置的化学分支。但是，关于物质微粒（元素）的立体几何特征的假说，始终是作为化学的一个重要分支向前发展的。例如，外国古代哲学家对化学的认识，就与我国古代的“五行说”类似，其中也包含有立体化学思想的萌芽。在古希腊有人曾提出火、气、水、土的四元素学说，Plato 就认为这四种“元素”具有规律的几何形状，它们分别是正四、八、二十和六面体。当然，这仅仅是一种有趣的猜想而已。1803 年 Dalton 提出的原子论，标志着近代化学发展时期的开始，为整个化学科学的发展奠定了坚实的基础。Dalton 认为不同物质的原子，其形状、大小和性质必然不同。他在讲演中曾用一些木制小

球作为原子模型。关于原子在分子中的空间排列，他也假定了一些简单的平面或立体形状。1858年，Kekule 和 Couper 提出了碳原子四价的概念。稍后，Butlerov 提出化学结构学说，Kekule 进一步提出了苯的六元环结构和四面体碳模型，使有机化学逐渐形成一门独立的分支学科。根据1848年Pasteur 分离外消旋酒石酸铵钠的成就，在1874年LeBel 和 van't Hoff 提出了旋光异构现象，并正确假定了它与分子构型之间的关系，这标志着立体化学的诞生。以后，经许多化学家的努力，立体化学逐渐成熟了，它的主要任务是研究分子的物理和化学性质与三维空间中的分子“建筑术”之间的关系。

小分子构象研究的主要方向之一是环烃及类似化合物的非平面构型问题。自立体化学诞生以来，一直在这方面进行探索，主要集中在立体异构问题上。其中，最重要的成果包括 Baeyer 的张力学说，Sachse 关于环己烷的无应变构象——椅式和船式，Mohr 关于双环或三环烷烃的非平面结构等。单键的内旋转是构象体出现和相互转化的基础。在 van't Hoff 提出立体化学经典概念的同时，就假定单键的内旋转是自由的，但他也假定当取代基较大时可能出现一些“更有利的构型”。1890年 Bischoff 明确提出了对单键自由内旋转的限制。1932年，Eyring 用量子化学方法计算了乙烷的内旋转势垒。1936年，由于 Pitzer 等人的仔细研究，最终证明了乙烷内旋转势能约为12kJ/mol。但是，本世纪三十年代前的物理化学实验，在灵敏度等许多方面并不能满足于构象研究的要求，因此这些学说只是一些假设而已。从四十年代起，由于 Hassel、Barton 和

Prelog 等人的杰出工作，开始采用现代物理方法，从而构象原理的发展和应用出现了崭新的面貌。由于这些工作，小分子化合物的立体化学有了更坚实的基础。

高分子化学是近代化学中最年青的分支学科之一，它的主要奠基人是 Staudinger。虽然，Staudinger 探索异戊二烯的聚合早在 1910 年就开始了，但他系统进行研究并否定同时代大多数化学家接受的胶束缔合学说却是 1920 年左右的事。在此之前，他和一些更早的先驱者涉及高分子或聚合的工作，都仅仅是一些孤立的研究。Staudinger 于 1920 年发表了题为“论聚合”的经典论文，总结了他的发现。按照他的观点，所谓聚合物是由主价力结合的大分子，明确假定聚苯乙烯和聚甲醛分别具有下列线型的长链结构：



显然，这些结构式在今天看来仍然是正确的。尽管 Kekule 等奠定的经典有机化学对线型分子中的化学键数目并未规定有任何上限，但是与 Staudinger 同时代的大多数化学家，由于受到胶体概念的束缚，认为分子的尺寸不会大于 X 射线衍射测定的晶胞尺寸，他们很难接受新的大分子概念。例如，在二十年代一次科学讨论会上，当 Staudinger 讲演完毕后，有些化学家竟表示：“我们太感到

震惊了，就象一些动物学家听到在非洲某地发现一头大象有1500英尺长、300英尺高！”在这种气氛中，Staudinger 坚持自己发现的“大分子”这一科学真理，表现了高度的勇气，开拓了一个崭新的研究领域。稍后，自1928年起，Carothers 对缩聚反应进行了系统的研究，他采用化学家公认的结构十分清楚的单体，利用机理已经明确的缩合反应，制备了一系列聚酯和聚酰胺，并测定了它们的物理性质，从而澄清了许多重要的基本概念，为确证 Staudinger 的大分子假说起了很大的作用，最终导致合成纤维——尼龙的发明。

在此基础上，由于不同专业化学家的共同努力，在分子这个崭新的领域中，发明了许多崭新的方法、研究了许多崭新的现象。在三十至四十年代有一系列重大实际成果，到五十年代已经发展成了包括高分子化学、物理化学和物理学的高分子科学。

在分子科学中，链构象的研究一直占有中心位置，始终是十分活跃的领域。三十年代初期，当 Staudinger 提出的大分子学说刚得到公认时，物理化学家就开始深入研究大分子构象问题。在1931年，Haller 首先提出分子链有伸直（刚硬）和卷曲的形式，他根据键角的涨落或自由内旋转来分析出现不同形状的原因，并同时提出了链状分子粘度的公式。在1932年，Eyring 系统表述了自由旋转链的构象问题。既然乙烷受阻内旋转是在1936年首次提出的，Eyring 当然只能采用自由内旋转的概念。要分析大分子的性质与构象的关系，即使采用自由旋转链的简单模型，当时也感到太困难。因而，研究者力图用一种更简单的模型链

来代表真实的大分子链，于是提出了自由连接链，即在 Eyring 模型中去掉键角的限制。采用这种模型，可以套用无规行走的数学理论，从而得出物理意义明确的简单公式。这种研究发现，高分子链的空间形态可以用“无规线团”比拟。Guth、Mark 和 Mayer 等首先把自由连接链模型用于橡皮弹性理论的基本分析，所发现的橡皮高弹性与构象熵之间的关系是高分子物理学中最重要的概念之一；同时，Kuhn 完整分析了这种无规飞行链，并用于解释高分子溶液的粘度。他进一步指出，真实高分子链与无规飞行问题不同，后一问题中，飞行轨迹可以相互贯穿，但是分子链段具有固有体积，显然不能占据相同的空间位置。对此，他提出了“排除体积效应”的重要概念。在四十年代，对这一效应进行了许多理论和实验研究。同时，Taylor 等人在四十年代也开始分析了受阻内旋转对高分子链构象的影响，得出了正确的公式，稍后，Wall 等人引入了 Monte Carlo 方法，对链构象问题的研究开创了新的方向，即对自避无规行走链进行数值研究。随着计算机技术的普及和发展，这一方法获得了愈来愈广泛的应用。从 1950 年开始，Volkenstein 及其同事在小分子旋转异构态假定的基础上，系统研究了高分子链构象问题，并以 Ising 模型为先例处理了非独立受阻内旋转与链构象的关系。在五十年代，Natta 采用 Ziegler 催化剂合成了有规立构聚丙烯，这是高分子化学中划时代的发现，同时使对链构型问题的认识有了很大的飞跃。从六十年代起，Flory 及其同事具体计算了许多高分子模型化合物的构象能，系统提出了生成元矩阵的方法，并全面将理论与实验