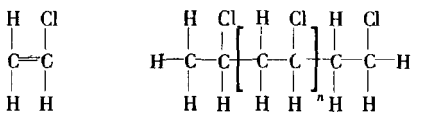
第 1 章　高分子链的结构

高分子链结构是指单个高分子的结构和形态，包括①化学组成、构型、构造和共聚物的序列结构。构型是指分子中原子在空间的几何排列，包括旋光异构（又称立体异构）和几何异构（又称顺反异构）。不少资料中将结构单元的键接异构也列入构型范畴。构造是指聚合物分子的形状，例如线形、支化、交联网络等等。②分子的大小和形态。其中，聚合物的分子量和分子量分布[1]将在第 4 章讲述。

1.1　组成和构造

1.1.1　结构单元的化学组成

通常，合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为高分子链。高分子链中重复结构单元的数目称为聚合度（n）。例如，氯乙烯和聚氯乙烯结构式如下：



氯乙烯　　聚氯乙烯

高分子链的化学组成不同，聚合物的性能也不相同。

分子主链全部由碳原子以共价键相连接的碳链高分子，如聚苯乙烯、顺式聚 1,4-丁二烯、聚丙烯腈等。它们大多由加聚反应制得。

分子主链中除含有碳外，还有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接的杂链高分子，如聚甲醛、聚酰胺和聚砜等。这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合制得。由于主链带有极性，所以较易水解。但是，耐热性、强度均较高，故通常用作工程塑料。

主链中含有硅、硼、磷、铝、钛、砷、锑等元素的高分子称为元素高分子。其中一大类为元素有机高分子，主链不含碳原子，而是由上述元素和氧组成，侧链含有机取代基，例如聚硅氧烷等。其优点为具有无机物的热稳定性和有机物的弹塑性，缺点是强度较低。另一类为无机高分子，其大分子主链上不含碳元素，也不含有机取代基，纯由其他元素组成，例如氯化磷腈等。它们的耐高温性能优异，但强度较低。

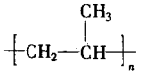
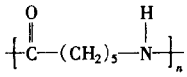
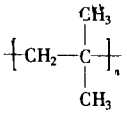
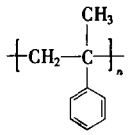
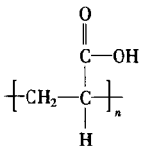
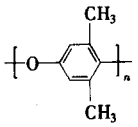
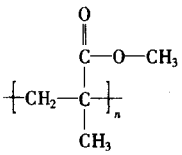
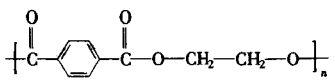
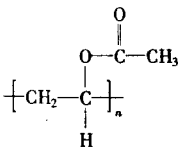
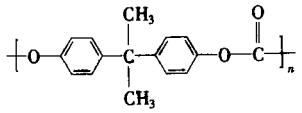
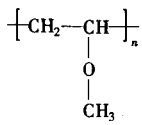
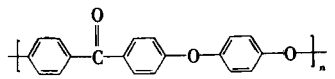
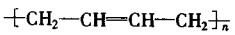
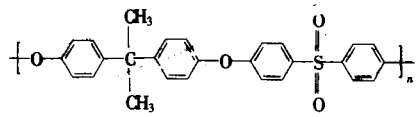
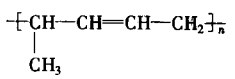
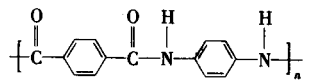
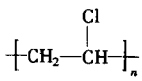
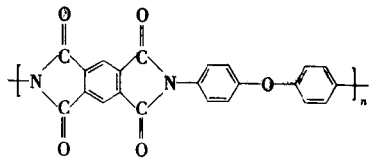
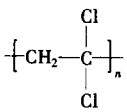
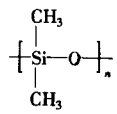
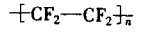
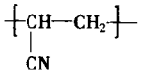
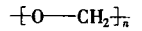
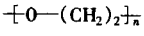
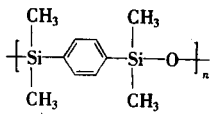
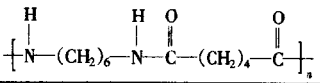
除了结构单元的组成之外，在高分子链的自由末端，通常含有与链的组成不同的端基。由于高分子链很长，端基含量是很少的，但却直接影响聚合物的性能，尤其是热稳定性。链的断裂可以从端基开始，所以封闭端基可以提高这类聚合物的热稳定性、化学稳定性。如聚甲醛分子链的 —OH 端基被酯化后可提高它的热稳定性。聚碳酸酯分子链的羟端基和酰氯端基，能促使其本身在高温下降解，热稳定性减小。如在聚合过程中加入单官能团的化合物如苯酚类，就可以实现封端，同时又可控制分子量。

一些通用高分子的化学结构列于表 1-1 中。

[1] 本教材中，分子量即指相对分子质量；分子量分布，即指相对分子质量分布。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

表 1-1　一些通用高分子的化学结构

高分子	化学结构	高分子	化学结构
聚丙烯(PP)		聚(ε-己内酰胺)(尼龙6)	
聚异丁烯(PIB)		聚α-甲基苯乙烯	
聚丙烯酸		聚苯醚(PPO)	
聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)		聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	
聚醋酸乙烯酯(PVAc)		聚碳酸酯(PC)	
聚乙烯基甲基醚(PVME)		聚醚醚酮(PEEK)	
聚丁二烯(PB)		聚砜	
聚异戊二烯(PI)		聚对苯二甲酰对苯二胺(Kevlar)	
聚氯乙烯(PVC)		聚酰亚胺	
聚偏二氯乙烯		聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)	
聚四氟乙烯(PTFE)			
聚丙烯腈(PAN)			
聚甲醛(POM)			
聚氧化乙烯(PEO)		聚四甲基对亚苯基硅氧烷(TMPS)	
聚己二酰己二胺(尼龙66)			

1.1.2 高分子链的构型

构型（Configuration）是指分子中由化学键所固定的原子在空间的排列。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。构型不同的异构体有旋光异构体、几何异构体和键接异构体。

1.1.2.1 旋光异构

正四面体的中心原子（如碳、硅、P^+、N^+）上 4 个取代基或原子如果是不对称的，则可能产生异构体，这样的中心原子叫不对称中心原子。例如：结构单元为 $-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-$ 型的高分子，每一个结构单元中有一个不对称碳原子 C^*，每一个链节就有 *d* 型、*l* 型两种旋光异构体，见图 1-1。

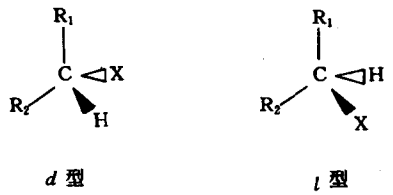


图 1-1 旋光异构体示意图

d 型、*l* 型两种旋光异构体在高分子中有以下三种键接方式。若将 C—C 链拉伸放在一个平面上，则 H 和 X 分别处于平面的上下两侧。当取代基全部处于主链平面的一侧或者说高分子全部由一种旋光异构单元键接而成，则称全同（或等规）立构；取代基相间地分布于主链平面的两侧或者说两种旋光异构单元交替键接，称为间同（或间规）立构；当取代基在平面两侧作不规则分布或者说两种旋光异构单元完全无规键接时，称为无规立构。图 1-2 表示这种取代的乙烯类聚合物分子的三种立体构型。

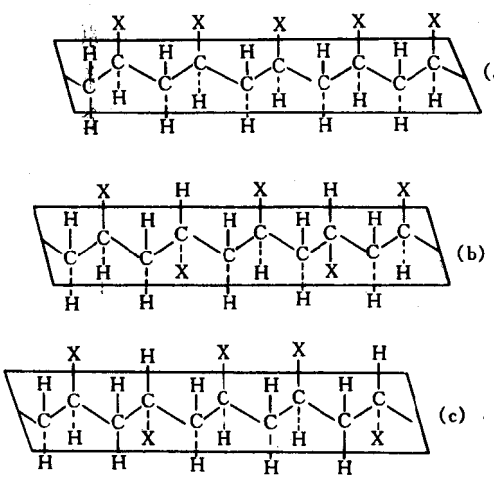
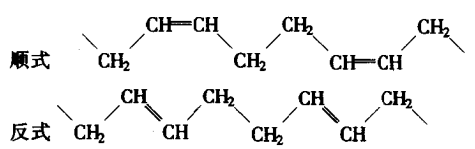


图 1-2 乙烯类聚合物分子的三种立体构型
(a) 全同立构；(b) 间同立构；(c) 无规立构

对于小分子物质，不同的空间构型常有不同的旋光性。高分子链虽然含有许多不对称碳原子，但由于内消旋作用，即使空间规整性很好的聚合物，也没有旋光性。

1.1.2.2 几何异构

当主链上存在双键时，形成双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转，否则，将会破坏双键中的 π 键。当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时，由于内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型和反式构型之分，称之为几何异构体。以聚 1,4 -丁二烯为例，内双键上基团在双键一侧的为顺式，在双键两侧的为反式，即



链节取代基的定向和异构主要是由合成方法所决定。当催化体系（包括催化剂或引发剂等）相同时，聚合过程的其他条件如温度、介质、转化率（聚合程度）、调节剂等的作用相对较小。例如：一般自由基聚合只能得到无规立构聚合物，而用 Ziegler-Natta 催化剂进行定向聚合，可得到等规或全同立构聚合物。又如：双烯类单体进行自由基聚合，既有 1,2-和

3,4-加成，又有顺式和反式加成，且反式结构含量较多。全顺式或全反式1,4-结构的双烯类聚合物可以分别用钴、镍和钛催化系统或者钒（或醇烯）催化剂配位聚合制得。

不同制备方法或不同催化系统得到的不同大分子构型，实际上虽然不是100%的完整度，但对该聚合物的性能起到了决定性的作用。例如：全同立构聚苯乙烯结构比较规整，能结晶，熔点为240℃而通常使用的无规立构聚苯乙烯结构不规整，不能结晶，软化温度为80℃。顺式聚1,4-丁二烯，链间距离较大，室温下是一种弹性很好的橡胶；反式聚1,4-丁二烯结构也比较规整，容易结晶，室温下是弹性很差的塑料。

聚合物构型的测定方法主要有以下几种。

X射线衍射法　X射线是一种波长比可见光波长短很多倍的电磁波。X射线射入晶体后，晶体中按一定周期重复排列的大量原子产生的次生X射线会发生干涉现象。在某些方向上，当光程差恰好等于波长的整数倍时，干涉增强，称作衍射。应用此法，从衍射的位置和强度可以测出晶区中原子间的距离，并进而得到构型。这个方法不需要有关模型化合物的知识，但是只适用于结晶得较好且有较高立体纯度的物质。X射线结晶学法还可以用来标定研究构型的其他相对方法。

核磁共振谱（NMR）核磁共振是利用具有核磁矩的原子核作为磁探针来探测分子内部局部磁场的情况。该法用以研究聚合物构型的基础是在一定的化学环境中，成键氢原子（质子）、^{13}C和^{19}F原子等的讯号的化学位移（以标准试样为原点，峰与原点的距离为该峰的化学位移）同主链的构型有关，可以测定相邻链节构型的异同，进而得出聚合物中含有全同或间同立构的百分数。

红外光谱法（IR）按照量子学说，当分子从一个量子态跃迁到另一个量子态时，就要发射或吸收电磁波。红外光谱的波长在2～50μm之间，当物质吸收红外区的光量子之后，不会引起电子的跳动，因而，不会破坏化学键而只是引起键的振动。所以，红外光谱又称振转光谱。由于红外发射光谱很弱，通常测量的均为吸收光谱。

当多原子分子获得激发能时，各种基团、每种化学键由于键能不同，吸收的振动能也不同，存在许多振动频率组。所以，利用红外吸收光谱可以鉴别聚合物的构型。

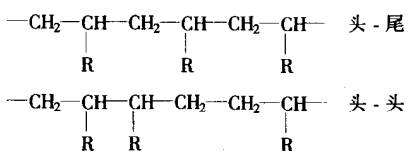
1.1.2.3　键接异构

除了旋光异构和几何异构两种构型之外，键接异构通常也可归入构型之中。

键接异构是指结构单元在高分子链中的连接方式，它也是影响性能的主要因素之一。

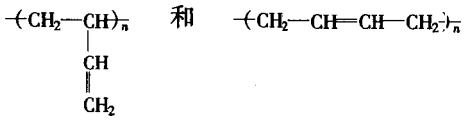
在缩聚和开环聚合中，结构单元的键接方式是确定的。但在加聚过程中，单体的键接方式可以有所不同。例如：

单烯类单体（$CH_2{=}CHR$）聚合时，有一定比例的头-头、尾-尾键合出现在正常的头-尾键合之中。



头-头结构的比例有时可以相当大。例如据核磁共振测定，自由基键合的聚偏氟乙烯$\text{—}(CH_2\text{—}CF_2)_n\text{—}$中，这种头-头结构大约有10%～12%；在聚氟乙烯中，也达6%～10%。通常，当位阻效应很小以及链生长端（自由基、阳离子、阴离子）的共振稳定性很低时，会得到较大比例的头-头或尾-尾结构。

双烯类聚合物中单体单元的键合结构更加复杂，如丁二烯聚合过程中，有1,2-加成，3,4-加成和1,4-加成之区别，分别得到如下产物：



对于1,2-或3,4-加成，可能有头-尾、头-头、尾-尾三种键合方式；对于1,4-加成，又有顺式和反式等各种构型。而第二或第三碳原子上有取代基的双烯类单体，在1,4-加成中也有头-尾和头-头键合的问题。例如：自由基聚合的聚氯丁二烯，其中1,4-加成产物中主要是头-尾键合，但头-头键合的含量有时可高达30%。

单体单元的键合方式对聚合物的性能特别是化学性能有很大的影响。例如：用作纤维的聚合物，一般都要求分子链中单体单元排列规整，以提高聚合物的结晶性能和强度。又如，从聚乙烯醇制备维尼纶时，只有头-尾键合才能与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛。如果是头-头键合，羟基就不易缩醛化，产物中仍保留一部分羟基，这是维尼纶纤维缩水性较大的根本原因。而且，羟基的数量太多，还会造成纤维的湿态强度下降。

1.1.3 分子构造

一般高分子链的形状为线形。也有高分子链为支化或交联结构，例如：缩聚过程中有3个或3个以上官能度的单体存在，加聚过程中有自由基的链转移反应发生或者双烯类单体中第二双键的活化等等，均可生成支化或交联结构的高分子。所谓分子构造(Architecture)，就是指聚合物分子的各种形状。几种典型的非线形构造高分子见图1-3所示。

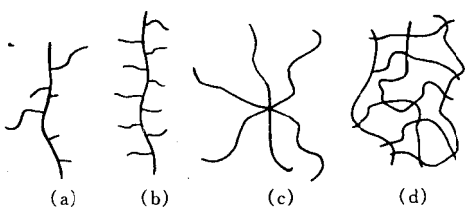


图1-3 非线形构造高分子
(a) 短链和长链支化高分子；(b) 具有接枝齐聚物侧链的梳形高分子；(c) 星形高分子；(d) 交联网络

支化高分子根据支链的长短可以分为短支链支化和长支链支化两种类型。其中，短支链的长度处于齐聚物分子水平，长支链长度达聚合物分子水平。根据支化规律又可分为梳形、星形和无规支化等类型。例如：乙烯的自由基加聚产物低密度聚乙烯为支化聚合物，分子链中存在着短支链和长支链。苯乙烯采用阴离子聚合可以得到具有梳状支链和星形支链的聚苯乙烯。

通常，以支化因子 g （支化高分子链的均方半径与线形高分子链的均方半径之比值）、单位分子量支化点数目 λ 或两个相邻支化点之间链的平均分子量来表示支化程度。

高分子链之间通过化学键或链段连接成一个三维空间网状大分子即为交联高分子。

多官能团单体的逐步缩聚、多官能团单体的加聚以及线形或支化分子的交联反应均可形成无规交联聚合物。例如：热固性塑料酚醛、环氧、不饱和聚酯，硫化橡胶，交联聚乙烯等等均为交联高分子。天然橡胶的硫化可示意如图1-4，交联点的分布是无规的。

三维交联网的结构，(交联度）可以根据网链长度、交联点的密度来表征。网链长度是指两个相邻交联点之间链节的数目或平均分子量，交联点的密度为交联的单体单元的物质的量与所有单体单元的总物质的量之比。溶胀度的测定或力学性能测定可以估算交联度。

与无规交联结构高分子不同，有序的网状结构高分子可以通过立体定向聚合或者刚性多官能团分子缩聚反应而得。主链由两条分子链平行排列，两条链间由一系列化学键连接即形成梯形高分子；以双股螺旋形式排列即为双螺旋型高分子。例如，全梯形毗咙可由均苯四甲酸二酐和四氨基苯缩聚而得。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

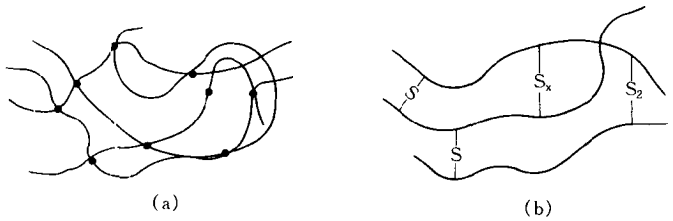
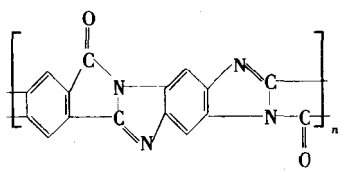
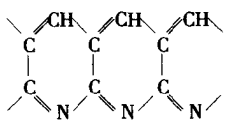


图 1-4 硫化的顺式聚1,4-异戊二烯橡胶示意图
交联：(a) 以实圈表示；(b) 以硫桥表示



碳纤维是由聚丙烯腈高温环化、芳构化制得，分子链也是梯形的，可用作耐高温聚合物的增强填料。



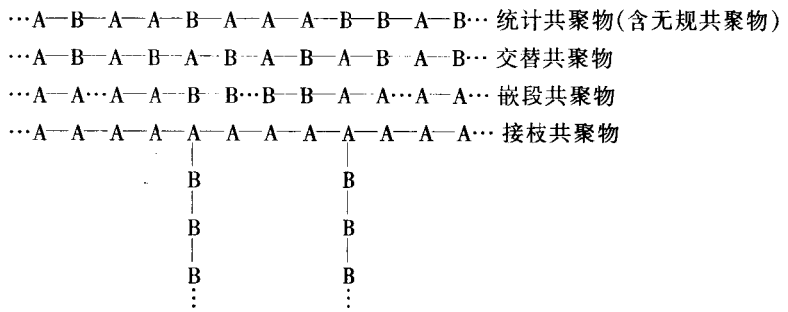
分子构造对聚合物的性能有很大影响。线形聚合物分子间没有化学键结合，可以在适当溶剂中溶解，加热时可以熔融，易于加工成型。支化聚合物的化学性质与线形聚合物相似，但其物理机械性能、加工流动性能等受支化的影响显著。短支链支化破坏了分子结构的规整性，降低了晶态聚合物的结晶度。长支链支化严重影响聚合物的熔融流动性能。梯形聚合物具有高强度、高模量和优异的热稳定性。一般的无规交联聚合物是不溶不熔的，只有当交联程度不太大时，才能在溶剂中溶胀。热固性树脂因其具有交联结构，表现出良好的强度、耐热性和耐溶剂性。橡胶经硫化后，为轻度交联高分子，交联点之间链段（本章“构象”部分定义）仍然能够运动，但大分子链之间不能滑移，具有可逆的高弹性能。表 1-2 列出高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和交联聚乙烯的性能和用途，其中，高密度聚乙烯是由乙烯经定向聚合制得的线形聚合物，支化点极少。

表 1-2 三种聚乙烯的性能比较

性 能	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	交联聚乙烯
密度/($g \cdot cm^{-3}$)	0.91 ~ 0.94	0.95 ~ 0.97	0.95 ~ 1.40
结晶度	60% ~ 70%	95%	
熔点/℃	105	135	
拉伸强度/MPa	7 ~ 15	20 ~ 37	10 ~ 21
最高使用温度/℃	80 ~ 100	120	135
用途	软塑料制品，薄膜材料	硬塑料制品，管材，棒材，单丝绳缆及工程塑料部件	海底电缆，电工器材

1.1.4 共聚物的序列结构

共聚物是由两种或两种以上单体共同聚合制得。以两种不同的结构单元 A 和 B构成的二元共聚物可以分为统计型、交替型、接枝型和嵌段型四种。



统计共聚物中，两种结构单元的排列符合某种统计规律。无规共聚物是统计共聚物的一个特殊类型，结构单元的排列完全无规。交替共聚物中，两种结构单元交替排列。它们都属于短序列共聚物。嵌段共聚物和接枝共聚物是通过连续而分别进行的两步聚合反应得到的，所以，称之为多步聚合物。它们都属于长序列共聚物，即其中任一组分长度达到聚合物分子的水平。

要确定共聚物的结构是很费事的，其平均成分（如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物中甲基丙烯酸甲酯的百分含量）可用化学法（元素分析、官能团测定等）、光谱法（红外 IR、紫外 UV、核磁共振 NMR 等）、同位素活性测定以及固体试样的折射率等方法来测定。成分不均匀性可用分级法、平衡离心分离法和凝胶渗透色谱法（GPC）来研究。

此外，对于嵌段共聚物，尚需了解嵌段长度；对于接枝共聚物，要研究接枝点密度和支链长度。

目前，在蛋白质的序列结构研究方面，已取得了突出的成就。其平均成分，一般可用裂解或降解反应来测定，即将蛋白质水解成氨基酸，再用色谱分析来确定链节成分。

不同类型的共聚物结构，对材料性能的影响也各不相同。

甲基丙烯酸甲酯一般用本体聚合方法加工成透明性优良的板材、棒材、管材。由于本体法聚合产物的分子量大，因此，高温流动性差，不宜采取注射成型方法加工。如果将甲基丙烯酸甲酯与少量苯乙烯无规共聚，可以改善树脂的高温流动性，以便采用注射法成型。

苯乙烯和马来酸酐交替共聚产物，已用作共混聚合物的增容剂，也可用作缓释剂。

接枝、嵌段共聚对聚合物的改性及设计特殊要求的聚合物，提供了广泛的可能性。例如，常用的工程塑料 ABS 树脂除共混型之外，大多数是由丙烯腈、丁二烯、苯乙烯组成的三元接枝共聚物。后者以丁苯橡胶为主链，将苯乙烯、丙烯腈接在支链上；或以丁腈橡胶为主链，将苯乙烯接在支链上；还可以以苯乙烯-丙烯腈的共聚物为主链，将丁二烯和丙烯腈接在支链上等等。分子结构不同，材料的性能也有差异。总之， ABS 三元接枝共聚物兼有三种组分的特性，其中丙烯腈组分有腈基，能使聚合物耐化学腐蚀，提高制品的拉伸强度和硬度，丁二烯组分使聚合物呈现橡胶状弹性，这是制品冲击强度提高的主要因素；苯乙烯组分的高温流动性好，便于成型加工，且可改善制品的表面光洁度。因此， ABS 为质硬、耐腐蚀、坚韧、抗冲击的热塑性塑料。高抗冲聚苯乙烯同样可以用少量聚丁二烯通过化学接枝连接到聚苯乙烯基体上，依靠前者改善聚苯乙烯的脆性。又如，热塑性弹性体的问世，被公认为橡胶界有史以来最大的革命。例如：用阴离子聚合法制得的苯乙烯与丁二烯的三嵌段共聚物称为 SBS 树脂，其分子链的中段是聚丁二烯，顺式占 40% 左右，分子量约 7 万；两端是聚苯乙烯，分子量约为 1.5 万。S/B（质量比）为 30/70。由于聚丁二烯在常温下是一种橡胶，而聚苯乙烯是硬性塑料，二者是不相容的，因此，具有两相结构。聚丁二烯段形成连续的橡

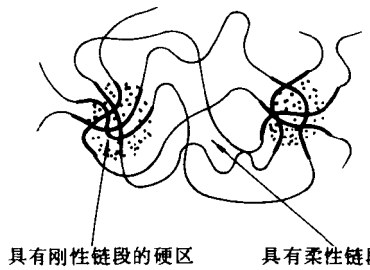


图 1-5 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的结构示意图

胶相，聚苯乙烯段形成微区分散在橡胶相中且对聚丁二烯起着物理交联作用。如图 1-5 所示。所以，SBS 是一种加热可以熔融、室温具有弹性，亦即可用注塑方法进行加工而不需要硫化的橡胶，又称热塑性弹性体。

1.2 构　　象

1.2.1 高分子链的内旋转构象

高分子的主链虽然很长，但通常不是伸直的，它可以蜷曲起来，在空间采取各种形态。

高分子链有蜷曲的倾向是因为单键是 σ 电子组成的 σ 键，电子云分布具有轴对称性，以 σ 键相连的两个原子可以相对旋转而不影响电子云的分布。由于单键的内旋转而产生的分子中原子在空间位置上的变化叫做构象（Conformation）。假如碳原子上不带有 H 原子和取代基时，C—C 的内旋转应该是完全自由的，旋转过程中没有位阻效应。

高分子链由成千上万个单键所组成。理想情况下，这些单键均可以进行自由内旋转，如图 1-6 所示。图 1-6 中，令（1）键固定在 z 轴上，由于（1）键的自转，引起（2）键绕（1）键公转，C_3 可以出现在以（1）键为轴、顶角为 2α 的圆锥体底面圆周的任何位置上。（1）、（2）键固定时，同理，由于（2）键的自转，（3）键公转，C_4 可以出现在（2）键为轴、顶角 2α 的圆锥体底面圆周的任何位置上。实际上，（2）、（3）键同时在公转。所以，C_4 活动余地更大了，依此类推。由此，高分子的构象更合适的定义为由于单键的内旋转而产生的分子在空间的不同形态。

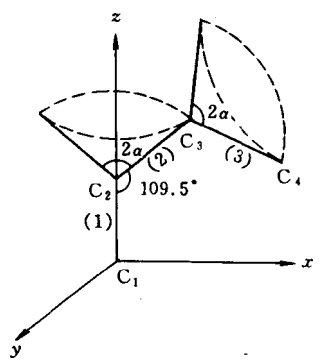


图 1-6 高分子链中单键的内旋转

可以想像，一个高分子链类似一根摆动着的绳子，是由许多个可动的段落联接而成的。同理，高分子链中的单键旋转时互相牵制，一个键转动，要带动附近一段链一起运动，这样，每个键不能成为一个独立运动的单元。但是，由图 1-6 分析可以推想，链中第 $i+1$ 个键起（通常，$i \ll$ 聚合度），原子在空间可取的位置已与第一个键无关了。把若干个键组成的一段链作为一个独立运动的单元，称为“链段”，它是高分子物理学中的一个重要概念。

实际上，碳原子上总是带有其他的原子或基团，C—H 等键电子云间的排斥作用使 C—C 单键内旋转受到阻碍，旋转时需要消耗一定的能量。

首先以最简单的乙烷分子为例来分析内旋转过程中能量的变化。图 1-7（虚线）为乙烷分子的位能函数图，横坐标是内旋转角 φ，纵坐标为内旋转位能函数 $u(\varphi)$。假若视线在 C—C 键方向，则两个碳原子上键接的氢原子重合时为顺式，相差 90。时为反式。顺式重叠构象位能最高，反式交错构象能量最低，这两种构象之间的位能差称作位垒 Δu_φ，其值为 11.5kJ/mol。位能曲线可用如下方程表示：

$$u = u_0(1 - \cos 3\varphi)$$

一般，热运动的能量仅 2.5kJ/mol，所以乙烷分子处于反式交错式的几率远较顺式重叠式大。

丁烷分子（$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$）中间的那个 C—C 键，每个碳原子上连接着两个

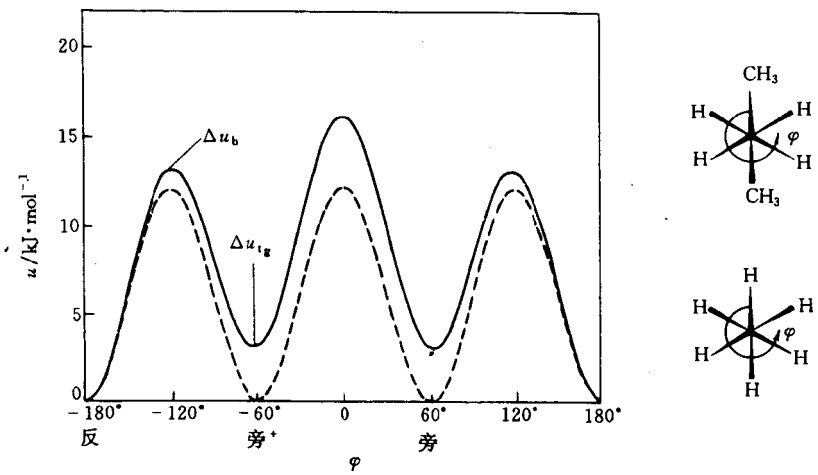


图 1-7　乙烷（虚线）和正丁烷（实线）中心 C—C 键的内旋转位能图。平面图表示沿着 C—C 键观察的两个分子

氢原子和一个甲基，内旋转位能函数图如图 1-7（实线）所示。

图中，$\varphi = -180°$时，C_2 与 C_3 上的 CH_3 处于相反位置，距离最远，相互斥力最小，势能最低，为反式交错构象；$\varphi = -60°$和 60°时，C_2 与 C_3 所键接的 H 和 CH_3 相互交叉，势能较低，为旁式交错构象；$\varphi = -120°$、120°时，C_2 与 C_3 所键接的 H 和 CH_3 互相重叠，分子势能较高，为偏式重叠构象；$\varphi = 0°$时，两个甲基完全重叠，分子势能最高，为顺式重叠构象。

物质的动力学性质是由位垒决定的。对于丁烷，最重要的一个位垒为反式和旁式构象之间转变的位垒 Δu_b。而热力学性质是由构象能决定的，即能量上有利的构象之间的能量差。对于丁烷，只有一个构象能量差是最重要的，即反式与旁式构象之间的能量差 Δu_{tg}。

随着烷烃分子中碳数增加，构象数增多，能量较低而相对稳定的构象数也增加。例如，丙烷有一个比较稳定的构象，见图 1-8（a）。正丁烷有 3 个比较稳定的构象。若以符号 t 表示反式构象，g 和 g′分别表示稳定性相同的两种旁式构象，则三种构象的投影图如图 1-8（b）所示。依次类推，戊烷可由正丁烷的 3 个比较稳定构象衍生为 9 个比较稳定的构象，见图 1-8（c）。而正己烷的分子链则可能有 27 个比较稳定的构象，如 ggg、ggt、gtg、tgt、ttg、

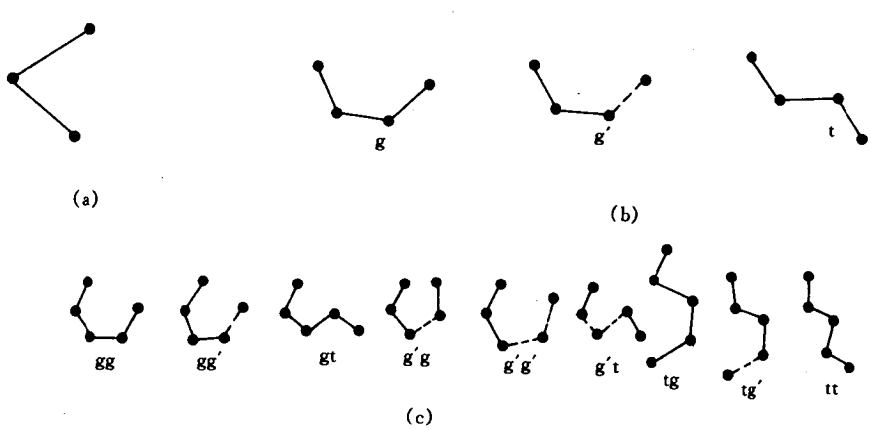


图 1-8　几种烷烃的相对稳定构象示意图（以实线表示 g，点线表示 g′）

（a）丙烷；（b）正丁烷；（c）戊烷

ttt、ggg′、gg′t等。理论上，含 n 个碳原子的正烷烃具有 3^{n-3}个可能的稳定构象。为此，对于聚合度 100 的聚乙烯，就可以有 $3^{200-3}\approx10^{94}$个相对稳定的分子构象，这是一个非常可观的天文数字。

分子结构不同，内旋转位垒也不同。表 1-3 列出不同分子绕指定单键旋转 360°的位垒值。

表 1-3 各种分子绕指定单键转动 360°的位垒和键长

化 合 物	ΔE/(kJ/mol)	L/nm	化 合 物	ΔE/(kJ/mol)	L/nm
$H_3Si—SiH_3$	4.2	0.234	$CH_3—OCH_3$	11.3	0.143
$CH_3—SiH_3$	7.1	0.193	$CH_3—CHO$	4.9	0.154
$CH_3—CH_3$	11.7	0.154	$CH_3—CH=CH_2$	8.4	0.154
$CH_3—CH_2CH_3$	13.8	0.154	$CH_3—C(CH_3)=CH_2$	10.0	0.154
$CH_3—CH(CH_3)_2$	16.3	0.154	$—CH_2—CH_2COCH_2—$	9.6	0.154
$CH_3—C(CH_3)_3$	20.1	0.154	$—CH_2—COCH_2CH_2—$	3.4	0.154
$CCl_3—CCl_3$	42	0.154	$—CH_2—COOCH_2—$	2.1	0.154
$CH_3—NH_2$	8.3	0.147	$—CH_2—OOCCH_2—$	5.0	0.143
$CH_3—SH$	5.4	0.181	$—CH_2—NH—CH_2CH_2—$	13.8	0.147
$CH_3—OH$	4.5	0.144	$—CH_2—S—CH_2—CH_2—$	8.8	0.181

由表 1-3 可知， $CH_3—CH_3$ 分子的旋转位垒为 11.7kJ/mol，若氢被甲基或卤素（极性、位阻）取代，则位垒增大，取代的基团越多，位垒越大；如果分子中存在着双键或叁键，则邻近双键或叁键的单键的内旋转位垒有较大下降。这是因为非键合原子间的距离增大，数量减少；碳-杂原子（O、N、S、Si）单键的旋转位垒较小，这是由于 O、N、S 有吸引氢原子上电子的能力，使后者的电子云密度降低，从而减弱了氢原子间的相互排斥的缘故；也由于 C—O 、 C—N 、 C—S 键上非键合原子的数量减少以及 C—Si 键的键长比 C—C 键长，非键合原子之间的距离加大，近程排斥力减小。

低分子的位垒数值，对高分子来说有着重要的参考意义。

1.2.2 高分子链的柔顺性

高分子链的内旋转，也像低分子一样，不是完全自由的。所谓柔顺性，正是高分子链能够改变其构象的性质。

图 1-7 可以看作高分子链内旋转位能曲线局部示意图。平衡态柔性系指热力学平衡条件下的柔性，取决于反式与旁式构象之间的能量差 Δu_{tg}。当 Δu_{tg}很小，小于热能 kT，即 $\frac{\Delta u_{tg}}{kT}<1$，反式和旁式构象出现的机会相当，分子链柔顺； $\frac{\Delta u_{tg}}{kT}$值稍为增大，反式构象占优势，链的柔性减小；$\frac{\Delta u_{tg}}{kT}\gg1$时，为刚性分子链，无柔性可言。平衡态柔性反映在溶液里高分子链的形态上，如无扰均方末端距$\overline{h_0^2}$、无扰均方旋转半径 $\overline{s_0^2}$等参数的大小（$\overline{h_0^2}$、$\overline{s_0^2}$定义见后述）。

动态柔性是指在外界条件影响下从一种平衡态构象向另一种平衡态构象转变的难易程度，转变速度取决于位能曲线上反式与旁式构象之间转变的位垒 Δu_b与外场作用能之间的关系。当 $\Delta u_b\ll kT$ 时，反式与旁式构象之间的转变在 10^{-11}s 内完成，该链的动态柔顺性很好。在研究高分子溶液粘度的切变速率依赖性时，就要考虑高分子链的动态柔性。

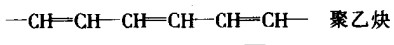
通常，内旋转的单键数目越多，内旋转阻力越小，构象数越大，链段越短，柔顺性越好。

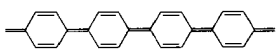
分子结构对链的柔顺性有很大影响。

(1) 主链结构

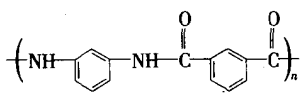
若主链全部由单键组成，一般链的柔性较好。例如：聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶等。但是，不同的单键，柔性也不同，其顺序如下：—Si—O—>—C—N—>—C—O—>—C—C—。例如：聚己二酸己二醇酯分子链的柔顺性好，聚二甲基硅氧烷的柔顺性更佳，前者可用作涂料，后者分子量很大时可用作橡胶。

若主链含有孤立双键时，大分子的柔顺性也较大。例如，顺式聚1,4-丁二烯，双键旁的单键内旋转容易，链的柔顺性好。如果主链为共轭双键，则分子链呈刚性，如聚乙炔，聚苯等聚合物。


聚乙炔


聚苯

主链含有芳杂环结构时，由于芳杂环不能内旋转，所以，这样的分子链的柔顺性差，例如，芳香尼龙



的分子链刚性大；而全梯形毗咙不仅有芳杂环，而且，环的张力大，环间无单键，所以刚性更大。

再如纤维素，由于分子中能生成内氢键，所以，链刚硬；而蛋白质分子采取螺旋形构象，螺圈之间以氢键相连，所以，刚性更强。

(2) 取代基

取代基的极性大，相互作用力大，分子链内旋转受阻严重，柔顺性变差。如聚丙烯腈分子链的柔顺性比聚氯乙烯差，聚氯乙烯分子链的柔顺性又较聚丙烯差。

极性取代基的比例越大，即沿分子链排布距离小或数量多，则分子链内旋转越困难，柔顺性越差。例如，聚氯丁二烯的柔顺性大于聚氯乙烯，聚氯乙烯的柔顺性又大于聚1,2-二氯乙烯。

分子链中极性取代基的分布对柔顺性亦有影响，如聚偏二氯乙烯的柔顺性大于聚氯乙烯，这是由于前者取代基对称排列，分子偶极矩减小，内旋转较易所致。

对于非极性取代基，基团体积越大，空间位阻越大，内旋转越困难，柔顺性越差。如聚苯乙烯分子链的柔顺性比聚丙烯小，后者柔顺性又比聚乙烯小。

(3) 支化、交联

若支链很长，阻碍链的内旋转起主导作用时，柔顺性下降。

对于交联结构，当交联程度不大时，如含硫 2%～3% 的橡胶，对链的柔顺性影响不大，当交联程度达到一定程度时，如含硫 30% 以上，则大大影响链的柔顺性。

(4) 分子链的长短

一般分子链越长，构象数目越多，链的柔顺性越好。

(5) 分子间作用力

分子间作用力较大，聚合物中分子链所表现出的柔顺性越小。例如，单个分子链柔顺性相近时，非极性主链比极性主链柔顺，极性主链又比能形成氢键的柔顺。又如，当某些柔性非极性取代基的体积增大时，分子间作用力减弱，链的柔顺性提高。聚甲基丙烯酸酯类的情

需要全本请访问 www.ertongbook.com

况就是这样，甲酯柔顺性最小，乙酯柔顺性增大，依此类推，直至取代基为 $(CH_2)_nCH_3$，$n>18$ 时，过长支链的内旋转阻力起了主导作用，柔顺性才随取代基的体积增大而减小。非极性取代基对称双取代时，如聚异丁烯，主链间距离增大，作用力减弱，柔顺性比聚乙烯还好。再有，短支链时，分子间距离加大，作用力减小，链的柔顺性增加；支链过长，阻碍链的内旋转起主导作用，链的柔顺性下降。

(6) 分子链的规整性

分子结构越规整，结晶能力越强，高分子一旦结晶，链的柔顺性就表现不出来，聚合物呈现刚性。例如，聚乙烯的分子链是柔顺的，但由于结构规整，很容易结晶，所以聚合物具有塑料的性质。

高分子链的柔顺性和实际材料的刚柔性不能混为一谈，两者有时是一致的，有时却不一致。判断材料的刚柔性，必须同时考虑分子内的相互作用以及分子间的相互作用和凝聚状态，才不至于得出错误的结论。

除分子结构对链的柔顺性影响之外，外界因素对链的柔顺性也有很大影响。

(1) 温度

温度是影响高分子链柔顺性最重要的外因之一。温度升高，分子热运动能量增加，内旋转变易，构象数增加，柔顺性增加。例如，聚苯乙烯，室温下链的柔顺性差，聚合物可作塑料使用，但加热至一定温度时，也呈现一定的柔性；顺式聚1,4-丁二烯，室温下柔顺性好可用作橡胶，但冷却至 $-120℃$，却变得硬而脆了。

(2) 外力

柔顺性是属于平衡态柔性，即热力学平衡条件下的柔顺性。它可由稀溶液中高分子链的形态反映出来。

在外界条件影响下，如外力作用下，高分子链从一种平衡态构象向另一种平衡态构象转变的难易程度称为动态柔顺性，其测定方法多基于对固体聚合物的动态力学和介电松弛性能的考察。

当外力作用速度缓慢时，柔性容易显示；外力作用速度快，高分子链来不及通过内旋转而改变构象，柔性无法体现出来，分子链显得僵硬。

(3) 溶剂

溶剂分子和高分子链之间的相互作用对高分子的形态也有着十分重要的影响。

1.2.3 高分子链的构象统计

高分子是由很大数目的结构单元连接而成的长链分子，由于单键的内旋转，分子具有许多不同的构象。

对于瞬息万变的无规线团状高分子，可以采用“均方末端距”或者“根均方末端距”来表征其分子尺寸。所谓末端距是指线形高分子链的一端至另一端的直线距离，以 h 表示，见图 1-9。由于不同的分子以及同一分子在不同的时间其末端距是不同的，所以应取其统计平均值。又由于 $\vec{h}$ 的方向是任意的，故 $\vec{h}\to 0$，而 h^2 或 $\sqrt{h}$ 则是一个标量，称作“均方末端距”和“根均方末端距”，是常用的表征高分子尺寸的参数。

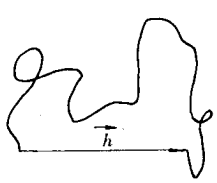


图 1-9 高分子链的末端距

对于支化的聚合物，随着支化类型和支化度的不同，一个分子将有数目不等的端基，上述均方末端距就没有什么物理意义了。为此，

可以采用“均方旋转半径”来表征其分子尺寸。“均方旋转半径”定义如下：假设高分子链中包含许多个链单元，每个链单元的质量都是 m_i，设从高分子链的质心到第 i 个链单元的距离为 s_i，它是一个向量，如图 1-10 所示，则全部链单元的 s_i^2 的质量平均值为

$$s^2 = \sum_i m_i s_i^2 \Big/ \sum_i m_i \qquad (1\text{-}1)$$

对于柔性分子，s^2 值依赖于链的构象。将 s^2 对分子链所有可能的构象取平均，即得到均方旋转半径 s^2。

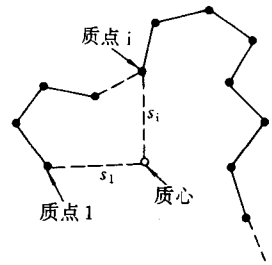


图 1-10 高分子链的旋转半径

可以证明，对于“高斯链”，当分子量很大时，其“无扰均方末端距”和“无扰均方旋转半径”之间存在如下关系

$$\overline{h_0^2} = 6\, s_0^2 \qquad (1\text{-}2)$$

1.2.3.1 均方末端距的几何计算法

现以碳一碳单键组成的碳链高分子为例。

首先讨论“自由连接链”，即键长 l 固定，键角 θ 不固定，内旋转自由的理想化的模型。

由 n 个键组成的“自由连接链”的末端距应该是各个键长的矢量和。

用数学式表示

$$\vec{h}_{f,j} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \cdots + \vec{l}_n = \sum_{i=1}^{n} \vec{l}_i$$

式中 下标 f, j—— 自由连接链。

则

$$(\vec{h}_{f,j})^2 = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \cdots + \vec{l}_n)(\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \cdots + \vec{l}_n) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \vec{l}_i \vec{l}_j$$

均方末端距

$$\overline{h_{f,j}^2} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j} = \begin{vmatrix} \overline{\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1} + \overline{\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2} + \cdots + \overline{\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n} \\ + \overline{\vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1} + \overline{\vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2} + \cdots + \overline{\vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ + \overline{\vec{l}_n \cdot \vec{l}_1} + \overline{\vec{l}_n \cdot \vec{l}_2} + \cdots + \overline{\vec{l}_n \cdot \vec{l}_n} \end{vmatrix}$$

在数学上，$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$ 表示 $\vec{l}_j$ 在 $\vec{l}_i$ 上的投影与 $\vec{l}_i$ 的模的乘积。

当 $i = j$ 的项，$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = l^2$，共 n 项。

$i \neq j$ 的项，$\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = 0$，这是因为对于自由连接链，键在各个方向取向的几率相等。

所以

$$\overline{h_{f,j}^2} = nl^2 \qquad (1\text{-}3)$$

自由连接链的尺寸比完全伸直时的尺寸 nl 要小得多。

“自由旋转链”，即键长 l 固定（$l = 0.154\text{nm}$），键角 θ 固定（$\theta = 109.5°$），单键内旋转自由的长链分子模型。

对于由 n 个键组成的“自由旋转链”，均方末端距为

$$\overline{h_{f,r}^2} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j}$$

式中 下标 f, r—— 自由旋转链。

即

$$\overline{h_{f,r}^2} = \begin{vmatrix} \overline{\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1} + \overline{\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2} + \cdots + \overline{\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n} \\ + \overline{\vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1} + \overline{\vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2} + \cdots + \overline{\vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ + \overline{\vec{l}_n \cdot \vec{l}_1} + \overline{\vec{l}_n \cdot \vec{l}_2} + \cdots + \overline{\vec{l}_n \cdot \vec{l}_n} \end{vmatrix} \qquad (1\text{-}4)$$

对角线各项 $l_i \cdot l_j = l^2$ 共 n 项，

邻近对角线各项 $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i\pm1} = l(-\cos\theta)l = l^2(-\cos\theta)$ 共 $2(n-1)$项，

对角线起第三项 $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i\pm2} = l^2(-\cos\theta)^2 = l^2\cos^2\theta$ 共 $2(n-2)$项，

依次类推 $l_i \cdot l_{i\pm m} = l^2(-\cos\theta)^m$ 共 $2(n-m)$项。

将这些结果代入式（1-4），得

$$\overline{h}_{f,r}^2 = l^2[n + 2(n-1)(-\cos\theta) + 2(n-2)(-\cos\theta)^2 + \cdots + 2(-\cos\theta)^{n-1}]$$

$$= nl^2\left\{\left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right) + \left(\frac{2\cos\theta}{n}\right)\left[\frac{1-(-\cos\theta)^n}{(1+\cos\theta)^2}\right]\right\}$$

因为 n 是一个很大的数值，所以

$$\overline{h}_{f,r}^2 = nl^2\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \tag{1-5}$$

对于聚乙烯，假设不考虑其位阻效应，则由于 $\theta = 109.5°$，$\cos\theta = -\frac{1}{3}$

$$\overline{h}_{f,r}^2 = 2nl^2$$

所以，假定聚乙烯为“自由旋转链”，其均方末端距比“自由连接链”要大一倍。

若将碳链完全伸直成平面锯齿形，这种锯齿形长链在主链方向上的投影为 h_{max}，可以证明

$$\overline{h}_{max}^2 = n^2l^2\frac{1-\cos\theta}{2} \approx \frac{2}{3}n^2l^2$$

所以

$$\frac{\overline{h}_{max}^2}{\overline{h}_{f,r}^2} = n\cdot\frac{1+\cos\theta}{2} \approx \frac{n}{3}$$

$n/3$是一个很大的数字，因此，完全伸直的高分子链的末端距比卷曲的末端距要大得多。

实际高分子链中，单键的内旋转是受阻碍的，内旋转位能函数 $u(\varphi)$不等于常数，其值与内旋转的角度 φ（见图 1-11）有关。考虑阻碍内旋转问题，并假设内旋转位能函数为偶函数[$u(+\varphi) = u(-\varphi)$]，即带有对称碳原子的碳一碳单键组成的碳链高分子，例如，聚乙烯其均方末端距为

$$\overline{h}^2 = nl^2\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\cdot\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \tag{1-6}$$

$$\alpha = \overline{\cos\varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} N(\varphi)\cos\varphi\,d\varphi}{\int_0^{2\pi} N(\varphi)\,d\varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} e^{-u(\varphi)/kT}\cos\varphi\,d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-u(\varphi)/kT}\,d\varphi}$$

式中 $N(\varphi)$——单位时间内旋转次数（该式的详细推导见附录）。

θ 和 φ 角对高分子链均方末端距的影响，都属于分子的近程相互作用。实际上，高分子链中结构单元的远程相互作用对内旋转也有很大影响，$u(\varphi)$ 是一个很复杂的函数，很难得知。因此，不能单纯以几何的观点来计算实际链的均方末端距。但是，上述理论为揭示聚合物所特有的高弹性实质作出了巨大贡献，同时又为实验测定高分子链的均方末端距提供了理论依据。这里所谓远程相互作用是指沿柔性链相距较远的原子（或原子基团）由于主链单键的内旋转而接近到小于范德华力半径距离时所产生的排斥力，这是一种高分子链段间的相斥作用。

1.2.3.2 均方末端距的统计计算法

为便于讨论起见，计算也从“自由连接链”的统计模型出发。该模型中，高分子链的每一个键均可自由旋转，且不受键角的限制。

设键长为 l，键数为 n 的“自由连接链”的一端固定在坐标原点，则另一端在空间的位置随时间而变化，末端距 $\vec{h}$是一个变量，而均方末端距 h^2 可用下式表示

$$\overline{h^2} = \int_0^\infty W(h)\, h^2 \mathrm{d}h$$

式中 $W(h)$——末端距的几率密度。

为了求解均方末端距 h^2，就必须寻求末端距的几率分布函数 $W(h)$，这可套用古老的数学课题“三维空间无规行走”的结果。即一个盲人若能在三维空间任意行走，他由坐标原点出发，每跨一步的距离是 l，走了 n 步后，$n \geqslant 1$，他出现在离原点距离为 h 处的小体积元 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 内的几率大小，见图 1-12。

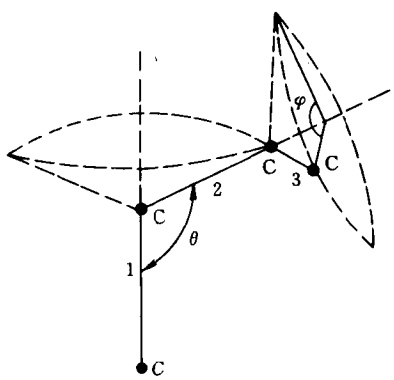


图 1-11 内旋转角 φ 示意图

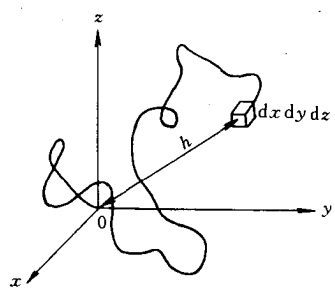


图 1-12 三维空间的无规链

统计计算的结果（详见附录）表明：

对于一维空间的无规行走

$$W(x)\mathrm{d}x = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-\beta^2 x^2} \mathrm{d}x$$

$$\beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$$

式中 $W(x)$——h 在 x 轴上的投影为 x 的几率密度。

$$W(y)\mathrm{d}y = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-\beta^2 y^2} \mathrm{d}y$$

式中 $W(y)$——h 在 y 轴上的投影为 y 的几率密度。

$$W(z)\mathrm{d}z = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \mathrm{e}^{-\beta^2 z^2} \mathrm{d}z$$

式中 $W(z)$——h 在 z 轴上的投影为 z 的几率密度。

对于三维空间的无规行走

$$W(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = W(x)\mathrm{d}x \cdot W(y)\mathrm{d}y \cdot W(z)\mathrm{d}z = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \mathrm{e}^{-\beta^2(x^2+y^2+z^2)} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

对于无规行走，可以证明，向量 h 在三个坐标轴上的投影的平均值 x、y、z 应相等，投影平方的平均值等于该向量模的平方的三分之一，即 $x^2 = y^2 = z^2 = h^2/3$。这样，上式可改写为

$$W(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \mathrm{e}^{-\beta^2 h^2} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$W(x,y,z) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \mathrm{e}^{-\beta^2 h^2}$ 称为高斯密度分布函数，它与 h 的关系如图 1-13 所示。

如果考虑的只是终点离原点的距离，而不管它飞到什么方向，那么，它的终点出现在离

原点距离为 $h \sim h+\mathrm{d}h$ 的球壳 $4\pi h^2\mathrm{d}h$ 中的几率为 $W(h)\mathrm{d}h$ ，见图 1-14。

将直角坐标换算成球坐标，即

$$\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 4\pi h^2\mathrm{d}h$$

则 $W(x,y,z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = W(x,y,z)4\pi h^2\mathrm{d}h = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \mathrm{e}^{-\beta^2h^2}4\pi h^2\mathrm{d}h = W(h)\mathrm{d}h$

$W(h) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \mathrm{e}^{-\beta^2h^2}4\pi h^2$ ，称为径向分布函数，它与 h 的关系如图 1-15 所示。

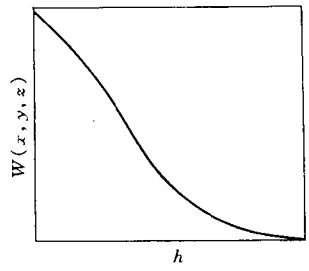


图 1-13 高斯密度分布函数 $W(x,y,z)$ 与 h 的关系

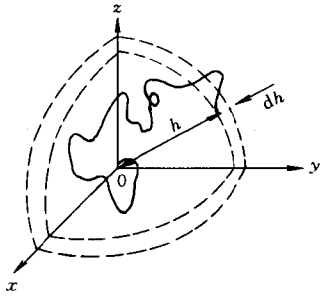


图 1-14 三维空间的无规行走

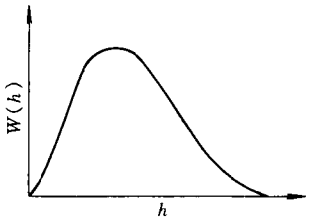


图 1-15 径向分布函数 $W(h)$ 与 h 的关系

将以上数学计算结果应用于高斯统计链，因为 $\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}h}=0$，可得

$$h^* = -\frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2n}{3}}\,l$$

末端距为 h^* 时，出现的机会最多，几率最大。

同时，

$$\overline{h}^2 = \int_0^\infty h^2W(h)\mathrm{d}h = \int_0^\infty \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \mathrm{e}^{-\beta^2h^2}4\pi h^2\mathrm{d}h = \frac{3}{2\beta^2} = nl^2 \tag{1-7}$$

这一结论和几何计算法所得结果是一致的。

显然，$\sqrt{\overline{h}^2} > h^*$.

如果高分子链完全伸直，则 $h_{\max} = nl$，即 $\overline{h}_{\max} \gg (h^2)^{1/2}$ ，与几何方法计算末端距的结果是一样的，说明单键的内旋转是高分子链具有柔顺性的原因。

实际高分子链不是自由连接链，而且，内旋转也不是完全自由的。为此，将一个原来含有 n 个键长为 l、键角 θ 固定、旋转不自由的键组成的链视为一个含有 Z 个长度为 b 的链段组成的“等效自由连接链”(图 1-16)。若以 $h_{\max}$ 表示链的伸直长度，则

$$h_{\max} = Zb \tag{1-8}$$

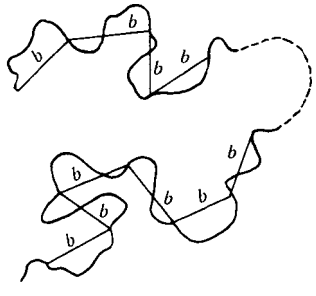


图 1-16 等效自由连接链

而所谓等效，意思是说这种链的均方末端距仍旧可以借用 $\overline{h}^2 = nl^2$ 的形式进行计算，即

$$\overline{h}^2 = Zb^2 \tag{1-9}$$

向量统计理论得到的实际高分子链均方末端距计算公式仅仅在理论上具有重要价值，不能定量计算分子链的尺寸。事实上，任何实际高分子链的尺寸都是通过实验测定的。

在 θ 条件下，通过高分子溶液的光散射实验，可以得到无扰均方半径 s_0^2，从而计算出无扰均方末端距 h_0^2。根据分子量和

分子结构，求出总键数 n 及键的伸直长度 h_{max}。最后，将 h^2 和 h_{max} 代入式(1-8)和式(1-9)中，解联立方程即得

$$Z = h_{max}^2 / \overline{h_0^2} \tag{1-10}$$

$$b = h_0^2 / h_{max} \tag{1-11}$$

例如：对于聚乙烯，$h_{max}^2 = \frac{2}{3} n^2 l^2$，实验测得 $\overline{h_0^2} = 6.76 nl^2$，则

$$Z \approx n/10$$
$$b \approx 8.3l$$

这就说明聚乙烯链的内旋转受阻程度。

均方末端距是单个分子的尺寸，必须将高分子分散在溶剂中才能进行测定。但是，由于高分子与溶剂分子之间的相互作用等热力学因素对链的构象会产生影响或者说是干扰，实测结果不能真实反映高分子本身的性质。不过，这种干扰的程度随着溶剂和温度的不同而不同。选择合适的溶剂和温度，可以使溶剂分子对高分子构象所产生的干扰忽略不计（此时高分子“链段”间的相互作用等于“链段”与溶剂分子间的相互作用），这样的条件称为 θ 条件，在 θ 条件下测得的高分子尺寸称为无扰尺寸，只有无扰尺寸才是高分子本身结构的反映。

因为等效自由连接链的链段分布符合高斯分布函数，故这种链又称为“高斯链”。虽然高斯链的链段分布函数与自由连接链的分布函数相同，但二者之间却有很大的差别。自由连接链是不存在的，而高斯链却体现了大量柔性高分子的共性，它是确确实实存在的。此外，高斯链包括自由连接链，后者是前者的一个特例。

1.2.3.3　柔顺性的表征

上一节中定性讨论了高分子链柔顺性与分子结构之间的关系。为了定量地表征链的柔顺性，通常采用由实验测定的参数。

(1) 空间位阻参数（或称刚性因子）σ

因为键数和键长一定时，链愈柔顺，其均方末端距愈小。所以，可以用实测的无扰均方末端距 h_0^2 与自由旋转链的均方末端距 $h_{f,r}^2$ 之比作为分子链柔顺性的量度，即

$$\sigma = [\overline{h_0^2} / \overline{h_{f,r}^2}]^{1/2} \tag{1-12}$$

链的内旋转阻碍愈大，分子尺寸愈扩展，σ 值愈大，柔顺性愈差；反之，σ 值愈小，链的柔顺性愈好。该参数表征链的柔顺性较为准确可靠。

表 1-4 列出了几种聚合物的刚性因子。

表 1-4　几种聚合物的刚性因子(σ)

聚合物	溶　剂	温度/℃	σ
聚二甲基硅氧烷	丁酮,甲苯	25	1.39
顺式聚异戊二烯	苯	20	1.67
反式聚异戊二烯	二氧六环	47.7	1.30
顺式聚丁二烯	二氧六环	20.2	1.68
无规聚丙烯	环己烷,甲苯	30	1.76
聚乙烯	十氢萘	140	1.84
聚异丁烯	苯	24	1.80
聚乙烯醇	水	30	2.04
聚苯乙烯	环己烷	34.5	2.17
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	2.20
聚甲基丙烯酸甲酯	几种溶剂	25	2.08
聚甲基丙烯酸己酯	丁醇	30	2.25
聚甲基丙烯酸十二酯	戊醇	29.5	2.59
聚甲基丙烯酸十六酯	庚烷	21	3.54
三硝基纤维素	丙酮	25	4.7

需要全本请访问 www.ertongbook.com