

高分子链空间构象分布的复杂性 —— Θ 条件下能量与尺寸分布

李险峰 杨小震** 赵得禄

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 通过高分子链的模型的计算来研究高分子链构象的尺寸与能量的分布. 结果表明, 高分子的链构象在小尺寸范围布居数增多; 高分子的链构象在小尺寸范围存在比较稳定的链构象状态; 在小尺寸范围比较稳定的链构象多具有类似棒状等非球形结构; 高分子的链构象的尺寸与能量的分布显示熵弹性具有不对称性.

关键词 链构象尺寸, 链构象能量, 熵弹性

高分子链构象的理论, 是高分子科学的基础理论之一, 是 Flory 建立的. 所谓链构象, 是指分子链在空间中的拓扑形状. 高分子本体和溶液的许多性质, 诸如热力学、光学、电学、声学、流体动力学和力学等性质, 都与链的构象问题密切相关^[1]. 基于链构象的物理具有如此重要的地位, 科学家们做了大量的工作. 详细的综述和有代表性的工作可参见文献[1~3]. 高分子的链构象是和高分子链的尺寸(末端距、回转半径)联系在一起的. 高分子链的尺寸大小和高分子链的能量高低相关联. 它们之间的关系可以用来解释许多物理现象. 然而, 正象我们在本工作中所揭示的, 它们之间并不存在简单的、单值的关系. 该结果对高分子物理学家和化学家弄清高分子链构象分布的物理图象、深入认识许多实验结果应当是很有意义的.

高分子链构象态分布的复杂性可用一个有代表性的例子来说明. 聚苯乙烯稀溶液在低温冻结后恢复到室温, 其粘度并没有复原, 仍然偏低. 若到此为止, 体系将被认为发生了分子链的降解. 然而该实验又升温到 100℃ 后再回到室温, 经测定, 其分子量和粘度恢复到冷冻前的状态^[4]. 这个实验很难用通常的概念来解释. 为什么刚回到室温时收缩的分子链不能恢复原状? 聚苯乙烯分子链在冷冻过程中应当形成堆积比较紧密的链构象状态, 这导致分子链尺寸减小, 溶液粘度降低. 而在升温后分子链构象应当恢复为较伸展的状态, 因而溶液的粘度又得以恢复. 然而该实验的反常行为表明, 链构象态之间的转化并不是象一般想象的那样简单. 特定的分布就可能导致特定的转化途径和所需的转化时间. 就高分子链本身而言, 分子链的空间形状是千姿百态的. 要探讨在冻结的过程中有没有可能形成一个尺寸小、能量又比较稳定的状态, 而走出该状态所需要的时间又比较长的情况, 这就需要弄清两方的问题: (1) 高分子链构象的尺寸与能量的关系及分布; (2) 高分子的链构象(主链上所有 σ 键内旋转异构的组合状态)从任何一种状态演变到另一种状态

* 1996-05-17 收稿, 1997-01-15 修稿; 国家科委国家基础性研究重大关键项目“高分子凝聚态的基本物理问题”及国家自然科学基金资助项目;

** 通讯联系人

所经的途径及所需要的时间. 这是两个目前高分子物理中还没有解决的问题. 本工作是通过高分子链的模型的计算来研究第一个问题, 即通过高分子链的模型的计算来研究高分子链构象的尺寸与能量的分布.

1 物理模型

高分子链的构象是由骨架键的运动方式决定的. 最有代表性、最简单的体系就是聚亚甲基(PM)链. 在实验的长链分子中, 由于单键的内旋转导致其内部自由度数目极为庞大, 这为真实分子的模拟带来了非常大的困难. 应用旋转异构态模型, 即将单键连续的内旋转近似为几个分立的状态, 可以在较小的计算量下对大分子体系的描述做较好的近似. 按 Flory 的计算^[1], 对 PM 链, 当考虑 0.5nm 范围内的相互作用时(包括成键原子间的相互作用以及分子链之间的相互作用), 根据从实验反推回来得到的有关力常数, 求得其内部单键的旋转异构态数目为 3, 即有反式(T)、旁式(G)反旁式(G^-)三种构象, 对应的二面角分别近似为 180° 、 60° 和 -60° . 图 1 是一个全反式的 PM 链片断, 其中亦给出了生成分子链时所使用的键长、键角参数.

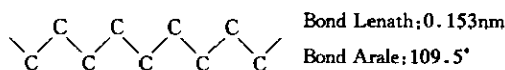


Fig. 1 Portion of the PM chain in the all-trans conformation

为了能够说明高分子的稀溶液或无定形本体的问题, 我们采用 Θ 条件近似, 即不考虑排除体积效应. 这样, 就可以得到 Θ 温度下或 Θ 溶剂中长链分子的所有构型. 对链长为 N 的长链分子, 其构型总数为 S^{N-3} , 其中, S 为单链的旋转异构态数目.

2 结果与讨论

由于长链分子本身具有自相似性, 则整个分子链的性质可以通过短链分子的统计结果外推得到. 我们计算了链长 N 从 5~16 的 PM 分子体系. 对链长一定的分子链, 我们用计数的方法计算出全部构型的能量(E_c)及尺寸(平方末端距 R^2 、平方回转半径 R_g^2). 以戊烷为例, 其链长 $N=5$, 构型总数为 $3^2=9$. 各个构型对应的尺寸和能量列于表 1 中. 之后以能量变化步长 $\Delta E=0.5 \text{ K cal/mol}$ 为基准, 将全部构型的能量在最大的 $E_{\max}$ 和最小的 $E_{\min}$ 之间分成 $m=(E_{\max}-E_{\min})/0.5$ 等份.

Table 1 The square end-to-end distance (R^2), the square radius of gyration (R_g^2) and the chain conformational energies (E_c) of all configurations of pentane, as a demonstration for present discussion.

Conformation	Rotational isomeric states	$R^2 (\text{nm}^2)$	$R_g^2 (\text{nm}^2)$	$E_c (\text{K cal/mol})$
1	T T	0.2497	0.0331	0.0000
2	T G	0.1874	0.0281	0.5000
3	T G^-	0.1874	0.0281	0.5000
4	G T	0.1874	0.0281	0.0000
5	G G	0.1249	0.0231	0.5000
6	G G^-	0.0625	0.0206	2.5000
7	G^- T	0.1874	0.0281	0.0000
8	G^- G	0.6250	0.0206	2.5000
9	G^- G^-	0.1249	0.0231	0.5000

如果全部构型的尺寸从最大 $R_{\max}^2$ 到最小 $R_{\min}^2$ 也分成 m 等份, 则尺寸的变化步长应该是 $\Delta R^2 = (R_{\max}^2 - R_{\min}^2) / m$. 在统计链尺寸与能量分布关系时, 我们统计的是能量在 $E_{\max}$ 和 $E_{\min}$ 之间每变化 $0.5K \text{ cal/mol}$, 尺寸在 $(i-1) * \Delta R^2 \sim i * \Delta R^2 (i=1, \dots, m)$ 范围内对应的能量-尺寸的集居数. 然后按能量和尺寸的集居分布关系得到等高线图.

在等高线图的两条标尺线, 分别表示一定链长的 PM 分子所有构型的统计平均能量 $\langle E_c \rangle$ 和尺寸(均方末端矩 $\langle R^2 \rangle$ 或均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$). 统计平均计算根据下式:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^S A_i e^{-E_i/RT}}{\sum_{i=1}^S e^{-E_i/RT}} \quad (1)$$

其中, $\langle A \rangle$ 为物理量的统计平均; A_i 为各构型对应的物理量; E_i 为各构型的能量; R 为气体常数, 其值为 1.987 cal/K ; 绝对温度 $T = 300K$. 按式(1)求得的链长 N 从 5~16 变化时分子链的尺寸和能量的统计平均结果归纳在表 2 中.

图 2 至图 5 给出了统计得到的在 Θ 条件下链长为 10 和 16 的 PM 链的能量-尺寸集居数分布关系(注意: 该集居数不是一种链构象状态的累积, 而是具有某个能量与尺寸的所有链构象状态的累积). 由这些结果, 我们进行了如下四个方面的讨论.

2.1 高分子的链构象在小尺寸范围布居数增多

当分子链增长时, 链构象的布居在尺寸小的一方扩展、增多. 由图 2~5 可见, 随着分子链的链长从 10 增加到 16, 链构象越来越多地布居在高能量、小尺度区域. 并且长链分子的链构象绝大多数都布居在小尺度区域, 而在统计平均值, 即图中标直线附近的链构象只占全部链构象极小的部分.

2.2 在小尺寸范围存在比较稳定的链构象状态

从图 4、5 还可见, 对于一个给定的高分子体系, 在其链构象绝大部分都分布在远离统计平均值的区域. 在平衡态时, 这些构型的能量高, 对统计平均贡献小, 在最可几构型分布中占的份额少. 除此之外, 还可以发现有些能量接近或低于 $\langle E_c \rangle$ 而尺寸又接近或小于 $\langle R^2 \rangle$ (或 $\langle R_g^2 \rangle$) 的构型也的确存在. 它们也属于最可几构型.

Table 2 The mean square end-to-end distance ($\langle R^2 \rangle$), the mean square radius of gyration ($\langle R_g^2 \rangle$) and the average chain conformational energies ($\langle E_c \rangle$) under Flory's Θ condition for polymethylene (300K).

Chain length	Total conformation	$\langle R^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle R_g^2 \rangle (\text{nm}^2)$	$\langle E_c \rangle (\text{K cal/mol})$
5	3^2	20.8303	3.0034	0.4092
6	3^3	30.5215	4.1353	0.5951
7	3^4	41.6544	5.4113	0.7797
8	3^5	53.9336	6.8180	0.9645
9	3^6	67.1690	8.3423	1.1493
10	3^7	81.2364	9.9752	1.3341
11	3^8	95.9972	11.7069	1.5188
12	3^9	111.3560	13.5299	1.7063
13	3^{10}	127.2268	15.4373	1.8889
14	3^{11}	143.5543	17.4242	2.0743
15	3^{12}	160.1209	19.4674	2.2553
16	3^{13}	176.6685	21.5416	2.4321

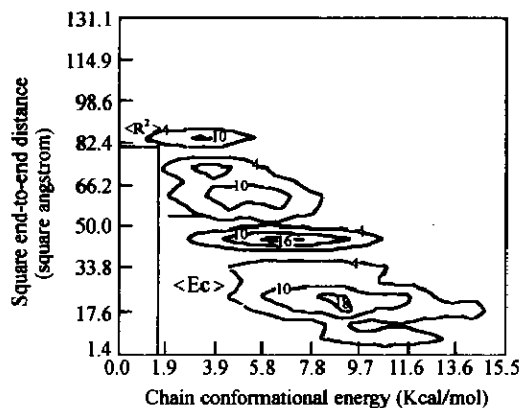


Fig. 2 Population distribution of PM ($N = 10$) vs the square end-to-end distance and the chain conformational energy

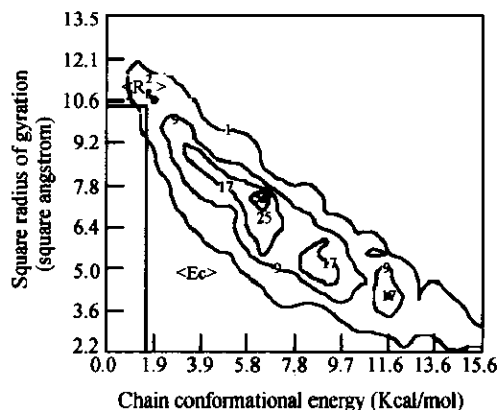


Fig. 3 Population distribution of PM ($N = 10$) vs the square radius of gyration and the chain conformational energy

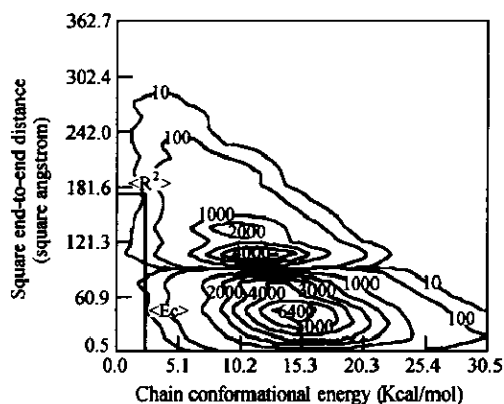


Fig. 4 Population distribution of PM ($N = 16$) vs the square end-to-end distance and the chain conformational energy

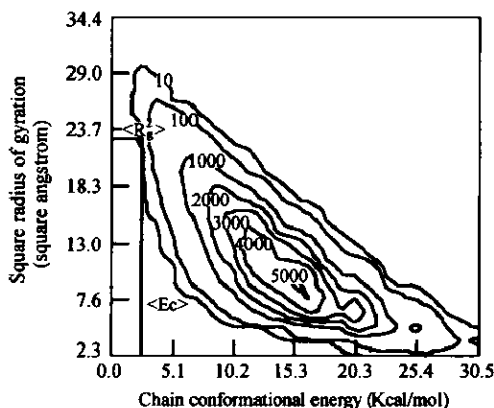


Fig. 5 Population distribution of PM ($N = 16$) vs the square radius of gyration and the chain conformational energy

对于前面提到的聚苯乙烯溶液体系来说,在冷冻过程中,全部分子链的构象状态会集中于一个尺寸小、能量又比较稳定的状态,如图4的左下角。在升温后恢复的过程中,分子链体系要保持自由能减小,必须在不断增加构象态的数目即构象熵的前提下才能增加那些大尺寸高能态的构象态。尽管目前我们还不知道链构象状态之间的转变时间以及经历的途径等物理细节,然而,得到的链构象态的能量-尺寸分布图解释聚苯乙烯溶液冷冻后的溶液粘度恢复异常的问题提供了一定的依据。

2.3 在小尺寸范围比较稳定的链构象多具有类似棒形等非球形结构

从图4、5还可以发现,在尺寸小、能量小的区域,两个图的描述是有差别的。用末端距描述的集居数(图4)明显地高于用回转半径描述的集居数(图5)。由于用回转半径描述的

分子链限定了分子线团的长轴,而用末端距描述的分子链只管末端的位置而不管分子线团的长轴,因此上述两图的差别,反映了分子链形状上的一些信息,即在小尺寸范围比较稳定的链构象,其分子的形状多具有类似棒形等非球形结构。

2.4 熵弹性的不对称性

高分子的熵弹性,是指高分子材料在形变过程中,熵的变化是对弹性模量的主要贡献。本研究结果表明,熵弹性在受力方向相反的拉伸与压缩中弹性的响应是不同的,或者说熵弹性是不对称的。

对于一个高弹材料,如果受力前高分子链构象状态的分布如图 4 所示,当拉伸该物体(沿 X 轴)使之产生 ΔL 的形变,(分子链末端距的空间分布按 X 、 Y 、 Z 三组分近似)该物体中约 $1/3$ 的分子链的末端距增加了 ΔL 。从图上看,消失的是小尺寸的链构象状态,准确地说,是从尺寸最小的状态开始向上 ΔL 距离的整个区域。而压缩时正好相反,减少的应当是从尺寸最大的链构象开始向下减少 ΔL 距离的整个区域。构象熵的变化取决于链构象状态的变化。由于图 4 所示的链构象状态分布是不对称的,在尺寸大的一方布居少,而在尺寸小的一方布居多,因此,尽管拉伸与压缩的距离是相同的,但是所产生的构象熵的变化却是拉伸的大于压缩的,是不对称的。

REFERENCES

- 1 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley-Interscience, New York; 1969
- 2 吴大诚. 高分子构象统计理论导引. 成都: 四川教育出版社, 1985
- 3 Mattice W L, Suter U W. Conformational Theory of Large Molecules, New York; 1994
- 4 Qian R, Shen J, Bei N, et al. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 2165

COMPLEXITY OF CHAIN CONFORMATIONAL DISTRIBUTION OF POLYMERS

LI Xianfeng, Yang Xiaozhen, ZHAO Delu

(Polymer Physics Laboratory Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 10080)

Abstract Chain conformational distribution in a two dimensional space of the chain dimension and the conformational energy have been studied using the rotational isomeric state model in the present work. It shows that (1) the number of chain conformation considerably enhances in the area of small chain dimensions; (2) in the small chain dimension area there still exist some of stable chain conformations; (3) these conformations in the small chain dimension area possess structures of rod-like shape; (4) the chain conformational distribution studied implies an asymmetry of entropy elasticity of the polymer chain system.

Key words Chain conformational dimension, Chain conformational energy entropy elasticity