中国科学(B 辑)
第 31 卷 第 1 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 2001 年 2 月

链分子的构象弹性理论*

杨小震**
(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理研究室, 北京 100080)

摘要 研究基于旋转异构态模型、用末端距与构象能描述的链构象分布函数、以及链构象态在体系形变中的消失规则, 发展了一个链分子的构象弹性理论. 用该理论描述的理想形变行为, 支持天然橡胶在大形变时应力陡然上翘归因于链构象变化的观点在物理上的合理性. 该理论能够区别不同化学结构高分子所具有的不同形变行为, 能够预报高分子形变中熵项与内能项各自的贡献. 预报了天然橡胶形变中内能的贡献约为 13%, 与实验相符.

关键词 高分子 链构象分布 构象弹性

橡胶弹性的发现打开了人类认识高分子材料的窗口. 橡胶具有在形变中很低的模量和大得难以想像的拉伸比, 令 20 世纪初的人们吃惊不已. 人类花了几十年的时间才弄清楚为什么橡胶如此不同与一般的固体材料. 其间的辉煌之处在于 Kuhn 提出了一个橡胶弹性的统计理论[1,2]. 这就是大家熟知的“Gauss 链”理论. 该理论揭示了长链的分子具有浩如烟海的链构象数目, 从而导致形变中体系的熵的变化. 目前, 这个橡胶具有“熵弹性”的概念已经被人们普遍接受. 该理论和后来 Flory 等发展的理论[3~6]在描述橡胶弹性模量的温度依赖性方面, 即随温度的升高而升高, 与实验相符. 在描述橡胶的应力应变关系时, 这些理论对小形变比较有效, 而对大形变无能为力. 为了描述橡胶的大形变, Treloar 等发展了非 Gauss 链理论[7,8]. 由于天然橡胶大形变应力增加的原因一直被认为是结晶造成的[9], 非 Gauss 链理论对大形变描述的物理并未被广泛接受. 无论如何, 上述各种理论有一点是相同的, 即都属于“无热”体系的理论, 假定橡胶形变中内能没有变化而仅是熵的变化. 然而, 各种各样的橡胶在实验中测得的内能项并不为零[10~13]. 显然, 要描述好该物理现象的理论应当是“有热”的.

在过去的近 70 年里, 科学家们一直面对着的艰巨任务, 就是在确定一个高分子体系的链构象分布函数. Kuhn 的巧妙之处在于采取了忽略相互作用的近似, 便可以用 Gauss 函数来描述. 对于无热体系, 该近似没有问题. 要发展适用于“有热”体系的理论, 其分布函数至少要包含高分子链内的相互作用. 到目前为止, 这样的分布函数, 其解析形式尚未发现.

我们近来刚好发现了一种方法[14], 可用来模拟所谓“有热”高分子体系的链构象分布函数, 我们提出了构象弹性理论[15]. 该理论考虑到分子内的相互作用, 着眼于描述由链构象态的变化而产生的弹性. 该理论能够从原子水平描述高分子链的构象自由能. 因此, 它是“有热”的, 并能够区别化学结构的影响. 本工作进一步发展了该理论, 在拉伸比的微观定义方面, 以及对

1999-11-05 收稿, 2000-11-20 收修改稿
* 国家自然科学基金(批准号: 29874035)、“八六三”高技术、“九七三”(G1999064800)及攀登计划资助项目
** E-mail: yangx@pplas.cos.ac.cn

聚合物体系受力形变的微观模型方面做了改进. 由此得到的应力应变曲线、熵力应变曲线和内能力应变曲线的特征和实验观测到的很接近.

1　原理

1.1　理论的框架

该理论框架有 3 个要点. 请注意, 文中提到的“链构象”是指一条分子链的拓扑构型, 不是分子链中的局部构象.

首先, 该理论采用的分子模型是 Flory 提出的旋转异构态(RIS)模型[16]. 该模型使用各种原子和真实的键长和键角, 以求得对不同化学结构产生不同形变行为的分辨能力. 各种局部的构象态是由短程的分子内相互作用的统计平均确定的. 这种(RIS)模型描述的局部构象结构和整个分子链的统计平均尺寸的对应关系, 已经被证实是适合于处在Θ状态的高分子体系[16]. 因此, 该模型适合于熔体的、橡胶态的和玻璃态的高分子多链体系.

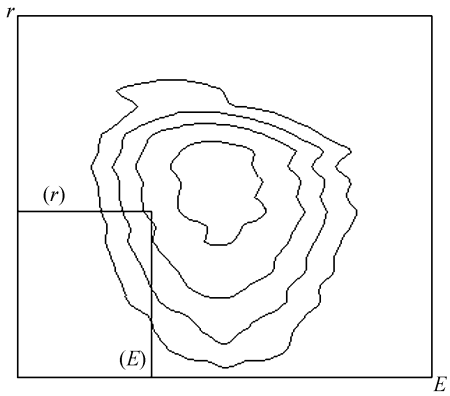

图 1　本理论采用的高分子的链构象分布函数

布居的等高线作为末端距 R 和构象能 E 的函数

第 2, 这里提出的一种高分子链的或链分子的链构象分布函数 $P(R,E)$是被描述成一个二元函数. 由于一个确定长度的高分子链有成千上万个链构象态, 而每一个链构象态都有一个末端距 R 和一个构象能 E. 如此描述的二元链构象分布函数可以从具有各种化学结构的聚合物的 RIS 模型得到. 图 1 给出了该函数的等势图. 图中每一点代表具有末端距 R 与构象能 E 的所有的链构象态的数目. 这些链构象态各自具有不同的构象拓扑, 但都具有相同的 R 和 E. 计算这样的等势图目前还没有解析表达式, 但可以模拟计算. 从该链构象分布函数可以计算体系的配分函数

$$Z=\int_0^{R_{\max}}\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R,E)\mathrm{e}^{-E/kT}\,\mathrm{d}R\mathrm{d}E\ . \tag{1}$$

第 3, 体系在形变中热力学量的确定是采取了这样的方法. 只要有形变发生, 体系一定会丢失一些链构象态. 这时, 该应变状态的构象自由能是从剩下的所有构象态得到的. 体系在形变中的应力可以从体系的自由能对应变的一阶导数计算出来.

1.2　构象弹性的理想形变行为

在上述 3 个要点的基础上, 做进一步的假定并确定形变的分子机理, 我们就可以得到聚合物的理想的构象弹性形变行为.

进一步的假定是: (ⅰ) 该体系是由相同链长的分子链构成的一个网络, 每一个链端都在该网络的一个交连点上; (ⅱ) 网络上链的末端距的分布和同样的分子链在本体中的分布一样; (ⅲ) 各种末端距矢量在空间所有方向上的分布都是相等的. 形变的分子机理遵从“仿射”条件, 即: 宏观的形变导致微观的链末端距的变化, 其变化的比例和样品宏观变化的比例相同. 该机理把宏观与微观的形变行为连在了一起.

在拉伸形变中，沿拉伸方向的所有的末端距矢量都增加了一个长度 r，体系因此丢掉了那些末端距比 r 短的所有链构象态，它们在等势图下方的 $r\times(E_{\max}-E_{\min})$的矩形中．显然，该变化没有影响到分布函数的能量尺度．拉伸了长度 r 的体系的配分函数与平均构象能的表达是

$$Z_s(r)=\int_r^{R_{\max}}\int_{E_{\min}}^{E_{\max}}P(R,E)\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}R\mathrm{d}E\,, \tag{2}$$

$$\langle U_s(r)\rangle=[Z_s(r)]^{-1}\int_r^{R_{\max}}\int_{E_{\min}}^{E_{\max}}P(R,E)E\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}R\mathrm{d}E\,. \tag{3}$$

在压缩形变中，沿压缩方向的所有的末端距矢量都减少了一个长度 r，和宏观形变保持相同的比例，体系因此丢掉了那些末端距比$(R_{\max}-r)$长的所有链构象态．其领域在等势图上方，是沿 R 轴的 $R_{\max}-r$ 到 $R_{\max}$ 乘以 $E_{\max}-E_{\min}$ 的矩形．显然，该变化也没有影响到分布函数的能量尺度．与拉伸形变一样，压缩了长度 r 的体系的配分函数与平均构象能表达成

$$Z_c(r)=\int_0^{R_{\max}-r}\int_{E_{\min}}^{E_{\max}}P(R,E)\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}R\mathrm{d}E\,, \tag{4}$$

$$\langle U_c(r)\rangle=[Z_c(r)]^{-1}\int_0^{R_{\max}-r}\int_{E_{\min}}^{E_{\max}}P(R,E)E\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}R\mathrm{d}E\,, \tag{5}$$

应变状态的熵通常可以表达为

$$S(r)=\frac{\langle U(r)\rangle}{T}+k\ln[Z(r)], \tag{6}$$

当然，体系的 Helmholtz 自由能也就方便地得到了

$$A(r)=-kT\ln[Z(r)], \tag{7}$$

在恒温恒容的条件下，体系变化了 r 长度后的应力是 Helmholtz 自由能的导数:

$$\left(\frac{\partial A(r)}{\partial r}\right)_{TV}=\left(\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right)_{TV}-T\left(\frac{\partial S(r)}{\partial r}\right)_{TV}, \tag{8}$$

而内能项与熵项的力为

$$f_e=\left(\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right)_{T,v},\quad f_s=-T\left(\frac{\partial S(r)}{\partial r}\right)_{T,V}. \tag{9}$$

由于该分布函数 $P(R,E)$沿 R 轴不一定是对称的，拉伸与压缩模量分别定义为 $G_s=\sigma_s/\lambda_s$ 和 $G_c=\sigma_c/\lambda_c$．在微观上确定拉伸比λ_s与压缩比λ_c时，需要定义一个分子体系的单位长度．Treloar 曾在非 Gauss 链理论中建议用该体系无扰分子链末端距的均方根为单位长[17]．采用该建议，微观的拉伸比与压缩比定义为

$$\lambda_s=\frac{\langle R^2\rangle_r^{1/2}}{\langle R^2\rangle_0^{1/2}},\quad \lambda_c=\frac{\langle R^2\rangle_{R_{\max}-r}^{1/2}}{\langle R^2\rangle_0^{1/2}}. \tag{10}$$

其中$\langle R^2\rangle_0^{1/2}$是无扰态所有高分子链末端距的均方根，$\langle R^2\rangle_r^{1/2}$是在微观上拉伸 r 距离后剩下所有分子链末端距的均方根，而$\langle R^2\rangle_{R_{\max}-r}^{1/2}$是在微观上压缩 r 距离后剩下的所有分子链末端距的均方根．这种形变比的定义与前文[15]的定义有所不同，但和实验对比更合理．

本工作考虑到体系的结构单元是一个由许多高分子链组成的具有特定平均尺寸的线团．

我们提出一个不同的描述体系形状变化的模型. 一般来说, 传统的结构单元是一个原子或一个质点. 当体系形变的时候, 该结构单元保持一定的体积. 因此, 体系形状的变化可以遵从不可压缩的假定. 如: 沿着 Z 轴的拉伸使$\lambda_z = \lambda$, 从恒容条件可得$\lambda_x = \lambda_y = (\lambda)^{-1/2}$ 和轴比 $(\lambda)^{3/2}$. 把结构单元从一个质点变成一个统计线团时, 考虑到线团有较大的体积, 其形状可以变化, 如从球形变成椭球形. 我们假定体系的形状的变化, 如长轴与纵轴的比例, 与线团的形状的变化同步, 轴比相同.

2　计算

本理论使用的分子结构参数是高分子 RIS 模型的键长、键角与统计平均的二面角. 每一个局部构象态的构象能都包含在 RIS 模型中. 顺式与反式聚异戊二烯的结构参数[18]示于图 2, 其能量参数[18]列于表 1. 所列键的顺序与图 2 中的顺序相同. 在两个相连的键的下面列出的是一对二面角. 第 2 个二面角属于同列的键, 而第 1 个二面角属于前一列的键. 在该表的第 1 列中, RIS 按文献的定义[18]被表达成局部构象能矩阵或局部构象态的二面角矩阵的一个矩阵元 i, j (i 或 j 可以是 1, 2, 3).

表 1　聚顺式异戊二烯和聚反式异戊二烯的一对键的各种旋转异构态的二面角与能量 a)

RIS 构象态	顺式重复单元								反式重复单元							
	C＝CH		CH—CH_2		CH_2—CH_2		CH_2—C		C＝CH		CH—CH_2		CH_2—CH_2		CH_2—C	
	T	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*	*T*	*E*
1,1	120,0	0	0,180	0.693	180, 180	0	180, 120	0	180, 180	0	180, 180	0.693	180, 180	0	180, 180	−0.311
1,2			0,120	0	180, 60	0	180, −120	0			180, 120	0	180, 60	1.912	180, 120	0
1,3			0, −120	0	180, −60	0					180, −120	0	180, −60	1.912	180, −120	0
2,1	−120,0	0			120, 180	0	60, 120	1.195	120, 180	0			120, 180	0	60, 180	1.601
2,2					120, 60	0	60, −120	0					120, 60	0	60, 120	1.195
2,3					120, −60	0							120, −60	0	60, −120	0
3,1					−120, 180	0	−60, 120	0	−120, 180	0			−120, 180	0	−60,180	1.601
3,2					−120, 60	0	−60, −120	1.195					−120, 60	0	−60, 120	0
3,3					−120, −60	0							−120, −60	0	−60, −120	1.195

a) 1, 2, 3 为旋转异构态, 不同的键所处的二面角会有不同. *T* 是二面角(°), *E* 为构象能(kJ/4.185mol)

通过扫描在 R 轴与 E 轴间的每一个链构象态, 我们模拟了所要研究的高分子的链构象分布函数. 在计算 28 个键的聚异戊二烯时, 用 Pentium Ⅱ 450 作 CPU 的计算机需 2943 min.

从该链构象分布函数, 用(2) ~ (10)式计算应力应变曲线. (8)式中的一阶导数是用数值方法计算的. 在计算应力应变曲线中要得到单位为 N/mm^2 的应力, 从自由能得到的 J/mol 需要通过摩尔体积转换. 对于聚异戊二烯该值为 76.5 cm^3/mol[19].

3　结果与讨论

3.1　链构象态分布函数

在构象弹性理论中, 高分子的链构象态分布函数是模拟出来的. 对于确定长度的高分子

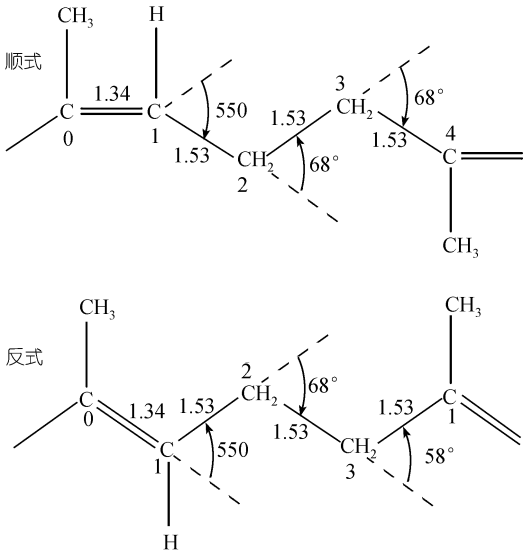

图 2 聚顺式异戊二烯与聚反式异戊二烯的结构参数示意图

链，通过 RIS 模型可以产生体系中所有的链构象态，构成一个以链末端距 R 与链构象能 E 为两个变量的链构象态分布函数的等势图. 一般来说，对于一个有限长度的高分子链，通常有两种方法可以产生链构象态. 一种是用局部构象扫描的方法，即在本工作中使用的. 另一种是 RIS 模型的 Monte Carlo 方法. 对于后者，我们将另文介绍.

在本工作中我们研究了顺式的和反式的聚异戊二烯，它们的链构象态分布的等势图见图 3. 顺式的等势图看起来有两个山头，而反式的似乎只有一个主峰. 另一个不同之处在于等势图的左上角. 该处的布居是低构象能、长末端距的链构象态. 反式聚异戊二烯在这里的布居明显高于顺式的. 这应当归因于全反式构象的反式聚异戊二烯的构象能低于全反式构象的顺式聚异戊二烯的构象能.

3.2 形变中的自由能

顺式聚异戊二烯在 300 K 的 Helmholtz 自由能作为拉伸与压缩的函数用(2)、(4)、(7)式计算出来，见图 4. 对于拉伸的与压缩的，自由能都随着形变尺寸的增加而增加. 很明显，增加的速率在两种情况下是不同的. 压缩的自由能增加的速率在形变的中期比拉伸的要快，到了形变的后期情况反转，压缩的速率比拉伸的慢. 该差别反映出一个十分重要的问题，即自由能的变化在拉伸与压缩过程中是不相同的. 在传统的橡胶弹性理论中，一直都在假定自由能的变化在拉伸与压缩过程中是相同的. 图 4 的结果显示，该假定只有在小形变时才是合理的. 这个自由能函数的变化在拉伸与压缩过程中不相同的情况在我们研究聚乙烯体系时就发现过[14].

对于不同化学结构的分子链，Helmholtz 自由能的曲线随着形变的变化是不同的. 图 5 给出了反式聚异戊二烯的自由能曲线，它不同与顺式聚异戊二烯的. 反式的曲线不那么平缓，在形变约 80%时竟出现一个很小的平台. 这完全是由两种不同的链构象态分布函数造成的.

3.3 简单拉伸

对于简单拉伸的情况，我们得到顺式聚异戊二烯的应力应变曲线，见图 6. 该曲线显示了不同与 Gauss 链理论预报的情况，在拉伸比达到全程的约 50%时，加速向上发展. 其行为与天然橡胶的简单拉伸实验结果一致.

由于计算中用的是一条 28 键的分子链，其拉伸比最大也就是接近 2. 要想得到像实验中得到的 6 ~ 8 那样大的拉伸比，分子链要达到 80 ~ 100 个键那样长. 经验告诉我们，用 Pentium Ⅱ450 做 CPU 来计算 40 个键的体系需要 100 年的时间. 即使你用当今最快的计算机，显然也无济于事. 因此，目前用局部构象态扫描的方法要计算 80 ~ 100 个键的聚异戊二烯的链构象态分布函数是不可能的. 另一方面，有研究表明[17,20]用短的分子链来描述橡胶形变的过程是有

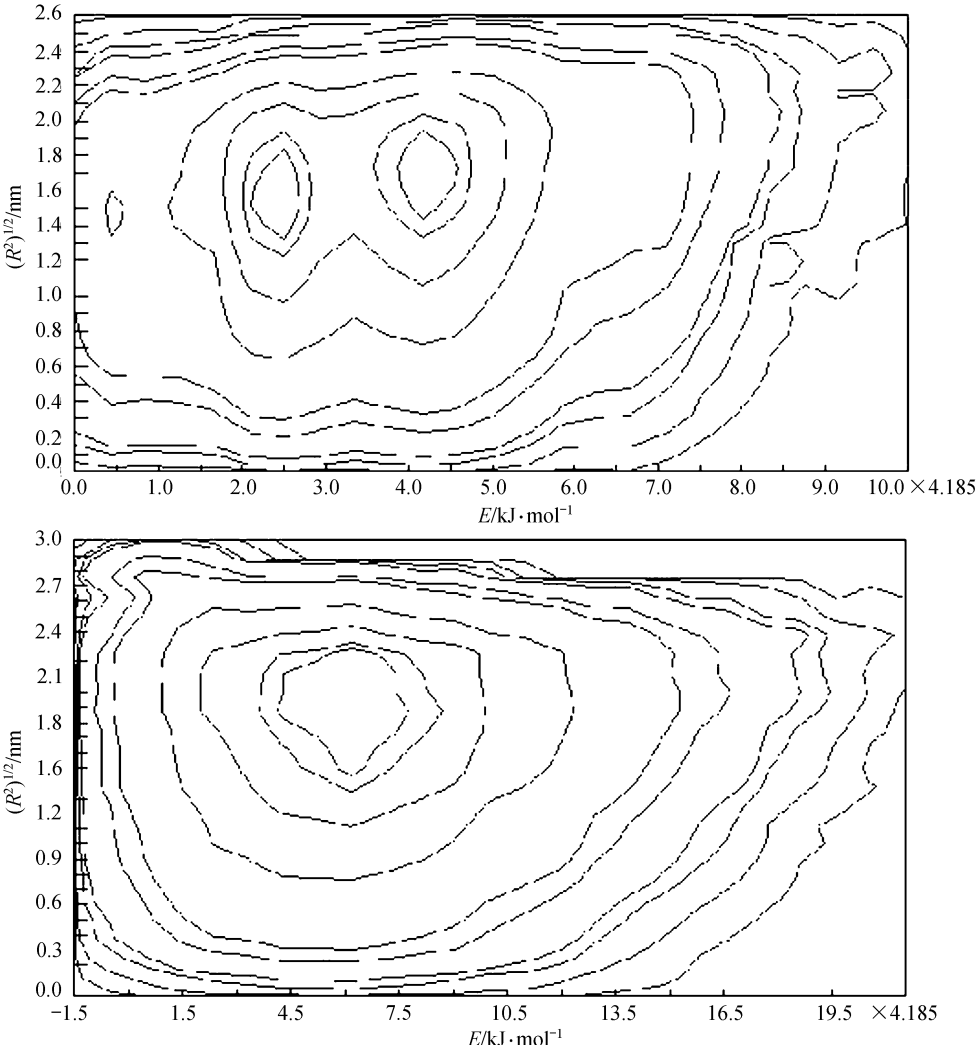

图 3　计算的二元链构象分布函数作为末端距和构象能的函数

等高线所示聚顺式异戊二烯与聚反式异戊二烯的布居数从外向里是 10, 100, 500, 1000, 5000, 10^4, 5×10^4, 10^5, 1.5×10^5, 1.7×10^5

效的. 在这样的情况下, 我们认为, 用短链扫描的方法得到精确的解仍然是很有意义的. 我们的研究表明, 从 16 个键到 28 个键的分子链得到的自由能曲线的形状是几乎相同的, 并越来越平滑. 可以认为, 长链的自由能曲线不会比短链的有大的偏差. 基于这样的考虑, 我们把计算结果与实验进行了比较.

天然橡胶的生胶在低于拉伸总长度的 30%的小形变时, 张力的实验值达到 0.3 ~ 1 N/mm^2 (或 MPa)[21]. 对于该形变区间, 理论计算值达到 30~100 N/mm^2. 计算值如此之大可

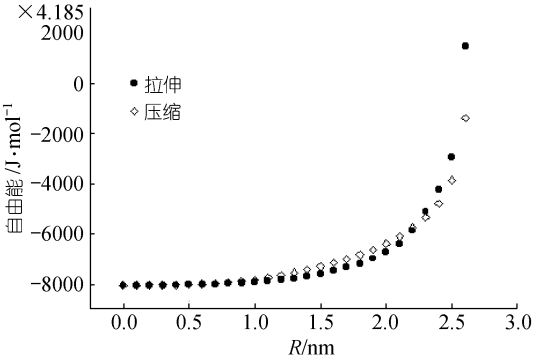

图 4　聚顺式异戊二烯构象自由能在拉伸及压缩过程中作为形变长度的函数

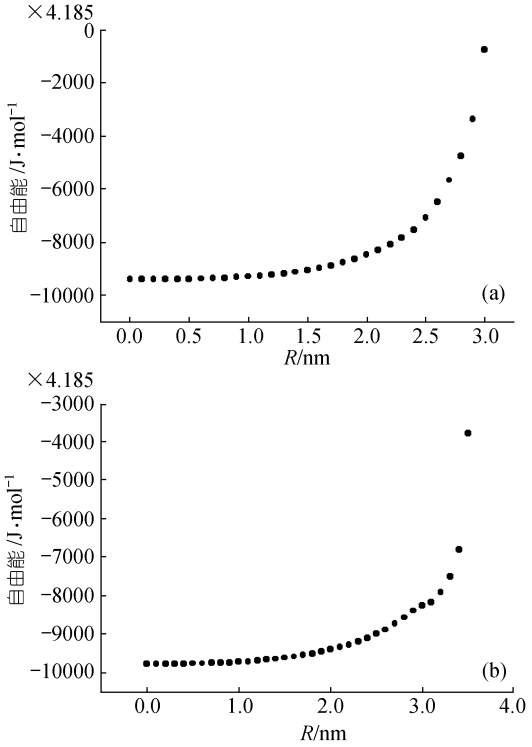

图 5 在拉伸过程中的构象自由能
(a) 聚顺式异戊二烯, (b) 聚反式异戊二烯

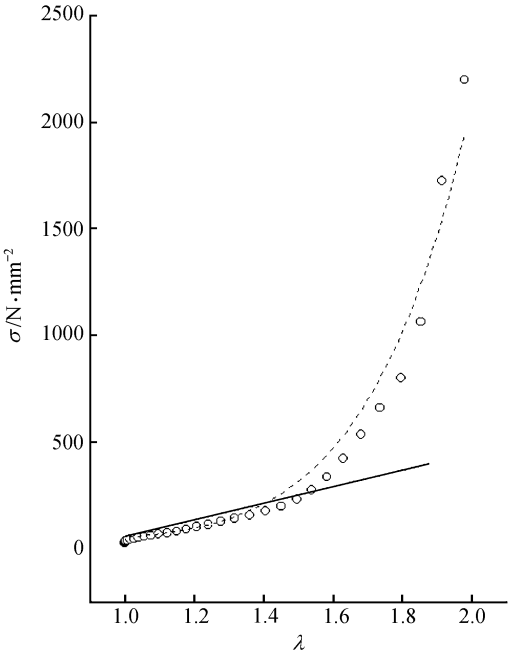

图 6 本理论预报的(圆圈)、Gauss 链理论的(实线)以及非 Gauss 链理论的(虚线)聚顺式异戊二烯的应力应变曲线

以归因于真实体系中链间的相互作用没有理论中假定的仿射形变那样有效地移动分子链的末端[22~27]. 增加这种有效性可以通过化学的或物理的交联. 如把生胶硫化或加入碳黑. 经如此处理后体系所能达到的张力要比生胶提高一个数量级[28]. 例如, 这种橡胶拉伸到全长的 61%时的应力[29]可达约 14 N/mm^2. 相比之下, 理论计算相应的应力如图 6 所示约为 260 N/mm^2, 约合实验值的 20 倍. 尽管计算值如此之大, 仍然在一个合理的范围: 几十或几百牛每平方毫米, 是高分子在玻璃态时形变的应力范围. 可能在玻璃态“仿射”形变的效率比较高.

3.4 橡胶大形变的物理

众所周知, 橡胶在大形变时, 如达到最大形变的 50%以上, Gauss 链理论就无能为力了[17]. 那么, 橡胶大形变的物理是什么? 本理论在图 6 中给出了答案. 该曲线在大形变范围内离开了 Gauss 链理论预报的斜率恒定的轨迹而增加斜率急速上扬. 该结果支持了非 Gauss 链理论提出的橡胶的大形变也是归因于构象变化的观点. 按照本理论的描述, 造成大形变时应力骤变的原因, 是链构象态迅速地减少, 不断地剩下那些趋于伸直的链构象态. 这就是在图 6 中计算的大形变的本质. 证实了链构象态分布变化的机理是符合橡胶大形变应力骤然上扬的.

由于 Gauss 链理论不能够描述橡胶的大形变, 又发现橡胶大形变伴随着结晶的发生, 并且应力的上扬与结晶度的迅速增加是一致的, 所以 Flory[9]提出橡胶大形变的主要原因是由结晶造成的. 至今, 这种大形变的结晶机理仍广泛地为人们所接受. 尽管 Treloar 等提出了能够描述硫化橡胶形变的全程(包括应力上扬部分)的非 Gauss 链理论[7,8], 也无济于事. Treloar 当时认

为, 比较合理的解释应当是, 大形变部分主要是由网络的统计性质造成的, 结晶应当是伴随的现象, 随应变的增大而愈加重要. 而结晶对橡胶的力学性能的影响很大, 使其变硬、难以伸展, 因此掩盖了非 Gauss 链效应. 他认为很难把两者分开[17].

在本理论中, 我们仅仅基于各个应变状态的链构象态分布的变化, 计算了聚顺式异戊二烯的应力应变曲线. 因此, 更加有力地证明了, 链构象态的变化是橡胶大形变应力上扬的物理.

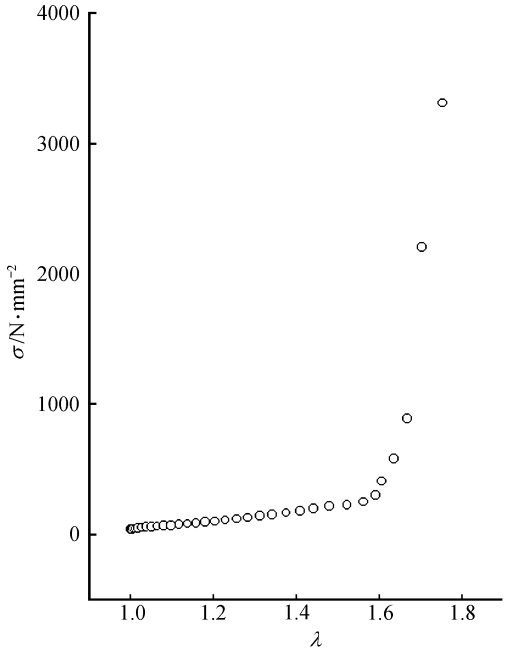

图 7　本理论预报的聚反式异戊二烯的应力应变曲线

3.5　化学结构对形变的影响

计算的聚反式异戊二烯的应力应变曲线样子很不相同. 比较直的曲线随应变有所增加, 一直到全程的 80%时才出现拐点, 其后陡然上扬. 该曲线的直线部分显得很直, 似乎能被 Gauss 链理论拟合. 这一点就不同于聚顺式异戊二烯, 那曲线在全程的 50%附近平缓地向上拐去. 聚反式异戊二烯的应力应变曲线仅仅是根据聚反式异戊二烯的链构象态分布的变化以及简单拉伸的仿射机理, 从而反映了聚合物化学结构的本性. 与顺式的相比, 聚反式异戊二烯具有相同的化学组成, 但不同的化学构型. 因此, 它们具有图 3 所示的不同的链构象态分布, 进而具有不同的应力应变曲线. 尽管非 Gauss 链理论可以预报橡胶的大形变, 却仍然不具备本理论所具有的区别不同化学结构的聚合物具有不同应力应变行为的能力.

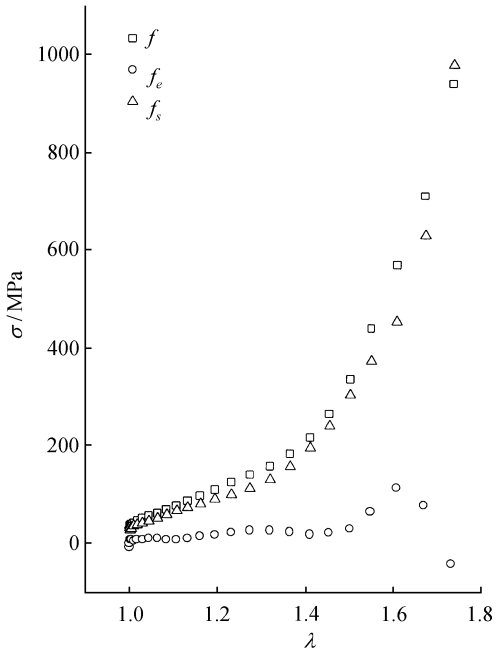

图 8　本理论预报的聚顺式异戊二烯的包括熵项与内能项的应力应变曲线

f 示总应力; f_s 示熵项力; f_e 示内能项力

3.6　内能项弹性力

由于链构象态分布函数中包含着内能(近似为构象能), 因此通过(3)、(5)和(9)式就可以计算出内能项的弹性力. Gauss 链理论与非 Gauss 链理论都忽略了任何相互作用能, 在历史上, 这是第一次从理论上计算了橡胶形变中内能项的弹性力的曲线. 聚顺式异戊二烯的内能项弹性力曲线见图 8. 得到的内能项弹性力占总应力的分数 f_e/f 为 13%, 和实验测定的约 13%[10]的结果一致, 位于实验测定天然橡胶内能贡献的约 0.20[30,31]和 0.11[32]之间.

不仅如此，在天然橡胶应变实验的最后阶段，应力先向上又向下走出个大的弧形[32,33]. 这样一个特征的行为也在图 8 中被模拟出来. 这显然是很有价值的结果. 该结果证实，橡胶的弹性形变过程基本遵从链构象弹性理论的预报. 该结果也证实，本理论中忽略的分子间相互作用的假定是合理的. 并且说明，本理论中使用短链模型解释橡胶弹性的近似是有效的. 聚反式异戊二烯的内能项弹性力占总应力的分数 f_e/f 为–17%. 该结果有待于新的实验结果的证实.

3.7 温度依赖性

从得到的一个聚合物的链构象态分布函数可以计算任何温度下的该聚合物形变自由能. 聚顺式异戊二烯的简单拉伸形变从 250~400 K 的模拟结果与 300 K 的比较见图 9. 图中显示，温度越高弹性张力就越高，这和大量的橡胶的实验结果一致[17].

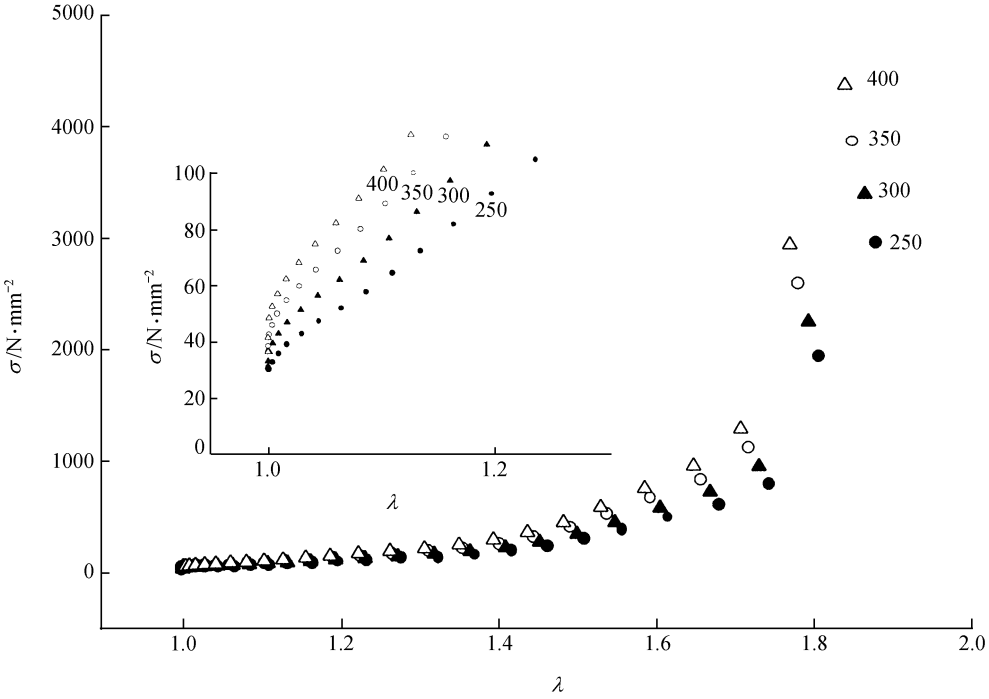

图 9 聚顺式异戊二烯的构象弹性的温度依赖性

需要指出的是，在橡胶形变的初期，拉伸比小于 10%时，出现“热弹反转效应”[32]，即应力随着温度的升高而降低. 然而，该现象在计算的结果中并未出现，计算的小于 10%的应力仍然是随着温度的升高而升高. 由于理论预报的应力是基于体系链构象态的变化，因此，没有预报出“热弹反转效应”的结果，说明该效应产生的机理是和链构象态的变化无关的其他机理. 这一个结果与一些早期的理论研究结论是一致的[1,2,8,34].

4 结论

本研究发展了基于旋转异构态模型、用末端距与构象能描述的链构象分布函数、以及链构象态在体系形变中的消失规则的“链分子的构象弹性理论”. 该理论既能够预报高分子形变时产生应力的构象熵的贡献，也能预报其中构象能的贡献.

用该理论描述的理想形变行为, 支持天然橡胶在大形变时应力陡然上翘归因于链构象变化的观点在物理上的合理性. 该理论能够区别不同化学结构高分子所具有的不同形变行为, 能够预报高分子形变中熵项与内能项分别的贡献. 预报了天然橡胶形变中内能的贡献约为 13%, 与实验相符. 该结果说明, 本理论描述的构象弹性主宰着橡胶的弹性形变; 本理论使用的短链近似是有效的.

尽管预报的天然橡胶的应力比生胶的实验值大 100 倍, 比硫化及充填橡胶的实验值大 20 倍, 该值仍然在一个合理的范围内, 符合玻璃态的高分子. 该差别表明, 在橡胶形变时, 真实体系的分子间相互作用不能够使每个链端严格地按照“仿射形变”的条件运动. 理论与实验上的差别说明, 体系中的链端和交联点如何在形变中运动的许多细节目前尚不清楚. 形变中链段之间的缠结与物理交联的概念需要深入研究和认识.

用“链分子的构象弹性理论”来研究高分子才刚刚开始. 我们研究的关于聚丁二烯、聚乙烯及聚苯乙烯等的结果将另文发表.

致谢　本研究得到徐懋教授、赵得禄教授的有益的帮助, 特此一并感谢.

参　考　文　献

1 Kuhn W. Kolloidzschr, 1934, 68, 2
2 Kuhn W. Kolloidzschr, 1936, 76, 258
3 Flory P J. Thermodynamics of high polymer solutions. J Chem Phys, 1942, 10: 51 ~ 61
4 Eichinger B E. Elasticity Theory. Ⅰ. Distribution functions for perfect phantom networks. Macromolecules,1972, 5: 496 ~ 505
5 Eichinger B E. Configuration statistics of Gaussian molecules. Macromolecules,1980, 13: 1 ~ 11
6 Wei G. Distribution function of the radius of gyration for Gaussian molecules. J Chem Phys, 1989, 90: 5873 ~ 5877
7 Kuhn W, Guth E. Kolloidzschr, 1942, 101, 248
8 Treloar L R G. The statistical length of long chain molecules. Trans Faraday Soc, 1946, 42: 77 ~ 82
9 Flory P J. Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber. Chem Rev, 1944, 35: 51 ~ 75
10 Boyce P H, Treloar L R G. The thermoelasticity of natural rubber in torsion. Polymer, 1970, 11: 21 ~ 30
11 Ciferri A, Hoeve C A J, Flory P J. Stress-temperature coefficients of polymer networks and the conformational energy of polymer chains. J Am Chem Soc, 1961, 83: 1015 ~ 1022
12 Allen G, Gee G, Kirkham M C, et al. A study of the elastic deformation of butyl rubber at constant volume. J Polym Sci, 1966, C23: 201 ~ 204
13 Price C, Padget J, Kirkham M C, et al. Thermodynamic analysis of the elastic properties of poly (dimethyl siloxane). Polymer, 1969, 10: 573 ~ 578
14 李险峰, 杨小震, 赵得禄. 高分子链空间构象分布的复杂性: Θ条件下能量与尺寸的分布. 高分子学报, 1997, (6): 647 ~ 651
15 Yang X, Li X. A conformational elasticity theory. Chinese J Polym Sci, 1998, 16: 279
16 Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Interscince, 1969
17 Treloar L R G. The Physics of Rubber Elasticity. 2nd ed. Oxford, Clarendon Press, 1958
18 Abe Y, Flory P J. Configurational statistics of 1,4-Polyisoprene chains. Macromolecules, 1971, 4: 230 ~ 237
19 Krevelen D W Van. Properties of Polymers. New York: Elsevier, 1976
20 Wool L A, Roth F L. Stress-temperature relations in a pure-gum vulcanizate of natural rubber. J Appl Phys, 1944, 15: 781 ~ 789
21 Flory P J, Rehner J Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. J Chem Phys, 1943, 11: 521 ~ 526

22 Wall F T. Statistical thermodynamics of rubber. Ⅱ. J Chem Phys, 1942, 10: 485 ~ 488
23 James H M, Guth E. Theory of the elastic properties of rubber. J Chem Phys, 1943, 11: 455 ~ 481
24 James H M, Guth E. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure. J Chem Phys, 1947, 15: 669 ~ 683
25 Erman B, Flory P J. Relationships between stress, strain and molecular constitution of polymer network. Comparison of theory with experiments. Macromolecules, 1982, 15: 806 ~ 811
26 Erman B, Monnerie L. Segmental mobility in deformed amorphous polymeric Networks. Ⅰ. Theory. Macromolecules, 1986, 19: 2745 ~ 2750
27 Lee K J, Eichinger B E. Computer simulation of end-linked networks. Telechelic poly (oxyethylene) cross-linked with plurifunctional isocyanates. Macromolecules, 1989, 22: 1441 ~ 1448
28 Mullins L, Tobin N. Stress softening in rubber vulcanizates. Part Ⅰ. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of Filler-rein forced vulcanized rubber. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 2993 ~ 3009
29 Xie S, Liu D, Zhou M, et al. Handbook of Rubber Industry, Vol 1. Chemical Industry Press, 1993
30 Allen G, Bianchi U, Price C. Thermodynamics of elasticity of natural rubber. Trans Faraday Soc, 1963, 59: 2493 ~ 2502
31 Cifferri A. On the tension-temperature coefficient of natural rubber. Makromolek Chem, 1961, 43: 152 ~ 155
32 Roe R J, Krigbaum W R. The Contribution of internal energy to the elastic force of natural rubber. J Polym Sci, 1962, 61: 167 ~ 183
33 Anthony R L, Caston R H, Guth E. Equations of state for natural and synthetic rubber-like materials Ⅰ. Unaccelerated natural soft rubber. J Phys Chem, 1942, 46: 826 ~ 840
34 Guth E, Mark H. Internal molecular statitics, especially in chain molecules . Ⅰ. Mh Chem, 1934, 65: 93 ~ 121