

高分子构象弹性理论

杨小震

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 高分子物理开放实验室, 北京, 100080)

提要 本研究提出了一个能够预报高分子形变中熵项与内能项分别的贡献以及应力应变行为的构象弹性理论。它克服了高斯链理论不能从分子结构上说明大形变的弱点, 首次预报了天然橡胶形变中内能的贡献为 13%, 与实验相符。

关键词 高分子, 构象弹性, 理论

最初发现橡胶时, 人们带着传统的刚性固体的概念很难理解它的惊人的弹性。为了解释, Ostwald(1926) 以及 Fikentscher 和 Mark(1930) 假定其中存在着能够移动而形变又小的大区域结构, 如网络在一起的胶束或分子聚集体。人类大约花了 30 年的时间才终于停止了争论, 得到了橡胶是一种高分子、是链状的分子结构的共识。并认识到, 链状分子由于其中大量的能够内旋转的 σ 键的存在而具有浩瀚的链构象状态, 这些链构象状态所形成的链构象熵是使橡胶具有惊人弹性的根本原因。Kuhn 提出的高斯链统计理论(1934) 一直是描述橡胶弹性的传统理论^[1], 揭示了“熵弹性”的概念, 在工业界有很好的应用。该理论以及后来 Flory 等发展的相关的理论^[2] 都是一种无热的橡胶弹性理论。即认为体系内能的变化是可以忽略的。然而, 实验发现橡胶的形变是伴随着内能变化的, 即能量项不为零。那么, 各种橡胶形变的内能的变化是多少? 这些细节近 70 年来尚无理论预报。显然, 一个有热的橡胶弹性理论要从高分子链构象态的分布的细节出发, 而不是简单的高斯链分布模型所能奏效的。迄今为止, 学术界还找不到描述该分布细节的解析表达式。

我们发现了模拟该体系链构象状态并得到分布函数的方法^[3], 进而提出了“高分子构象弹性理论”^[4]。该理论主要基于(1) 以链分子的旋转异构态模型(RIS)为分子模型;(2) 链构象态分布函数, $P(R, E)$, 是链的末端距 R 与构象能 E 的函数;(3) 体系的形变必然造成链构象态的减少。该理论认为, 在没有相变的形变中内能的变化主要来自于分子链构象能的变化, 分子间相互作用能的变化可以忽略。该理论证实了这个假定是正确的。该理论认为, 链构象态分布函数在空间任何方向上都是一样的。该理论也假定, 所描述的分子链的末端都在交联点上, 和在本体中的分布一样。

图 1 是模拟的聚顺式异戊二烯的链构象态分布。在图中, 任意一点, $P(R, E)$, 表示着具有某一链末端距 R 与某一构象能 E 的链构象态的布居数。请注意, 该布居数所指的不是同一种链构象, 而是拓扑结构不同的但具有相同的 R 和 E 的链构象态。由此可以得到该体系的配分函数:

$$Z = \int_0^{R_{\max}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) e^{-E/kT} dR dE \quad (1)$$

其中 $R_{\max}$ 为最长的末端距。体系的自由能随着体系长度的变化由式(2)解出:

$$A(r) = -kT \ln[Z(r)] \quad (2)$$

式 2 描述的是当体系沿外力方向变化了长度 r 时的自由能。按式 1 描述的所有状态得到的配分函数, 再用式 2 得到的自由能是, $r=0$ 的未形变状态的自由能。当描述的是体系形变的自由能时, 体系中构象态的分布要发生变

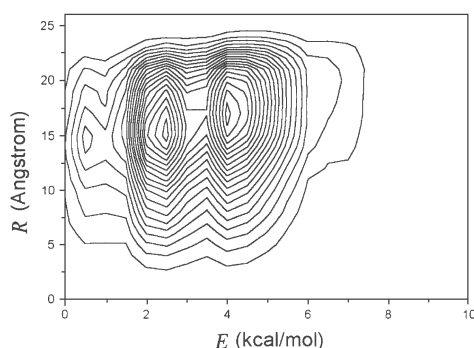


图 1 模拟的聚顺式异戊二烯的链构象态分布作为链末端距 R 和构象能 E 的函数。布居的等高线由外向内从 10000 到 200000

化。该变化在本理论中是这样描述的。在拉伸形变中,当分子水平上的变化沿着拉伸方向为 r 时,链构象中末端距小于 r 的所有状态都消逝了。因此,其配分函数与平均内能为

$$Z_s(r) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) e^{-E/kT} dR dE \quad (3)$$

$$\langle U_s(r) \rangle = [Z_s(r)]^{-1} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) E e^{-E/kT} dR dE \quad (4)$$

在体系被压缩的形变中,当分子水平上的变化沿着压缩方向为 r 时,链构象中末端距大于 $(R_{\max} - r)$ 的所有状态都消逝了。因此,其配分函数与平均内能为

$$Z_c(r) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}-r} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) e^{-E/kT} dR dE \quad (5)$$

$$\langle U_c(r) \rangle = [Z_c(r)]^{-1} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}-r} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(R, E) E e^{-E/kT} dR dE \quad (6)$$

进而,体系的应力、能量弹力与熵弹力由式(7)计算。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{TV} = \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{TV} - T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_{TV} \quad (7)$$

为了与实验对照,应力一般是应变、或拉伸比的函数。确定拉伸比时,宏观的参照尺度是未形变样品的长度。本理论以未形变体系的均方末端距为微观的参照尺度。这样拉伸与压缩的应变为

$$\lambda = \frac{\langle R \rangle_r}{\langle R \rangle_0} \quad (8)$$

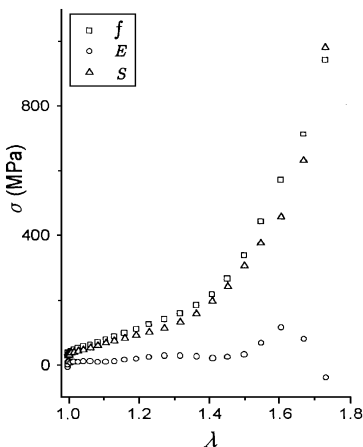


图2 本理论预报的聚顺式异戊二烯的应力应变曲线(f), 能量项的贡献(E), 与熵项的贡献(S)

其中, $\langle R \rangle_r$ 为微观形变长度 r 时体系的均方末端距, 而 $\langle R \rangle_0$ 为未形变时体系的均方末端距。考虑到凝聚态体积的不可压缩性, 一个方向上的伸长会导致另外两个方向上的收缩。如, 单轴拉伸时, $\lambda = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \lambda^0.5$ 。这样的考虑对于以原子或小分子为单元的体系形变是合适的。但是在本理论中体系的单元是成百上千个原子组成的分子链线团, 很显然, 该线团的形状将随体系的形变而变长或变扁。可以假定, 该线团的形变与宏观形变基本上是相同的。因此, 单轴拉伸时, $\lambda = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 0$ 。在这个条件下, 用本理论计算出的聚顺式异戊二烯的应力-应变曲线在图2中, 包括内能项的贡献与熵项的贡献。

预报的应力应变曲线定性地给出合理的小形变与大形变的特征, 能量项的贡献约为13%, 与实验相符^[5]。能量项曲线的形状与文献6中的实验曲线也非常接近。该结果首次证明了橡胶大形变时应力应变曲线陡然上翘是有高分子链结构的物理根据的。该理论首次预报了应力应变的能量项曲线。该构象弹性理论打开了认清天然橡胶具有优秀性能的化学结构本质的大门, 将对橡胶材料的发展起推动作用。

致谢: 国家攀登计划、国家863高技术与国家自然科学基金委员会

参考文献

- 1 Kuhn W. Kolloidzshr, 1934, (2): 68
- 2 Flory P J. J Chem Phys, 1942, (51): 10
- 3 李险峰, 杨小震*, 赵得禄. 高分子学报, 1997, (6): 647
- 4 Yang X, Li X. Chinese J Polym Sci, 1998, (16): 279
- 5 Boyce P H, Treloar L R G. Polymer, 1970, (11): 21
- 6 Flory P J. Principle of Polymer Chemistry, p448, New York, 1953

(下转第120页)

- 11 陈晓农,焦书科·合成橡胶工业,1996,19(3):156
- 12 陈晓农,焦书科·合成橡胶工业,1998,21(6):336
- 13 陈晓农,焦书科·合成橡胶工业,1997,20(1):344
- 14 师海伦,焦书科·合成橡胶工业,1994,17(2):84
- 15 邴涓林,焦书科·高分子学报,1994,6:702
- 16 陈晓农,焦书科·高分子学报,1999,印刷中
- 17 陈晓农,焦书科·北京化工大学学报,1998,25(4):37
- 18 陈晓农·北京化工大学高分子材料学位论文,1996
- 19 Lindenschmidt G·Angew Makromol Chem,1975,47(741):79
- 20 李五斌·北京化工大学高分子材料硕士论文,1999 年
- 21 Buckner E G,Briggs G J,Wei Y K,et al·Rubber Chem Technol,1978,51:872

Progress in Thermally Reversible Covalent Crosslinking Reaction

Jiao Shuke, Chen Xiaonong

(College of materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Summary Thermally reversible covalent crosslinking is a new kind of crosslinking reaction, by which a novel thermoplastic elastomers both with the properties of thermosetting rubber and the plasticate processability would be obtained. In this paper, the Diels-Alder reaction between the cyclopentadiene (CPD) and dicyclopentadiene (DCPD) was introduced briefly. The reaction and method of introduce it into linear polymer as a thermally reversible covalent crosslinkage were discussed in detail. Progress in this field was reviewed with 21 references.

Key words Diels-Alder reaction of CPD, Thermally reversible covalent crosslinking, Thermoplastic elastomer

(上接第 74 页)

Conformational Elasticity Theory of Polymers

Yang Xiaozhen

(Polymer Physics Laboratory, Center for molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary The theory proposed here can predict the behavior and the contributions of the energy term and the entropy term during the elongation of polymers. This proves that the change in chain conformations is physically able to make the upward curvature at larger elongation. The energy contribution of 13% calculated in the present study is coincided with the observation for natural rubber.

Key words Polymer, Conformational elasticity, Theory