

• 教学 •

## 高斯链网络模型与橡胶交联网络的差异

宋义虎\*

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 山西浙大新材料与化工研究院 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

**摘要:**“橡胶弹性”是《高分子物理》中联系长链分子构象统计和高分子材料力学性能的重要章节之一。现行《高分子物理》教科书中有关内容多以 Rehner-Flory“四链模型”为基础,从 Gaussian 单链熵、单链熵加和恒体积仿射形变角度推导 Gaussian 链网络构象熵和收缩力,而很少提及 Gaussian 链网络模型化过程所涉及的诸多近似,更不提及有关学术争议。基于现行《高分子物理》教程,不少学生认为硫化胶具有类似 Gaussian 链网络的交联结构,不少技术人员基于所谓理想网络结构来设计所谓大应变可逆变形柔性电子等前瞻性器件,在理论和实践上走了不少弯路,得出不少误导性结论。本文回顾 Gaussian 链网络模型化所涉及的基本理论、近似和争议,以便让读者认识到 Gaussian 链网络模型仅是具有一系列约束条件的“模型”,而与橡胶交联结构相差甚远。

**关键词:**橡胶弹性; Gaussian 链网络; 链节; 位移长度; 构象熵

## Differences Between Networks of Gaussian Chains and Rubber Vulcanizates

SONG Yi-hu\*

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** In the textbook of *Polymer Physics*, “rubber elasticity” is an important chapter linking the statistics of conformation of long-chain macromolecules and mechanical behaviors of polymer materials. In the current textbooks, rubber elasticity is introduced following the Rehner-Flory “four chains” model to present conformational entropy and contraction force of network of Gaussian chains by formulating entropy of single Gaussian chain in the first step and summing entropies of all Gaussian chains under assumption of affine deformation under constant volume in the second step. In general, the approximations and academic disputes involving the modellization are not referred to. Under the prevailing teaching practice, some students may believe that vulcanizates behave like network of Gaussian chains and some technicians may try to develop the so-called reversibly deformable flexible electronics by designing the so-called ideal network structure. Here reviewed are the modellization of network of Gaussian chains and the involved theories, approximations and disputes, aiming to point out that the network of Gaussian chains is only a model conceived under many assumptions and that the model cannot be used to describe the structure of vulcanizates.

**Keywords:** Rubber elasticity; Network of Gaussian chains; Network chains; Displacement length; Conformational entropy

1930 年起,人们开始研究橡胶的大分子特征。Meyer 等<sup>[1]</sup>提出橡胶弹性动力学理论,认为无规

构象长链分子间的联系可维持大变形。橡胶变形造成分子链取向,而分子链自发回复到无规构象

收稿:2022-12-25;修回:2023-02-15

基金项目:国家自然科学基金(51790503,U1908221,51873190)资助项目

\* 通讯联系人:宋义虎,E-mail: s\_yh0411@zju.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.10.014

的过程产生收缩力。Kuhn<sup>[2]</sup>以及 Guth 和 Mark<sup>[3]</sup>考虑 C—C 单链扭转所产生的分子链空间构型,在不了解分子结构细节和内旋转受阻的情况下,得出长链分子末端距分布符合 Gaussian 分布的结论。Guth 和 Mark<sup>[3]</sup>讨论了长链分子构象与橡胶弹性间的联系,发现收缩力与温度成正比。Kuhn<sup>[4]</sup>、Wall<sup>[5~7]</sup>和 Treloar<sup>[8]</sup>等采用统计力学处理橡胶网络弹性,建立了橡胶变形力(应力)与拉伸比( $\alpha$ )、网络结构间的定量关系<sup>[9]</sup>。与此同时,橡胶热力学研究日趋完善,得出的弹性力主要由熵变所决定、内能贡献几乎可忽略的结论,成为橡胶统计力学的基础。虽然 Altenberger 和 Dahlerin 采用谐振子链模型处理势能变化对橡胶弹性力的主要贡献<sup>[10,11]</sup>,其模型受到广泛批评<sup>[12~14]</sup>。

在真实网络中,体积排除和拓扑约束效应使链节偏离 Gaussian 行为<sup>[15]</sup>。虽然常用的不可压缩性假设可视为分子间作用力对自由能的贡献,Gaussian 链网络统计理论完全忽略了包括链间缠结、结构波动和空间位阻效应在内的分子链性质<sup>[16]</sup>。后来发展的橡胶弹性模型,包括处理分子间作用的 Edwards-Vilgis 滑移网络模型<sup>[16]</sup>、仿射蛇行管模型(affine tube model)<sup>[17]</sup>、非仿射蛇行管模型(nonaffine tube model)<sup>[18,19]</sup>,以及处理结构波动的约束会合点模型(constrained junction model)<sup>[20~25]</sup>、约束链网络模型(constrained chain model)<sup>[25~27]</sup>和弥散约束模型(diffused-constraint model)<sup>[28]</sup>等,均不约而同地对熵弹性部分网络结构使用了 Gaussian 分布。或者说,后续发展的橡胶弹性模型,多为早期统计理论的修正形式。

在《高分子物理》课程“橡胶弹性”章节中,一般先描述孤立“Gaussian 链”末端分布函数和熵,然后根据 Gaussian 链熵加和、恒体积仿射变形等假设得出所谓“理想网络”熵-拉伸比关系。有的教科书还基于 Rehner-Flory “四链模型”<sup>[29,30]</sup>加上“每个交联点连接 4 条有效链”等无关紧要的假设。教科书中内容是高度凝练的,有关熵弹性主要推导步骤和结论没有太大问题,但一般不讲 Gaussian 链网络模型的问题和争议。这不利于学生在较短时间内掌握熵弹性知识,也容易使学生产生橡胶是“理想网络”等错误的认识。事实上,有关 Gaussian 链网络模型的争议(比如熵表达式中的对数项,或排列组合熵(permutation entropy))已持续近百年<sup>[31]</sup>,广为接受的仿射变形假设

缺乏物理基础<sup>[32]</sup>,由无体积、无分子间相互作用的 Gaussian “鬼链”(“ghost” chains)所构成的网络难以克服其塌陷问题<sup>[26]</sup>。教科书中不讲 Gaussian 网络模型的问题,显然不利于本科生系统学习橡胶弹性知识,也不利于研究生应用和发展橡胶弹性理论。本文梳理早期关于橡胶弹性统计力学研究的主要方法,重点介绍从“Gaussian 链”到“Gaussian 链网络”的抽象过程所涉及的理论处理和简化方法。

硫化胶网络一般是由熔体缠结分子链随机交联而形成的,交联点位及连接交联点的链节均具有极宽的分布,且网络中存在大量缠结、悬挂链、链环以及与交联度有关的游离链。因而,硫化胶具有显著的黏弹性。体积排除和拓扑约束效应是橡胶网络不塌陷的原因<sup>[33]</sup>,蛇行管模型<sup>[16~19]</sup>和结构波动模型<sup>[20~28]</sup>等引入这些非熵主导因素来修正 Gaussian 统计理论。硫化胶黏弹性和非 Gaussian 链网络模型,以及数量众多的超弹性模型(hyperelastic models)<sup>[34~36]</sup>,不在本文介绍和讨论范围。为便于读者了解真实橡胶偏离 Gaussian 模型的非理想网络结构,本文将适当介绍与橡胶力学行为有关的黏弹性效应,如 1903 年<sup>[37]</sup>在天然胶中发现、1939 年<sup>[38]</sup>在橡胶纳米复合材料中发现的循环拉伸软化与滞后效应。该效应因 1947 年后 Mullins<sup>[39]</sup>针对橡胶纳米复合材料的大量研究而被称为 Mullins 效应,以至于当前人们讨论橡胶纳米复合材料的软化与滞后时不提 1903 年的发现<sup>[37]</sup>,不讨论硫化胶基体黏弹性的贡献。本文应视为教科书“橡胶弹性”Gaussian 链网络模型的知识补充,但对橡胶弹性和黏弹性理论发展仍具有一定的学术价值。

## 1 网络链节长度分布

橡胶网络统计力学不涉及单链弹性,其核心思想是建立网络结构单元(网络链节)构象数目或概率随  $\alpha$  的变化,基于 Boltzmann 关系确定熵或熵变,基于热力学关系确定橡胶收缩力  $f$ 。本文将网络中两个邻近交联点间的一段链称为网络链节(network chain),简称链节。

链节长度分布函数是橡胶统计力学的基础。假定各向同性( $\alpha = 1$ )无规网络的链节长度符合 Gaussian 分布,在三维坐标中其两端分别处于  $(0, 0, 0)$  原点和  $(x, y, z)$  位置的概率为<sup>[2,3]</sup>:

$$W(x, y, z; 1) dx dy dz =$$

$$\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp[-\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)] dx dy dz \quad (1)$$

位移长度 (displacement length, 或 extension of chain) 为  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ 。这里, 参数  $\beta$  与链节长度和链柔顺性有关。若将网络沿  $z$ -轴拉伸  $\alpha$  倍, 在仿射变形 (交联点相对位置变化与网络宏观尺寸变化一致) 假设下, 位移矢量的  $z$  分量增加  $\alpha$  倍,  $x$ 、 $y$  分量降低  $\alpha^{-1/2}$  倍。 $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向上投影长度分别为  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的链节, 其拉伸前位移分量分别是  $x\alpha^{1/2}$ 、 $y\alpha^{1/2}$ 、 $z/\alpha$ 。因而, 网络拉伸比为  $\alpha$  时, 链节长度分布为<sup>[9]</sup>:

$$W(x, y, z; \alpha) dx dy dz =$$

$$\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp \left[ -\beta^2 \left( \alpha x^2 + \alpha y^2 + \frac{z^2}{\alpha^2} \right) \right] dx dy dz \quad (2)$$

值得注意的是, 基于 Gaussian 链假设的统计力学结果仅是合理近似, 并没有得到严格证明和定量检验<sup>[9]</sup>。特别是, 没有严格证据显示 Gaussian 分布适用于因共价键内旋转而呈现柔顺性的高分子链。然而, 对于按给定角度连接且可自由内旋转的单元所构成的无体积理想长链, Gaussian 近似具有较高的可信度<sup>[2,3]</sup>, 且受阻内旋转不影响位移长度分布函数的形式<sup>[40]</sup>。另外, 统计力学未考虑链节体积排除效应对位移长度分布和网络构象熵的影响, Gaussian 分布函数也不适用于网络链节趋于伸直状态和天然胶应力诱导结晶等情况<sup>[27,41]</sup>。

## 2 网络状态和状态方程

网络状态取决于交联点位置, 二者均随形变而变化。任何网络状态可用连接相邻交联点 (或链节末端) 间的位移矢量来描述。将含  $v$  条链节的网络空间划分为体积元  $1, 2, 3, \dots$ , 位移矢量处于体积元  $i$  的链节的数目为  $v_i$ 。 $v_i$  集合定义网络状态。显然,  $\sum v_i = v$ 。

在末端固定的情况下, 每条链节可通过布朗运动而形成键角、空间位阻等所决定的任意构象。假定位移矢量处于体积元  $i$  的链节的构象数目符合 Gaussian 分布  $W_i$ , 出现  $v_i$  集合所定义的网络状态的概率  $P$  为所有链节概率的乘积<sup>[4,8]</sup>, 即  $P = \prod_i W_i^{v_i}$ 。考虑链间可交换性, 应采用修正因子描述  $v$  条链节在所有体积元中的分配情况<sup>[5~7]</sup>,

$$P = \frac{v!}{\prod_i v_i!} \prod_i W_i^{v_i} \quad (3)$$

链间交换性假设与网络结构不符, 但  $v!$  在等体积形变时保持不变, 不影响最终结果。

$\alpha = 1$  时, 交联点随机分布。若位移长度符合 Gaussian 分布, 则  $v_i(1) = v W_i(x_i, y_i, z_i; 1) \cdot \delta x \delta y \delta z$ ,  $P(1) = v! \prod_i \frac{W_i^{v_i(1)}}{v_i(1)!}$ 。拉伸比为  $\alpha$  时,  $v_i(\alpha) = v W_i(x_i, y_i, z_i; \alpha) \delta x \delta y \delta z$ ,  $P(\alpha) = v! \prod_i \frac{W_i^{v_i(\alpha)}}{v_i(\alpha)!}$ 。两概率比  $\frac{P(\alpha)}{P(1)} = \prod_i \frac{v_i(1)!}{v_i(\alpha)!}$ 。 $W_i^{v_i(\alpha)-v_i(1)}$ <sup>[5]</sup>, 采用 Stirling 公式近似得

$$\ln \frac{P(\alpha)}{P(1)} = \frac{v}{e} \sum_i [v_i(1) - v_i(\alpha)] + \sum_i \left[ v_i(\alpha) + \frac{1}{2} \right] \ln \left[ \frac{v_i(1)}{v_i(\alpha)} \right] \approx \sum_i v_i(\alpha) \ln \left[ \frac{v_i(1)}{v_i(\alpha)} \right] \quad (4)$$

Wall<sup>[6]</sup>研究了长为  $l_0$ 、半径为  $R_0$  的柱形网络沿长度方向拉伸  $\alpha$  倍的情况。在柱坐标  $(x, R, \Phi)$  中,  $R^2 = y^2 + z^2$ ,  $\tan \Phi = \frac{z}{y}$ , Gaussian 分布函数为  $RW(x, R, \Phi; 1) dx dR d\Phi = \left( \frac{R\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) \exp[-\beta^2 \cdot (x^2 + R^2)] dx dR d\Phi$ , 经角坐标积分得  $2\pi RW(x, R; 1) dx dR = \left( \frac{2R\beta^3}{\pi^{1/2}} \right) \exp[-\beta^2(x^2 + R^2)] dx dR$ 。拉伸时,  $2\pi RW(x, R; \alpha) dx dR = \left( \frac{2R\beta^3}{\pi^{1/2}} \right) \cdot \exp \left\{ -\beta^2 \left[ \left( \frac{x}{\alpha} \right)^2 + \alpha R^2 \right] \right\} dx dR$ 。将前面两个

Gaussian 分布代入式 (4) 得,  $\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = -\beta^2 \left( 1 - \frac{1}{\alpha^2} \right) \sum_i v_i x_i^2 - \beta^2 (1 - \alpha) \sum_i v_i R_i^2$ 。代入  $\overline{vx^2} = \sum_i v_i x_i^2 = \frac{v\alpha^2}{2\beta^2}$  和  $\overline{vR^2} = \sum_i v_i R_i^2 = \frac{v}{\alpha\beta^2}$ , 得  $\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = -\frac{v}{2} \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha^2} - 3 \right)$ 。这里,  $\overline{x^2}$ 、 $\overline{R^2}$  分别为  $x_i^2$ 、 $R_i^2$  的平均值。基于以上推导, 柱状网络单轴拉伸时熵变 ( $\Delta S$ ) 和收缩力 ( $f$ ) 分别为

$$\Delta S = -\frac{vk}{2} \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha^2} - 3 \right) \quad (5)$$

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \frac{vkT}{l_0} \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (6)$$

这里,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为决定温度,  $S$  为网络熵。

更一般地, 未变形链节熵为  $s(1) = k \ln W(x,$

$y, z; 1) = k \left[ \ln \left( \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) - \beta^2 (x^2 + y^2 + z^2) \right]^{[8]}, v$   
 条链节所构成的网络的熵为  $s(1)vW(x, y, z;$   
 $1)xdydz$ , 积分式为  $S(1) = \frac{k v \beta^3}{\pi^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta^2 (x^2 +$   
 $y^2 + z^2)] \left[ \ln \left( \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) - \beta^2 (x^2 + y^2 + z^2) \right] dx dy dz$ 。

变形网络熵为  $S(\alpha) = \frac{k v \beta^3}{\pi^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta^2 (\alpha x^2 + \alpha y^2 +$   
 $\frac{z^2}{\alpha^2})] \left[ \ln \left( \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) - \beta^2 (x^2 + y^2 + z^2) \right] dx dy dz$ , 熵变  
 和收缩力表达分别如式(5)和(6)<sup>[5~8]</sup>。

式(6)给出 Gaussian 链网络剪切模量为  $A_0(v/V)kT$ <sup>[6]</sup>, 其中常数  $A_0 = 1$ ,  $V$  为体积。  
 Kuhn<sup>[4]</sup>假设链节相互独立, 其尺寸在链节末端距及其垂直方向均受限, 则  $A_0 = 7$ 。若仅考虑链端受限, 且受限程度与变形有关, 则  $A_0 = 3$ 。James 和 Guth<sup>[27,41~43]</sup>采用沿长、宽、高方向排列的熵弹簧构成的网络来近似橡胶行为, 引入恒体积“内压(internal pressure)”效应, 得剪切模量  $2mkT\beta^2$ 。其中,  $m$  为平行排列链节(熵弹簧)的面密度<sup>[9]</sup>。可见, Gaussian 链网络理论本身并不能预测剪切模量。继承 Gaussian 链网络模型假设的其他模型, 如蛇行管模型<sup>[16~19]</sup>和结构波动模型<sup>[20~28]</sup>, 也不能预测剪切模量。

### 3 单链弹性

Guth 和 Mark<sup>[3]</sup>、Kuhn<sup>[2,4,40]</sup>和 Pelzer<sup>[44]</sup>计算单分子熵, 将其变化与橡胶宏观行为相联系。单链末端距为  $r$  时, 概率为  $W(r) = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta^2 r^2)$   
 (式1)<sup>[2,3]</sup>。 $\beta$  为  $r$  最可几值的倒数。若空间位阻限制键旋转, 自由旋转链节数量较低<sup>[3]</sup>。若分子链含  $n$  个长  $a$  的统计单元(Kuhn 链段), 这些统计单元相互通过四面角连接, 则  $\beta^2 = \frac{3}{4na^2} = \frac{3}{4\langle r_0^2 \rangle}$ ,  
 $\langle r_0^2 \rangle$  为链节均方末端距。Gaussian 链构象熵  $s =$   
 $k \ln W(r) = k \left[ \ln \left( \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) - \beta^2 r^2 \right]$ , 最大熵在  $r = 0$ ,  
 收缩力  $f = -T \left( \frac{\partial s}{\partial r} \right) = \frac{3kT}{2\langle r_0^2 \rangle} r$ 。因而, Gaussian  
 单链呈胡克弹簧性质。Pelzer<sup>[44]</sup>根据 Gaussian 分布函数得单链收缩力  $f = \frac{kT}{\langle r_0^2 \rangle} r$ 。若将 Gaussian  
 分布写为  $W(r) \sim r^2 \exp\left(-\frac{2r^2}{\langle r_0^2 \rangle}\right)$ , 自由能  $F = -$

$kT \ln W(r) = \text{const.} + kT \left( \frac{2r^2}{\langle r_0^2 \rangle} - 2 \ln r \right)$ , 收缩力  $f =$   
 $\frac{\partial F}{\partial r} = 2kT \left( \frac{r}{\langle r_0^2 \rangle} - \frac{1}{r} \right)$ 。令  $\alpha = \frac{r}{r_0}$ , 则单链收缩力  
 为  $f = \frac{2kT}{r_0} \left( \alpha - \frac{1}{\alpha} \right)$ 。

### 4 Wall 一维网络模型

Wall<sup>[7]</sup>考察  $v$  个链节末端相连而形成“一维网络”, 其两端分别位于  $x = 0$  和  $x = l$  (图1)。从该网络的一端到达另一端的随机路径可能涉及很多链节, 包括大量前行、逆行步骤, 且路径长度存在巨大分布。考虑典型的  $v$  个链节构成的无规行走路径,  $l = \sum_i x_i$ ,  $l^2 = \left( \sum_i x_i \right)^2$ 。若  $v$  很大,  $l^2 = \sum_i x_i^2 = v \overline{x^2}$ 。若一维网络伸长  $\alpha$  倍, 则链节位移  $x$  分量也伸长  $\alpha$  倍。

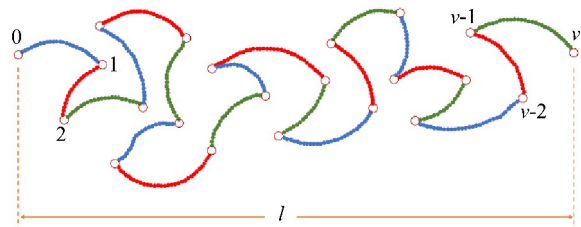


图1 穿越长  $l$  的橡胶网络的无规链节路径。该路径包含  $v$  个由交联点(圆圈)相连的链节。

Figure 1 A random molecular path involving  $v$  segments passing through a network of length  $l$ . Circles denote vulcanization bridges possibly linking together four network chains (To avoid confusion side links are not shown).

链节位移  $x$  分量在  $x_i$  位置的概率符合 Gaussian 分布

$$W_i = \frac{\beta}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta^2 x_i^2) \Delta x_i \quad (7)$$

记  $l^2 = C \sum_i v_i x_i^2$ , 采用 Stirling 近似  $v_0, v_1, \dots$  集合所规定的一维网络的概排列方式数  $P$  [式(3)], 有  $\delta \ln P = \sum_i (-\ln v_i + \ln W_i) \delta v_i = 0$ ,  $\delta v = \sum_i \delta v_i = 0$ ,  $\delta l^2 = C \sum_i x_i^2 \delta v_i = 0$ 。采用 Lagrangian 乘子法求解  $v_i$  和  $l^2$  得

$$dv = \frac{v}{\pi^{1/2}} \frac{\beta}{\alpha} \exp \left[ - \left( \frac{\beta}{\alpha} \right)^2 x^2 \right] dx \quad (8)$$

一维网络平方位移  $l^2 = C \int_{-\infty}^{\infty} x^2 dv = \frac{C v \alpha^2}{2 \beta^2} = l_0^2 \alpha^2$ 。

据式(8),  $x$  方向拉伸比为 1 和  $\alpha$  时, 在  $x$  到  $x + dx$  范围内发现一条链节的概率分别为  $W(x; 1)dx = \frac{1}{\pi^{1/2}} \exp[-(\beta x)^2] d(\beta x)$ ,  $W(x; \alpha) dx = \frac{1}{\pi^{1/2}} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\beta}{\alpha}x\right)^2\right] d\left(\frac{\beta}{\alpha}x\right)^{[5]}$ 。根据 Boltzmann 关系  $S = k \ln P$  和 Stirling 近似,  $S = k[v \ln v - \sum_i v_i \ln\left(\frac{v_i}{W_i}\right)]$ 。代入  $v_i$  [式(8)] 和  $W_i$  [式(7)] 得

$$S = k\left[v \ln v - \sum_i v_i \left\{ \ln\left(\frac{v}{\alpha}\right) + \left[\beta^2 - \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2\right] x_i^2 \right\}\right],$$

代入  $\sum v_i = v$ ,  $l^2 = C \sum_i v_i x_i^2$  和  $\frac{l^2 \beta^2}{C} = \frac{v \alpha^2}{2}$ , 得

$$S = vk[\ln \alpha - (\alpha^2 - 1)/2] \quad (9)$$

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \frac{vkT}{l_0} \left( \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (10)$$

更一般地, 将  $x$  空间划分为一系列格子。若未变形和变形链节均符合 Gaussian 链<sup>[6]</sup>假设, 则  $v_i(1) = vW(x; 1) = \frac{v\beta}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta^2 x_i^2) \Delta x_i$ ,  $v_i(\alpha) = vW(x; \alpha) = \frac{v\beta}{\pi^{1/2}} \exp\left[-\beta^2 \left(\frac{x_i}{\alpha}\right)^2\right] \frac{\Delta x_i}{\alpha}$ 。将二者代入式(4)得,  $\ln \frac{P(\alpha)}{P(1)} = \sum_i v_i \ln \alpha - \beta^2(1 - \alpha^{-2}) \cdot \sum_i v_i x_i^2$ 。考虑  $v = \sum_i v_i(\alpha)$ ,  $\frac{v \alpha^2}{2\beta^2} = \sum_i v_i(\alpha) x_i^2$ , 则  $\ln \frac{P(\alpha)}{P(1)} = v \ln \alpha - \frac{v}{2}(\alpha^2 - 1)$ 。等能条件下, 熵变和收缩力表达式分别为式(9)和(10)。

## 5 James-Guth 一维网络模型

James-Guth<sup>[45]</sup>将  $x$  坐标划分为小区间。第  $i$  个区间位置为  $x_i$ , 其长度为  $\Delta x_i$ 。Gaussian 链节

位移  $x$  分量在  $x_i$  位置的概率符合式(7), 且  $\sum_i v_i = v$ ,  $\sum_i v_i x_i = l$ 。  $v_i$  集合所定义的一维网络(图 2)的概率可用式(3)来描述。根据 Stirling 近似,  $\ln P = v \ln v - v_i \ln\left(\frac{v_i}{w_i}\right)$ ,  $\delta \ln P = 0$  时,  $\sum_i \delta v_i = \sum_i x_i \delta v_i = 0$ 。利用 Lagrangian 乘子法求解  $v_i$  和  $\overline{x_i^2}$  得

$$v_i = \frac{v\beta}{\pi^{1/2}} \exp\left[-\beta^2 \left(x - \frac{l}{v}\right)^2\right] \Delta x_i \quad (11)$$

$$\overline{x_i^2} = \left(\frac{l}{v}\right)^2 + \frac{1}{2\beta^2}。将 W_i [式(7)] 和 v_i [式(11)]$$

代入式  $S = k\left[v \ln v - \sum_i v_i \ln\left(\frac{v_i}{W_i}\right)\right]$ , 得  $S = -\frac{k\beta^2}{v} l^2$ 。若位移在  $x_i$  的链节的构象数为  $KW_i$ , 则

$$S = k\left(v \ln K - \frac{\beta^2}{v} l^2\right) \quad (12)$$

这里,  $K$  为链节总构象数目。

考虑网络链节含  $n$  个长度  $a$  的统计单元,  $v$  条链节首尾相连构成含  $vn$  个统计单元的一维网络<sup>[45]</sup>。链节中统计单元相互独立地平行或反平行于  $x$  方向。在  $x$  到  $x + \Delta x$  间 ( $\Delta x \gg a$ ), 链节构象数目在  $x^4 \ll n^3 a^4$  下的 Gaussian 近似为  $\Delta W = \frac{2^n}{a(2n\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2na^2}\right) \Delta x = \frac{K\beta}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta^2 x^2) \Delta x$ , 或  $dW = \frac{K\beta}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta^2 x^2) dx$ 。在  $l$  到  $l + \Delta l$  间, 一维网络的构象数目满足  $\Delta P = \frac{2^{vn}}{a(2vn\pi)^{1/2}} \cdot$

$$\exp\left(-\frac{l^2}{2vna^2}\right) \Delta l = \frac{K^v \beta}{(v\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\beta^2 l^2}{v}\right) \Delta l, \text{ 或}$$

$$dP = \frac{K^v \beta}{(v\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\beta^2 l^2}{v}\right) dl。这里, K = 2^n \text{ 为}$$

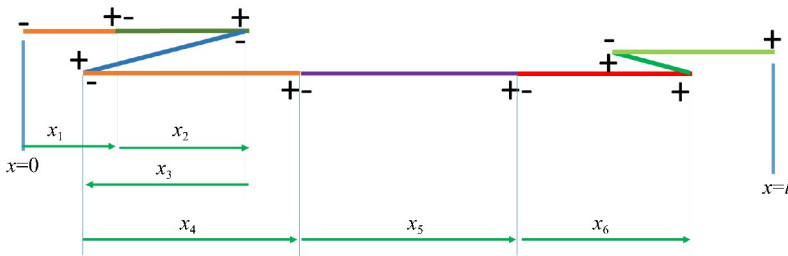


图 2  $v$  个 Gaussian 链节首尾相连所构成的一维网络。网络末端在  $x=0$  (负端) 和  $x=l$  (正端)。  $x_i$  表示链节位移, 箭头向右(左)表示正(负)位移。沿网络负端行至正端, 必经历所有网络链的负端和正端。

**Figure 2** A one-dimensional network formed by  $v$  Gaussian chains. The two ends of the network are positioned at  $x=0$  (negative end) and  $x=l$  (positive end). The extension  $x_i$  of chains is positive or negative if the arrow points to the right or left.

链节总构象数目,  $\beta^2 = \frac{1}{2na^2}$ 。令首链节负端处于  $x = \xi_0 = 0$ , 后续链节的正端依次位于  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , 网络构象数目为  $\prod_{i=1}^n \left\{ \frac{K\beta}{\pi^{1/2}} \exp[-\beta^2(\xi_i - \xi_{i-1})^2] d\xi_i \right\}$ , 对应末链节正端位于  $l$  到  $l + dl$  间的网络构象数  $dP = \left( \frac{K\beta}{\pi^{1/2}} \right)^v \int_l^{l+dl} d\xi_v \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{v-1} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \prod_{i=1}^v \frac{K\beta}{\pi^{1/2}} \cdot \exp[-\beta^2(\xi_i - \xi_{i-1})^2]$ 。根据 Boltzmann 关系,  $S = k \ln(dP) = k \ln \left[ \frac{K^v \beta}{(v\pi)^{1/2}} dl \right] - \frac{k\beta^2}{v} l^2$ , 与式(12)等价。 $l$  恒定时, 一维网络的热激励收缩力为

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \frac{2kT\beta^2}{v} l \quad (13)$$

式(13)说明一维网络收缩力正比于网络位移。式(13)可改写为  $f = \frac{kT}{v \langle r_0^2 \rangle} l$ , 等价于 Pelzer 单链收缩力<sup>[44]</sup>。Wall 和 Flory<sup>[46]</sup>认为未变形网络是各向同性的, 变形网络在横向方向上也是各向同性的, 而 James-Guth 链长分布函数  $W(x) = \left( \frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right) \exp \left[ -\beta^2 \left( x - \frac{l}{n} \right)^2 \right]$  或链节数目分布函数(式 11)<sup>[47]</sup>不符合各向同性原则和对称性原则, 也导致橡胶硫化后其体积倾向于收缩为零。为防止体积收缩, 需在橡胶中引入维持体积的假想流体。

## 6 三维网络熵(变)的争议

对于恒体积变形, Gaussian 链网络的熵变可写成如式(5)所示的单轴拉伸形式。然而, 网络熵三轴应变表达形式一直存在争议。Wall<sup>[7]</sup>将一维网络熵拓展到三维网络, 得<sup>[6]</sup>

$$S = vk [\ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z) - (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)/2] \\ = vk \left[ \frac{1}{2} \ln I_3 - (I_1 - 3) \right] \quad (14)$$

式中  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  分别为  $x, y, z$  方向拉伸比,  $I_1 = \alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2$  和  $I_3 = (\alpha_x \alpha_y \alpha_z)^2$  分别为第一、第三应变不变量。式(14)中第一项对应 Kuhn 排列组合熵  $S_{\text{perm}} = k \ln \left( \frac{v!}{\prod_i v_i!} \right) \approx k(v \ln v - \sum_i v_i \ln v_i)$ <sup>[48]</sup>。

恒体积变形时,  $S_{\text{perm}} = 0$ 。James 和 Guth 指出<sup>[45]</sup>, Wall 所引用的  $\overline{x^2} = \frac{l^2}{n}$  是不正确的, 所假设的链节位移分布函数随应变的变化是错误的, 因而 Gaussian 链网络熵中所含排列组合熵项是不合理的。

James 和 Guth<sup>[27,41,47,49]</sup>忽略链节间空阻位置效应, 将末端距矢量长度(length of the vector)为  $r_i$  的链节构象数  $C(r_i)$  写为 Gaussian 函数(式 1)乘以全部  $r_i$  对应的总构象数。通过交联点相连的链节的构象数为  $C(r_1, r_2, \dots) = \prod_i C(r_i)$ , 网络中全部链节的构象数为  $P = \int dr_1 \int dr_2, \dots C(r_1, r_2, \dots) \sim \text{const.} \times \exp \left[ -\frac{K}{2} (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \right]$ , 对应 Gaussian 网络熵

$$S = \text{const.} - \frac{kK}{2} I_1 \quad (15)$$

这里  $K$  为弹性有效链节数相关的常数。Wall 和 Flory<sup>[46]</sup>指出, James 和 Guth 仅考虑了链节经交联点相连的特殊网络结构, 忽略了构象的体积依赖性<sup>[50,51]</sup>。在体积  $V$  内形成链节密度  $v/V$  的网络, 其概率对应熵  $k v \ln V$ <sup>[46]</sup>。考虑交联的链节成对出现, 交联熵应为  $\frac{kv}{2} \ln V$ 。若考虑  $v_0$  个链节中有  $v$  个参与形成交联结构, 则需引入组合因子  $\frac{v_0!}{v! (v_0 - v)!}$  常数。Wall 和 Flory<sup>[46]</sup>将  $v_i$  集合所定义的状态的概率(式 3)写为  $P = v^v \prod_i \left[ \frac{W(r_i)}{v_i} \right]^{v_i}$ <sup>[6,29]</sup>。在未交联、未变形态, 非交联链采取  $v_i$  集合所定义的分布,  $v_i = v W(r_i)$ ,  $P = 1$ 。在未变形交联态,  $S_{\text{perm}} = -\frac{vk}{2} \ln V = -\frac{vk}{2} \ln(\alpha_x \alpha_y \alpha_z V_0)$ 。在变形的交联态, 根据  $v_i = v W \left( \frac{x_i}{\alpha_x}, \frac{y_i}{\alpha_y}, \frac{z_i}{\alpha_z} \right)$  得构象熵  $S = k \ln P = -\frac{vk}{2} (I_1 - 3) + vk \ln I_3$ <sup>[46]</sup>, 故总网络熵为

$$S = \text{const.} + \frac{vk}{2} \left[ \frac{1}{2} \ln I_3 - (I_1 - 3) \right] \quad (16)$$

Kuhn 等<sup>[52~54]</sup>假设未变形橡胶中链位移分布与自由链相同, 分子链形成会合点官能度( $f_j$ ) $>2$ 的网络时, 引起  $S_{\text{perm}}$  变化。在体积  $V$  中,  $v$  条链节可能形成的网络的数目  $N_{vV}$  与两个因素有关, 其一正比于  $v$  条链节独立排入体积  $V$  的方式数, 其二是  $f_j$  条链节的链端进入会合点体积  $\Delta V_c$  内的概率。对一维网络( $f_j = 2$ ), 这两项分别为  $l^v$ 、 $v! \left( \frac{\Delta V_c}{l} \right)^v$ , 因而  $N_{vV} \sim v! (\Delta V_c)^v$  与网络长度  $l$  无关<sup>[45]</sup>。对  $f_j > 2$  的网络, Wall 和 Flory 得到第

一、二项分别正比于  $V^v$ 、 $V^{-2v(f_j-1)/f_j}$  项,故  $N_{vV} \sim V^{-v(1-2/f_j)}$ , 对应  $S_{\text{perm}} = -\frac{vk}{2}\left(1-\frac{2}{f_j}\right)\ln I_3$ 。然而,  $f_j$  个独立运动的链端形成 1 个交联点后,链节能动性降低,或者说链节失去独立运动能力,在第二项中引入的  $V^{-v}$  因子刚好与第一项抵消,故不存在所谓的排列组合熵。

网络熵表达式中的对数项,或 Kuhn 提出的  $S_{\text{perm}}$ , 是 Gaussian“鬼链”网络统计理论中的或隐或现的“鬼”。该项不影响 Gaussian 链网络恒体积变形时熵和收缩力的表达式,却为硫化胶交联密度测试的基础,其基础性、重要性不言而喻,但其争议从来没有停止。该项是 Flory 等<sup>[50]</sup>在修正孤立链理论、研究橡胶溶胀时引入的。Wall 和 Flory<sup>[46]</sup>基于硫化过程计算橡胶拉伸或溶胀所涉及的熵变,考虑溶胀的稀释作用,采用 Gaussian 分布函数约束分子链位移,进一步将分子链连接为网络。若交联使干橡胶发生体积变化  $\frac{V}{V_0}$ , 则产生熵变  $\Delta S = kv\left\{\frac{2}{f_j}\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) - \frac{3}{2}\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} - 1\right]\right\}$ <sup>[46,51]</sup> 和内压  $P_i = -T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial V}\right)_T = \frac{vkT}{V_0}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3} - \frac{2}{f_j}\left(\frac{V_0}{V}\right)\right]$ <sup>[51]</sup>。

因交联网络存在正内压,故  $\frac{V}{V_0} < \left(\frac{f_j}{2}\right)^{3/2}$  或  $f_j > 2\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}$ , 此时交联导致体积收缩。等体积交联时,  $\Delta S = -\frac{3kv}{2}\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} + 1\right]$ ,  $P_i = \frac{vkT}{V_0}\left(1-\frac{2}{f_j}\right)$ 。

Hermans<sup>[32]</sup>采用独立取向的“统计链元素”(statistical chain-elements)描述链节平均行为。令  $n_{\text{ce}}$  为链节所含链元素的数目,  $a_{\text{ce}}$  为链元素平均长度。若一段链随机分布于均质液体,在  $(x, y, z)$  处体积元  $dx dy dz$  内发现链端的概率密度为  $Q_0 = c_0 \exp(-\beta^2 r^2)$ , 其中  $\beta^{-2} = \frac{2}{3}n_{\text{ce}}a_{\text{ce}}^2$ ,  $c_0$  为常数。设体积元  $dx_i dy_i dz_i$  处链端概率密度为  $Q_{i0} = c_0 \exp(-\beta^2 r_i^2)$ , 分布  $v_i = Q_{i0} dx_i dy_i dz_i$  出现的概率为  $W = \frac{v!}{\Pi_i v_i!} \Pi_i Q_{i0}^{v_i}$ , 熵为  $S = k(v \ln v - \sum_i v_i \ln v_i + \sum_i v_i \ln Q_{i0}) + \text{const.}$ 。若选择前式常数使各向同性网络熵  $S_0 = 0$ , 则  $S = S - S_0 = -k \int dx dy dz Q \ln\left(\frac{Q}{Q_0}\right)$ 。若网络  $z$  沿轴仿射变

形,  $Q = c_0 \exp\left[-\beta^2\left(\alpha x^2 + \alpha y^2 + \frac{z^2}{\alpha^2}\right)\right]$ ,  $S - S_0 = -\frac{vk}{2}\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3\right)$ 。若硫化胶在溶剂中形成,初始溶胀度为  $q_0$ , 溶胀度从  $q_0$  变到  $q_1$  导致分布  $Q_0$  变为  $Q_1$ , 则  $Q_1 = c_0\left(\frac{q_0}{q_1}\right) \exp\left[-\left(\frac{q_0}{q_1}\right)^{2/3} \beta^2 r^2\right]$ , 对应熵变为  $S_1 - S_0 = kv\left\{\ln\left(\frac{q_1}{q_0}\right) - \frac{3}{2}\left[\left(\frac{q_1}{q_0}\right)^{2/3} - 1\right]\right\}$ 。不考虑  $f_j$  情况时,该结果与 Flory-Rehner 结果<sup>[29,30]</sup>一致。简单理解,网络体积变形产生类似于理想气体的构象熵  $kv \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ , 此为  $I_3$  对数项;变形的链节倾向于均匀分布,但收缩力  $2\beta^2 kTr$  阻碍链间运动,产生  $I_1$  项<sup>[55]</sup>。

为排除  $r = 0$  时概率最大(忽略排除体积效应)的问题, Mukheriji 和 Prins<sup>[15]</sup>尝试将 Gaussian 函数修正为  $W(r; 1) \sim (|x| |y| |z|)^m \exp(-\beta^2 r^2)$ , 得熵变为

$$\Delta S = vk \left[ \frac{m}{2} \ln I_3 - \frac{m+1}{2} (I_1 - 3) \right] \quad (17)$$

其中,  $\beta^{-2} = \frac{2}{3(m+1)} \langle r_0^2 \rangle$ ,  $m$  为常数。式(17)在  $m = 0$  时等同于 Jams-Guth 式(式 15)<sup>[26,45]</sup>, 但显然不同于 Hermans 式  $\frac{vk}{2}[\ln I_3 - (I_1 - 3)]$ <sup>[32,56]</sup>、Flory-Wall 式  $vk \left[ \frac{1}{2} \ln I_3 - \frac{2}{f_j} (I_1 - 3) \right]$ <sup>[46,57]</sup>。

Eichinger<sup>[31]</sup>在 2015 年采用 Brout-Fixman-Edwards 平均法解析小应变下 James-Guth 模型,发现不含对数项的 James-Guth 模型在无扰态是不稳定的。Eichinger 结果为  $\Delta S = -\mu k \left\{ \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + \frac{f_j \pi^2}{48} \frac{\langle r_*^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \left(\frac{V_0}{V_*}\right)^{2/3} (I_1 - 3) \right\}$ , 其中  $\mu$  为交联点数目,  $\frac{\langle r_*^2 \rangle}{V_*^{2/3}}$  为橡胶硫化所决定的无扰均方末端距与体积比。忽略体积变化,则  $\Delta S = -\frac{\pi^2}{24} \frac{\langle r_*^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \mu k (I_1 - 3)$ 。

## 7 硫化胶黏弹性与 Gaussian 链网络模型的适用性

橡胶材料的黏弹性不属于本文介绍和讨论的

内容。作为检视 Gaussian 链网络模型适用性的前提,这里仅简述真实硫化胶结构和黏弹性。工业上广泛采用传统、半有效和有效硫化体系等调控硫黄硫化胶中单硫键、二硫键、多硫键比例和制品性能。因硫黄硫化效率低,一般采用包括氧化锌在内的多种助剂来调控橡胶硫化行为,但氧化锌(和本文不涉及的填料)等助剂可吸附硫黄和促进剂,影响硫化反应和交联点分布<sup>[58~60]</sup>。因硫黄分布不均匀<sup>[61]</sup>,硫化胶中存在极宽的交联密度分布<sup>[62]</sup>,例如<sup>[63]</sup>氧化锌粒子附近约 200 nm 范围内交联密度偏高<sup>[64~66]</sup>。对于过氧化物硫化胶,交联过程中伴随随机断链和自由基偶合反应,交联密度分布极其不均匀,其溶胶含量较高。在同交联密度下,过氧化二异丙苯硫化胶中交联点分布比硫黄硫化胶更不均匀<sup>[67]</sup>。可见,真实的硫化胶无法形成教科书中描述的“理想网络”结构,而是交联点存在非均质空间分布、链节长度存在极宽分布且含大量悬挂链(dangling chains)和链环(loops)的非理想网络,其内链节含遗传自生胶熔体的大量缠结,链节又与长悬挂链和游离链(溶胶组分)缠结<sup>[68]</sup>。Gaussian 链网络模型对结构进行均化处理,后续发展的其他模型也仅能“捡起”一些非理想网络特征。

在硫化胶非理想网络中,链节和非弹性有效网络成分发生热运动(包括 Rouse 运动),产生松弛与损耗,也产生远早于 Gaussian 链网络模型研

究前即发现的天然胶硫化胶在循环拉伸过程中发生的软化和滞后性回复行为(图 3a)<sup>[37]</sup>。外力作用促进未受限链端或自由链回缩(arm retraction)<sup>[69~71]</sup>,造成蛇行管长度涨落<sup>[72]</sup>,故网络缺陷结构显著影响弹性有效链的分布以及流变<sup>[73~75]</sup>、阻尼<sup>[76~78]</sup>和力学行为<sup>[79~82]</sup>。形变较大时,链节发生非线性 Rouse 运动和/或大尺度变形,能动性缠结(mobile entanglement)链因滑移而发生解缠结,产生非线性黏弹性<sup>[83]</sup>。硫化胶的非线性黏弹性,直接决定其外力作用下呈现的极其显著的蠕变、应力松弛、软化和生热等行为。早期研究中,为测得熵弹性模型所述的“平衡收缩力”,采用了蠕变、应力松弛、循环拉伸等方法<sup>[42,84]</sup>。因非理想网络结构松弛效应,不可能在实验上测得橡胶“平衡收缩力”<sup>[85]</sup>。因而,包括 Gaussian 链网络模型在内的熵弹性理论所预测的“平衡收缩力”,不可能拟合实验应力-拉伸比( $\sigma$ - $\alpha$ )关系曲线。然而, $\sigma$ - $\alpha$  实验曲线的一些特征与结构松弛无关,具有热力学基础。研究证明,Gaussian 链网络模型仅适用于真实橡胶材料在较低应变下的力学行为(图 3b)<sup>[86]</sup>。

常用经验 Mooney-Rivlin 方程  $\sigma = \left(C_1 + \frac{C_2}{\alpha}\right)\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right)$  来描述<sup>[87~90]</sup>硫化胶  $\sigma$ - $\alpha$  关系曲线偏离 Gaussian 链网络模型的程度<sup>[91,92]</sup>。这里,  $C_1 = \frac{vkT}{V_0} \frac{\langle r_0^2 \rangle}{\langle r_{fc0}^2 \rangle} = \frac{vkT}{V_0} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}$  为理想网络剪

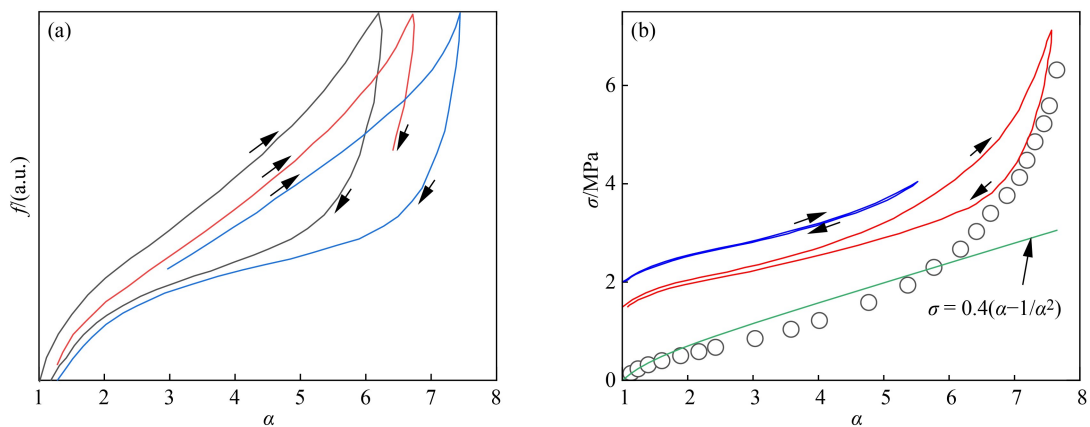


图 3 (a)循环拉伸条件下硫化天然胶的软化与滞后性回复行为<sup>[37]</sup>; (b)8 份硫黄硫化天然胶在 20 °C 下应力-拉伸比( $\sigma$ - $\alpha$ )关系曲线<sup>[86]</sup>。图 b 中红线和蓝线分别显示显著和可忽略的加载-卸载滞后圈。单轴拉伸数据(圆圈)旁的细线为式(6)拟合曲线。

Figure 3 (a) Softening and hysteretic recovery of natural rubber vulcanizates under cyclic tensions<sup>[37]</sup>; (b) Stress ( $\sigma$ ) as a function of drawn ratio ( $\alpha$ ) at 20 °C for natural rubber vulcanized by 8 phr sulfur<sup>[86]</sup>. The red and blue curves exhibiting marked and ignorable hysteretic loops are shifted vertically. The thin curve fitting the measured data (circles) is drawn according to Eq. (6).

切模量<sup>[27,49,93]</sup>,  $\langle r_{\text{fc0}}^2 \rangle$  为自由链无扰均方末端距,  $C_2$  为常数。对过氧化物硫化天然胶, 其约化应力  $\sigma v_2^{1/3} / (\alpha - \alpha^{-2})$  (图 4a)<sup>[92]</sup> 及约化应力-温度系数  $\sigma v_2^{1/3} / [T(\alpha - \alpha^{-2})]$  (图 4b)<sup>[91]</sup> 不符合 Gaussian 链网络模型, 但偏离程度 ( $C_2$  项) 随溶胀度增加 (橡胶体积分数  $v_2$  降低) 而减小<sup>[94]</sup>;  $C_2$  项在  $v_2$  时达

到 0.20 ~ 0.25 时变为 0。若在溶液中硫化天然胶, 硫化时溶胀度足够高的干硫化胶其  $C_2 \approx 0$  (图 4c)<sup>[95]</sup>, 且再次溶胀后  $C_2$  变化不大 (图 4d)<sup>[92,95]</sup>。在溶液中形成的硫化胶, 其  $C_2$  远低于熔体硫化胶, 说明橡胶分子链缠结对熔体硫化胶弹性行为的重要贡献。除分子链缠结效应外, 影响干橡胶

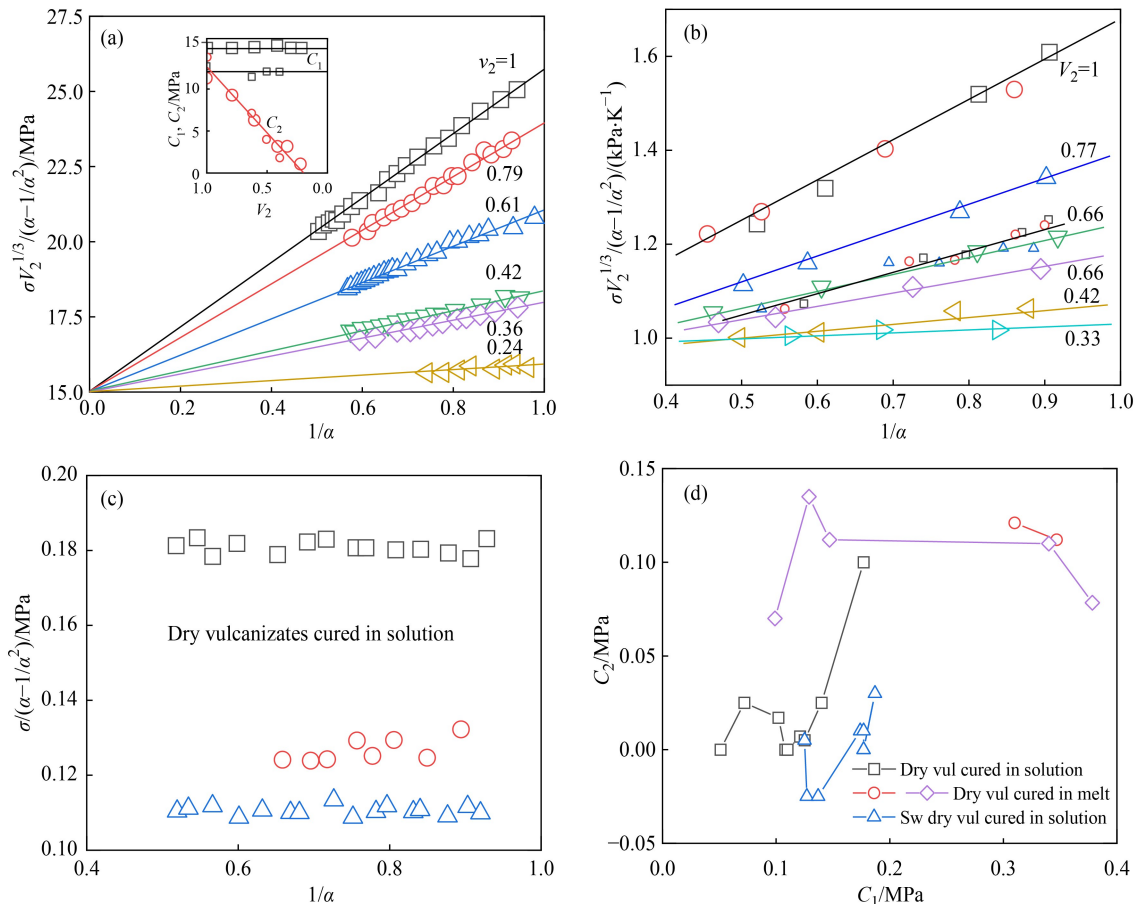


**图 4** 天然胶硫化胶弹性行为偏离 Gaussian 链网络模型的情况。(a)癸烷溶胀胶约化应力  $\sigma v_2^{1/3} / (\alpha - \alpha^{-2}) \sim 1/\alpha$  关系曲线<sup>[92]</sup>; (b)甲苯溶胀胶约化应力-温度系数  $\sigma v_2^{1/3} / [T(\alpha - \alpha^{-2})] \sim 1/\alpha$  关系曲线<sup>[91]</sup>; (c)正癸烷、十氢萘和邻二氯苯溶液中硫化的硫化胶干胶  $\sigma / (\alpha - \alpha^{-2}) \sim 1/\alpha$  关系曲线<sup>[95]</sup>; (d)干硫化胶、溶胀硫化胶参数  $C_2$  随剪切模量  $C_1$  的变化<sup>[92, 95]</sup>。(a)和(b)中显示橡胶体积分数  $v_2$ 。(a)中插图显示两个不同交联密度硫化胶的  $C_1$ 、 $C_2$  值。(b)中大符号显示轻度塑炼胶 25 °C 数据, 小符号显示高度塑炼胶 0、25 和 45 °C 数据。(d)中溶液和熔体硫化胶数据分别来自 Allen 等<sup>[92]</sup> 和 Price 等<sup>[95]</sup>。

**Figure 4** Deviation of natural rubber vulcanizates from the Gaussian network model. (a) Reduced stress  $\sigma v_2^{1/3} / (\alpha - \alpha^{-2})$  against reciprocal draw ratio  $1/\alpha$  for decane-swollen vulcanizates<sup>[92]</sup>; (b) Reduced stress-temperature coefficient  $\sigma v_2^{1/3} / [T(\alpha - \alpha^{-2})]$  against  $1/\alpha$  for toluene-swollen vulcanizates<sup>[91]</sup>; (c) Reduced stress  $\sigma / (\alpha - \alpha^{-2})$  against  $1/\alpha$  for dry vulcanizates cured in *n*-decane, decalin and *o*-dichlorobenzene<sup>[95]</sup>; (d) Parameter  $C_2$  as a function of shear modulus  $C_1$  for dry vulcanizates cured in solution and melt and re-swollen dry vulcanizates cured in solution<sup>[92, 95]</sup>. Shown in (a) and (b) near the lines are volume fraction of rubber ( $v_2$ ). In (a), inset shows  $C_1$  and  $C_2$  for two vulcanizates of different crosslinking densities. In (d), large symbols show data at 25 °C for slightly masticated rubbers and small symbols are data at 0, 25 and 45 °C for heavily masticated rubbers. In (d), data for vulcanizates cured in solution and melt are collected by Allen, *et al.*<sup>[92]</sup> and Price, *et al.*<sup>[95]</sup>, respectively.

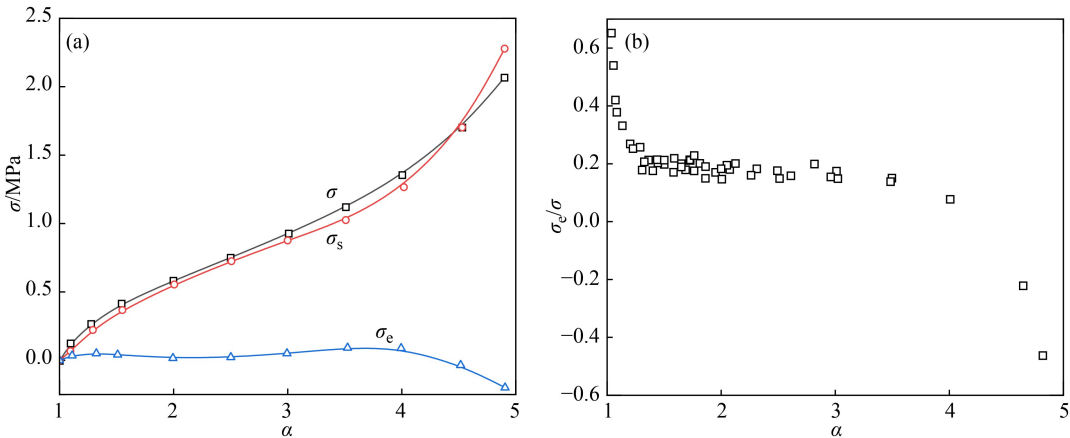


图 5 (a)天然胶硫化 25 °C 应力( $\sigma$ )及其熵和能成分( $\sigma_s$  和  $\sigma_e$ )随  $\alpha$  的变化<sup>[84]</sup>; (b)内能对应力的相对贡献( $\sigma_e/\sigma$ )随  $\alpha$  的变化。(b)中数据来自 Ciferri<sup>[107]</sup>、Roe 和 Krigbaum<sup>[96]</sup>、Shen 等<sup>[102]</sup> 和 Smith 等<sup>[108]</sup>。  
**Figure 5** (a) Stress ( $\sigma$ ) and its entropy ( $\sigma_s$ ) and energy components ( $\sigma_e$ ) as a function of  $\alpha$  for a natural rubber vulcanizate at 25 °C<sup>[84]</sup>; (b) Relative internal energy ( $\sigma_e/\sigma$ ) as a function of  $\alpha$  for natural rubber vulcanizates obtained by Ciferri<sup>[107]</sup>, Roe and Krigbaum<sup>[96]</sup>, Shen, *et al*<sup>[102]</sup>, and Smith, *et al*<sup>[108]</sup>.

非平衡弹性 ( $C_2$  项) 的结构因素可能包括分子链体积排除效应、缔合、链节长度分布以及链间和链内能效应<sup>[96~98]</sup>。这些效应显然是 Gaussian 链网络模型难以描述的。

Gaussian 链模型假设 Gaussian 链节的内能不因构象改变而变化,但孤立链无忧尺寸(统计链长)具有温度依赖性,产生热弹性效应,导致网络收缩力和应力具有内能成分 ( $f_e$  和  $\sigma_e$ )。根据 Gaussian 链网络模型和橡胶热力学分析,等压 ( $P$ ) 条件下内能对应力的贡献为  $\frac{\sigma_e}{\sigma} = \frac{f_e}{f} = -T \left[ \frac{\partial \ln(f/T)}{\partial T} \right]_{P,\alpha} = T \left[ \frac{\partial \ln \langle r_{ic}^2 \rangle}{\partial T} \right]_{P,\alpha}$ <sup>[27,99~101]</sup>。

天然胶硫化胶  $\frac{\sigma_e}{\sigma}$  变化可分为三段(图 5a)<sup>[102]</sup>,中等应变 ( $1.5 < \alpha < 0$ ) 下  $\frac{\sigma_e}{\sigma} \approx 0.18$  与分子内相互作用有关,小应变和大应变下  $\frac{\sigma_e}{\sigma}$  分别与分子间相互作用和应力诱导结晶有关<sup>[103]</sup>。一些橡胶  $\frac{\sigma_e}{\sigma}$  值可能为较大的正值,也可能为负值<sup>[12,84]</sup>。 $\frac{\sigma_e}{\sigma}$  值随应变而显著变化,导致实验上难以测得平衡力学性能,也说明 Gaussian 链模型存在局限性<sup>[96,104]</sup>。

真实橡胶材料弹性行为偏离 Gaussian 链模型的程度与本体热膨胀系数、孤立链尺寸、受阻内旋转的温度依赖性有关<sup>[93,96,105]</sup>。三维立方格模型

(three-dimensional cubic lattice model)假设链节尺寸变化与内旋转势垒  $\epsilon$  有关,即  $\langle r_0^2 \rangle = na^2 e^{2\epsilon/kT}$ <sup>[106]</sup>,剪切模量  $C_1[(1 + g(\alpha))]$  校正系数为  $g(\alpha) = \frac{9}{10n} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \left( \alpha^2 + \frac{4}{3\alpha} \right) (3e^{\epsilon/kT} - e^{-\epsilon/kT}) + \frac{81}{56n^2} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{4/3} \left( \alpha^4 + \frac{8\alpha}{5} + \frac{8}{5\alpha^2} \right) (15e^{2\epsilon/kT} - 10 - 3e^{-2\epsilon/kT})$ 。包括蛇行管模型等诸多模型在 Gaussian 模型中引入分子间相互作用,以拓展理论在大变形下的适用性,这里不作过多介绍。

## 8 结语

Gaussian“鬼”链网络模型所涉及的熵弹性、仿射变形基本假设等仍是结构波动模型和蛇行管模型等当前橡胶弹性理论发展的基础,但链节零位移熵最大(平衡构象)、零体积、无链间相互作用、仿射变形等假设是其适用性有限的原因。Gaussian“鬼”链网络熵的对数项,是早期学术争议的焦点,Eichinger 到 2015 年仍在“和稀泥”,说明 Gaussian“鬼”链网络模型从来没有达成共识。为了让学生在学习“橡胶弹性”时能够较全面把握 Gaussian 链网络的模型化过程和 Gaussian 链网络的主要特征,应在教学过程中鼓励学生读点“古籍”,了解黏弹性橡胶抽象为平衡态状态方程所涉及的主要原理、所用到的方法和所作的假设,以避免产生将橡胶材料与“理想网络”“划等号”的教学效果,避免研究生学习阶段和工程实践阶段基于

“理想网络”模型解决橡胶材料黏弹性问题的错误思路和方法。本文主要介绍 Gaussian 链网络模型化相关知识体系,但并不意味着学习 Gaussian 链网络模型和了解其中所涉及的争议没有学术意义。Gaussian 链网络模型所隐含的问题,无疑会保留在其修正模型(如结构波动模型)或部分使用 Gaussian 统计理论的其他模型(如蛇行管模型),而对橡胶网络进行结构均化处理并忽略黏弹性,是这些模型共同的问题。

## 参考文献:

- [1] Meyer, K. H.; Valkó, E. Die elastischen eigenschaften der organischen hochpolymeren und ihre kinetische deutung. *Kolloid-Zeitschrift*, **1932**, 59 (2), 208-216.
- [2] Kuhn, W. Über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, **1934**, 68(1), 2-15.
- [3] Guth, E.; Mark, H. Zur innermolekularen, statistik, insbesondere bei kettenmolekülen I. *Monatshefte für Chem. und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften*, **1934**, 65(1), 93-121.
- [4] Kuhn, W. Beziehungen zwischen molekülgröße, statistischer molekülgestalt und elastischen eigenschaften hochpolymerer stoffe. *Kolloid-Zeitschrift*, **1936**, 76(3), 258-271.
- [5] Wall, F. T. Statistical thermodynamics of rubber. *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10(2), 132-134.
- [6] Wall, F. T. Statistical thermodynamics of rubber. II. *J. Chem. Phys.*, **1942**, 10(7), 485-488.
- [7] Wall, F. T. Statistical thermodynamics of rubber. III. *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11(11), 527-530.
- [8] Treloar, L. R. G. The elasticity of a network of long-chain molecules. III. *Trans. Faraday Soc.*, **1946**, 42, 83-94.
- [9] Flory, P. J. Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber. *Chem. Rev.*, **1944**, 35(1), 51-75.
- [10] Altenberger, A. R.; Dahler, J. S. Statistical mechanics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92(5), 3100-3111.
- [11] Altenberger, A. R.; Rosa, E. Jr.; Dahler, J. S. The elasticity of ideal polymer chains. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100(4), 3233-3246.
- [12] Kloczkowski, A.; Mark, J. E.; Erman, B.; Eichinger, B. E. Comment on: statistical mechanics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95(9), 7015-7016.
- [13] Hermans, J. J. Comment on: a recent new theory of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95 (3), 2223-2224.
- [14] Jean, D. On the entropy of single polymer chains. *Eur. Polym. J.*, **1995**, 31(2), 203-204.
- [15] Mukherji, B.; Prins, W. Applicability of polymer network theories to gels obtained by crosslinking a polymer in solution. *J. Polym. Sci. A*, **1964**, 2 (10), 4367-4390.
- [16] Edwards, S. F.; Vilgis, T. The effect of entanglements in rubber elasticity. *Polymer*, **1986**, 27(4), 483-492.
- [17] Marrucci, G. Rubber elasticity theory. A network of entangled chains. *Macromolecules*, **1981**, 14 (2), 434-442.
- [18] Rubinstein, M.; Panyukov, S. Elasticity of polymer networks. *Macromolecules*, **2002**, 35 (17), 6670-6686.
- [19] Rubinstein, M.; Panyukov, S. Elasticity of polymer networks. *Macromolecules*, **2002**, 35, 6670-6686.
- [20] Ronca, G.; Allegra, G. An approach to rubber elasticity with internal constraints. *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63(11), 4990-4997.
- [21] Flory, P. J. Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions. *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 5720-5729.
- [22] Erman, B.; Flory, P. J. Theory of elasticity of polymer networks. II. The effect of geometric constraints on junctions. *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 5363-5369.
- [23] Flory, P. J.; Erman, B. Theory of elasticity of polymer networks. 3. *Macromolecules*, **1982**, 15 (3), 800-806.
- [24] Erman, B.; Flory, P. J. Relationships between stress, strain, and molecular constitution of polymer networks. Comparison of theory with experiments. *Macromolecules*, **1982**, 15(3), 806-811.
- [25] Erman, B.; Monnerie, L. Theory of elasticity of amorphous networks: effect of constraints along chains. *Macromolecules*, **1989**, 22(8), 3342-3348.
- [26] James, H. M. Statistical properties of networks of flexible chains. *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15(9), 651-668.

- [27] James, H. M.; Guth, E. Theory of the elastic properties of rubber. *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11 (10), 455-481.
- [28] Kloczkowski, A.; Mark, J. E.; Erman, B. A diffused-constraint theory for the elasticity of amorphous polymer networks. 1. Fundamentals and stress-strain isotherms in elongation. *Macromolecules*, **1995**, 28(14), 5089-5096.
- [29] Flory, P. J.; Rehner, J. Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11(11), 512-520.
- [30] Flory, P. J.; Rehner, J. Jr. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11(11), 521-526.
- [31] Eichinger, B. E. Rubber elasticity: Solution of the james-guth model. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.*, **2015**, 91(5), 052601.
- [32] Hermans, J. J. Deformation and swelling of polymer networks containing comparatively long chains. *Trans. Faraday Soc.*, **1947**, 43, 591-600.
- [33] Alfrey Jr, T.; Lloyd, W. G. Network polymers. I. Theoretical remarks. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 62(173), 159-165.
- [34] Steinmann, P.; Hossain, M.; Possart, G. Hyperelastic models for rubber-like materials: consistent tangent operators and suitability for Treloar's data. *Arch. Appl. Mech.*, **2012**, 82(9), 1183-1217.
- [35] Melly, S. K.; Liu, L. W.; Liu, Y. J.; Leng, J. S. A review on material models for isotropic hyperelasticity. *Int. J. Mech. Syst. Dyn.*, **2021**, 1 (1), 71-88.
- [36] He, H.; Zhang, Q.; Zhang, Y. R.; Chen, J. F.; Zhang, L. Q.; Li, F. Z. A comparative study of 85 hyperelastic constitutive models for both unfilled rubber and highly filled rubber nanocomposite material. *Nano Mater. Sci.*, **2022**, 4(2), 64-82.
- [37] Bouasse, H.; Carrière, Z. Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. *Ann. De La Fac. Des Sci. De Toulouse Mathématiques*, **1903**, 5 (3), 257-283.
- [38] Rohde, E. A contribution to the characterization of the plastic-elastic state. *Rubber Chem. Technol.*, **1939**, 12(4), 799-804.
- [39] Mullins, L. Effect of stretching on the properties of rubber. *Rubber Chem. Technol.*, **1948**, 21(2), 281-300.
- [40] Kuhn, W. Molekülkonstellation und kristallitorientierung als ursachen kautschukähnlicher elastizität. *Kolloid-Zeitschrift*, **1939**, 87(1), 3-12.
- [41] James, H. M.; Guth, E. Theory of the elasticity of rubber. *J. Appl. Phys.*, **1944**, 15(4), 294-303.
- [42] Guth, E.; James, H. M. Elastic and thermoelastic properties of rubber like materials. *Ind. Eng. Chem.*, **1941**, 33(5), 624-629.
- [43] James, H. M.; Guth, E. Theory of rubber elasticity for development of synthetic rubbers. *Rubber Chem. Technol.*, **1943**, 16(2), 286-289.
- [44] Pelzer, H. Zur kinetischen theorie der kautschukelastizität. *Monatshefte für chem. und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften*, **1937**, 71(1), 444-447.
- [45] James, H. M.; Guth, E. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21(6), 1039-1049.
- [46] Wall, F. T.; Flory, P. J. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19(12), 1435-1439.
- [47] James, H. M.; Guth, E. Simple presentation of network theory of rubber, with a discussion of other theories. *J. Polym. Sci.*, **1949**, 4(2), 153-182.
- [48] Kuhn, W.; Pasternak, R.; Kuhn, H. Mechanische und optische eigenschaften von gequollenem kautschuk. *Helvetica Chimica. Acta*, **1947**, 30 (6), 1705-1740.
- [49] James, H. M.; Guth, E. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure. *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15(9), 669-683.
- [50] Flory, P. J. Statistical mechanics of swelling of network structures. *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18 (1), 108-111.
- [51] Flory, P. J. Note on the influence of structure on internal pressure in polymeric systems. *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18(1), 112-113.
- [52] Kuhn, W.; Grün, F. Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chain molecules. *J. Polym. Sci.*, **1946**, 1(3), 183-

- 199.
- [53] Kuhn, W.; Kuhn, H. 210. Überlagerung von wahrscheinlichkeitselastizität und energieelastizität bei hohem dehnungsgrade von kautschuk I. *Helvetica Chimica. Acta*, **1946**, 29(6), 1615-1634.
- [54] Kuhn, W. Dependence of the average transversal on the longitudinal dimensions of statistical coils formed by chain molecules. *J. Polym. Sci.*, **1946**, 1(5), 380-388.
- [55] Hermans, J. J. Über die beziehungen zwischen zugspannung, dehnungsdoppelbrechung und deformationsmechanismus kautschukähnlicher substanzen. *Kolloid-Zeitschrift*, **1943**, 103(3), 210-221.
- [56] Hermans, J. J. Statistical thermodynamics of swollen polymer networks. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 59(167), 191-208.
- [57] Flory, P. J. Elasticity of polymer networks cross-linked in states of strain. *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, 56, 722-743.
- [58] Hosseini, S. M.; Razzaghi-Kashani, M. On the role of nano-silica in the kinetics of peroxide vulcanization of ethylene propylene diene rubber. *Polymer*, **2017**, 133, 8-19.
- [59] Hosseini, S. M.; Razzaghi-Kashani, M. Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer*, **2014**, 55(24), 6426-6434.
- [60] Tang, M. Z.; Xing, W.; Wu, J. R.; Huang, G. S.; Li, H.; Wu, S. D. Vulcanization kinetics of graphene/styrene butadiene rubber nanocomposites. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2014**, 32(5), 658-666.
- [61] Shinohara, Y.; Seike, H.; Kishimoto, H.; Tamenori, Y.; Amemiya, Y. Distribution of sulfur in styrene-butadiene rubber studied with anomalous small-angle X-ray scattering at sulfur K-edge. *Polymer*, **2016**, 105, 368-377.
- [62] Ikeda, Y.; Higashitani, N.; Hijikata, K.; Koku-bo, Y.; Morita, Y.; Shibayama, M.; Osaka, N.; Suzuki, T.; Endo, H.; Kohjiya, S. Vulcanization: new focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering. *Macromolecules*, **2009**, 42(7), 2741-2748.
- [63] Glebova, Y.; Reiter-Scherer, V.; Suvanto, S.; Korpela, T.; Pakkanen, T. T.; Severin, N.; Shershnev, V.; Rabe, J. P. Nano-mechanical imaging reveals heterogeneous cross-link distribution in sulfur-vulcanized butadiene-styrene rubber comprising ZnO particles. *Polymer*, **2016**, 107, 102-107.
- [64] Yasuda, Y.; Minoda, S.; Ohashi, T.; Yokohama, H.; Ikeda, Y. Two-phase network formation in sulfur crosslinking reaction of isoprene rubber. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215(10), 971-977.
- [65] Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Ohashi, T.; Yokohama, H.; Minoda, S.; Kobayashi, H.; Honma, T. Dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complex in sulfur cross-linking of rubber. *Macromolecules*, **2015**, 48(3), 462-475.
- [66] Ikeda, Y.; Sakaki, Y.; Yasuda, Y.; Junkong, P.; Ohashi, T.; Miyaji, K.; Kobayashi, H. Roles of dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complexes in sulfur cross-linking of isoprene rubber. *Organometallics*, **2019**, 38(11), 2363-2380.
- [67] Valentin, J. L.; Posadas, P.; Fernández-Torres, A.; Malmierca, M. A.; González, L.; Chassé, W.; Saalwächter, K. Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems. *Macromolecules*, **2010**, 43(9), 4210-4222.
- [68] Campise, F.; Agudelo, D. C.; Acosta, R. H.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Monti, G. A.; Vega, D. A. Contribution of entanglements to polymer network elasticity. *Macromolecules*, **2017**, 50(7), 2964-2972.
- [69] Xu, H. L.; Xia, X. X.; Hussain, M.; Song, Y. H.; Zheng, Q. Linear and nonlinear rheological behaviors of silica filled nitrile butadiene rubber. *Polymer*, **2018**, 156, 222-227.
- [70] Schweizer, K. S.; Xie, S. J. Physics of the stress overshoot and chain stretch dynamics of entangled polymer liquids under continuous startup nonlinear shear. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(2), 218-222.
- [71] Xie, S. J.; Schweizer, K. S. Consequences of delayed chain retraction on the rheology and stretch dynamics of entangled polymer liquids under continuous nonlinear shear deformation. *Macromolecules*, **2018**, 51(11), 4185-4200.
- [72] Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*. New York: Oxford University Press, **1988**.
- [73] Batra, A.; Cohen, C.; Archer, L. Stress relaxa-

- tion of end-linked polydimethylsiloxane elastomers with long pendent chains. *Macromolecules*, **2005**, 38(16), 7174-7180.
- [74] Vega, D. A.; Villar, M. A.; Alessandrini, J. L.; Vallés, E. M. Terminal relaxation of model poly(dimethylsiloxane) networks with pendant chains. *Macromolecules*, **2001**, 34(13), 4591-4596.
- [75] Urayama, K.; Yokoyama, K.; Kohjiya, S. Viscoelastic relaxation of guest linear poly(dimethylsiloxane) in end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, **2001**, 34(13), 4513-4518.
- [76] Yamazaki, H.; Takeda, M.; Kohno, Y.; Ando, H.; Urayama, K.; Takigawa, T. Dynamic viscoelasticity of poly(butyl acrylate) elastomers containing dangling chains with controlled lengths. *Macromolecules*, **2011**, 44(22), 8829-8834.
- [77] Urayama, K.; Miki, T.; Takigawa, T.; Kohjiya, S. Damping elastomer based on model irregular networks of end-linked poly(dimethylsiloxane). *Chem. Mater.*, **2004**, 16(1), 173-178.
- [78] Li, Z. P.; Lu, X.; Tao, G.; Guo, J. H.; Jiang, H. W. Damping elastomer with broad temperature range based on irregular networks formed by end-linking of hydroxyl-terminated poly(dimethylsiloxane). *Polym. Eng. Sci.*, **2016**, 56(1), 97-102.
- [79] Kawamura, T.; Urayama, K.; Kohjiya, S. Multiaxial deformations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. III. Effect of entanglement density on strain-energy density function. *J. Polym. Sci. B*, **2002**, 40(24), 2780-2790.
- [80] Hedden, R. C.; Saxena, H.; Cohen, C. Mechanical properties and swelling behavior of end-linked poly(diethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, **2000**, 33(23), 8676-8684.
- [81] Kawamura, T.; Urayama, K.; Kohjiya, S. Multiaxial deformations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. 1. Phenomenological approach to strain energy density function. *Macromolecules*, **2001**, 34(23), 8252-8260.
- [82] Urayama, K.; Kawamura, T.; Kohjiya, S. Multiaxial deformations of end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. 2. Experimental tests of molecular entanglement models of rubber elasticity. *Macromolecules*, **2001**, 34(23), 8261-8269.
- [83] Vandoolaeghe, W. L.; Terentjev, E. M. A Rouse-tube model of dynamic rubber viscoelasticity. *J. Phys. A: Math. Theor.*, **2007**, 40(49), 14725-14744.
- [84] 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(8), 826-840.
- [85] Ciferri, A.; Flory, P. J. Stress-strain isotherm for polymer networks. *J. Appl. Phys.*, **1959**, 30(10), 1498-1507.
- [86] Treloar, L. R. G. Stress-strain data for vulcanised rubber under various types of deformation. *Trans. Faraday Soc.*, **1944**, 40, 59-70.
- [87] Mooney, M. A theory of large elastic deformation. *J. Appl. Phys.*, **1940**, 11(9), 582-592.
- [88] Mooney, M. The thermodynamics of a strained elastomer. I. General analysis. *J. Appl. Phys.*, **1948**, 19(5), 434-444.
- [89] Rivlin, R. Large elastic deformations of isotropic materials IV. Further developments of the general theory. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1948**, 241(835), 379-397.
- [90] Rivlin, R. Large elastic deformations of isotropic materials. I. Fundamental concepts. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1948**, 240(822), 459-490.
- [91] Gee, G. The interaction between rubber and liquids. IX. The elastic behaviour of dry and swollen rubbers. *Trans. Faraday Soc.*, **1946**, 42, 585.
- [92] Allen, G.; Kirkham, M. J.; Padget, J.; Price, C. Thermodynamics of rubber elasticity at constant volume. *Trans. Faraday Soc.*, **1971**, 67, 1278-1292.
- [93] Flory, P. J.; Hove, C. A. J.; Ciferri, A. Influence of bond angle restrictions on polymer elasticity. *J. Polym. Sci.*, **1959**, 34(127), 337-347.
- [94] Mark, J. E.; Flory, P. J. Stress-strain isotherms for poly(dimethylsiloxane) networks. *J. Appl. Phys.*, **1966**, 37(13), 4635-4639.
- [95] Price, C.; Allen, G.; de Candia, F.; Kirkham, M. C.; Subramaniam, A. Stress-strain behaviour of natural rubber vulcanized in the swollen state. *Polymer*, **1970**, 11(9), 486-491.
- [96] Roe, R. J.; Krigbaum, W. R. The contribution of internal energy to the elastic force of natural rubber. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 61(171), 167-183.

- [97] Ciferri, A. Comments on recent results bearing on the rubber elasticity theory. *Rheol. Acta*, **1973**, 12 (2), 276-278.
- [98] Ciferri, A. Present status of the rubber elasticity theory. *J. Polym. Sci.*, **1961**, 54 (159), 149-173.
- [99] Volkenshtein, M. V.; Ptitsyn, O. B. Relaxation theory of glass transition. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1953**, 103, 795.
- [100] Peterson, L. E.; Anthony, R. L.; Guth, E. Equation of state of some synthetic rubbers. *Ind. Eng. Chem.*, **1942**, 34(11), 1349-1352.
- [101] Baldwin, F. P.; Ivory, J. E.; Anthony, R. L. Experimental examination of the statistical theory of rubber elasticity. Low extension studies. *J. Appl. Phys.*, **1955**, 26(6), 750-756.
- [102] Shen, M. C.; McQuarrie, D. A.; Jackson, J. L. Thermoelastic behavior of natural rubber. *J. Appl. Phys.*, **1967**, 38(2), 791-798.
- [103] Shen, M. Internal energy contribution to the elasticity of natural rubber. *Macromolecules*, **1969**, 2 (4), 358-364.
- [104] Mohsin, M. A.; Treloar, L. R. G. Thermoelastic measurements of some elastomers under extension and torsion. *Polymer*, **1987**, 28(11), 1893-1898.
- [105] Flory, P. J.; Ciferri, A.; Hovee, C. A. J. The thermodynamic analysis of thermoelastic measurements on high elastic materials. *J. Polym. Sci.*, **1960**, 45(145), 235-236.
- [106] Krigbaum, W. R.; Kaneko, M. Cubic lattice model chain. *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36(1), 99-109.
- [107] Ciferri, A. On the tension-temperature-coefficient of natural rubber. *Die Makromolekulare. Chemie.*, **1961**, 43(1), 152-155.
- [108] Smith, K. J. Jr.; Greene, A.; Ciferri, A. Crystallization under stress and non-gaussian behavior of macromolecular networks. *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.*, **1964**, 194(1), 49-67.