

聚合物 物理化学概论

В. А. 卡尔金 Г. Л. 斯洛尼姆斯基

科学出版社

54.573
170

聚合物物理化学概论

B. A. 卡 尔 金 合著
Г. Л. 斯洛尼姆斯基

相 林 等译
江苏工业学院图书馆
藏书章

科学出版社

1962

В.А. КАРГИН, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ
КРАТКИЕ ОЧЕРКИ ПО
ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Издательство Московского Университета
1960

內 容 簡 介

本书依据苏联莫斯科大学出版社 1960 年出版的 В. А. Каргин 院士和 Г. Л. Слонимский 教授所著的“聚合物物理化学概论”一书译出。全书共分十章,作者根据多年的工作经验和体会分别对聚合物分子的结构、聚合物的物理性质、玻璃态、高弹态、粘流态、结晶态、晶体结构的形态和产生、非晶态-液态聚合物的大变形和取向现象、聚合物的二元体系和溶解度以及聚合物浓溶液等作了阐述。本书可作为从事高分子物理化学、物理方面的科学研究与教学工作者及高分子专业的高年级学生的参考书。

聚 合 物 物 理 化 学 概 論

В. А. 卡 尔 金 合 著
Г. Л. 斯洛尼姆斯基

郝 柏 林 等 譯

錢 人 元 校

*

科 学 出 版 社 出 版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962 年 9 月 第 一 版

书号: 2586 字数: 114,000

1962 年 9 月 第一次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 0001—3,050

印张: 4 1/2

定价: 0.75 元

24598/12

譯者前言

本書作者 В. А. Каргин 院士和 Г. Л. Слонимский 教授曾于 1959 年來中國講學，其內容在“高分子通訊”(1960 年 4 卷 3 期)及“化學通報”(1961 年 1, 2 期)已有連載。這些材料發表後引起了高分子科學界很大的興趣。本書較之該講座內容更為充實。作者們是蘇聯高分子科學中重要學派的代表，本書各章充分反映了這一學派對高分子物理化學、物理學中若干關鍵問題的看法，所以可作為從事有關專業人員很好的一本參考書。

高分子科學領域中許多名詞極不統一。在翻譯過程中關於某些名詞的譯名問題曾和有關專家進行過商討。書後附有俄中名詞對照表作為參考。

由於譯者水平所限，缺點錯誤在所難免，希望讀者提出寶貴意見。

本書為集體翻譯，參加翻譯的有陳壽義(第二、五、六章)、唐明道(第三、七章)、劉同明(第一、十章)、章欽(第九章及插圖)、陳春先(第八章)、郝柏林(第四章)。全書譯稿的校訂工作是由郝柏林同志擔任的。譯稿最後承錢人元先生校閱，特此致謝。

譯者 1962 年 3 月

原 序

聚合物化学和物理学在本世紀中叶迅速地发展起来，成为輪廓分明的独立学科。

本书作者多年来参与了关于聚合物及其溶液的结构以及它們的力学和热力学性质的各种概念的建立。本书就是叙述聚合物物理化学的这些部分。

最近，在发现了鏈束和鏈球结构之后，許多涉及聚合物结构与性质关系的概念都正在变革。这个过程尚未結束，因此，在本书中可以遇見已經闡明了的新概念，而在新观点还不完全清楚的地方仍保留着旧的看法。

这本书不是专論，但对于想了解聚合物物理化学领域中基本科学概念实质的讀者，它可以作为参考书。

由于这本概論的特点，加之书末俄文文献中已列有不少的总结 and 专题論著，其中列举了完备的文献資料，因此作者认为不需要在书中引証原文了。

我們借此机会对 С. Я. Мирлина 为出版本书所給的友誼帮助致謝。

目 錄

譯者前言	iii
原序	iv
第一章 聚合物分子結構的現代概念	1
一、對於聚合物“經典的”膠體化學概念的批判	1
二、聚合物分子結構的現代概念	7
小結	13
第二章 聚合物物理性質的特點	15
一、弛豫現象	15
二、鏈狀分子柔韌性的量度	21
三、聚合物的宏觀描述	25
小結	27
第三章 聚合物的玻璃態	28
一、玻璃化溫度和鏈狀分子的分子量及柔韌性的關係	28
二、聚合物玻璃的特性	34
小結	39
第四章 聚合物的高彈態	40
一、力學弛豫現象	46
二、電介質中的弛豫現象	55
小結	56
第五章 聚合物的粘流態	57
一、聚合物的真正流動和表觀流動	57
二、聚合物流動的基本規律性	60
三、聚合物和低分子液體混合物的流動	67
四、綫型聚合物的力學模型	68
小結	71
第六章 聚合物的結晶態	73

一、聚合物結晶过程的一般特性·····	73
二、晶态聚合物的一般力学性質·····	79
小結·····	84
第七章 晶体結構的发生和形态·····	85
小結·····	91
第八章 非晶态-液态聚合物的大形变和取向过程·····	93
一、聚合物的取向过程·····	93
二、非晶态和晶态取向聚合物·····	96
三、各向异性和断裂机理·····	101
小結·····	105
第九章 二元系統和聚合物的溶解度·····	106
一、关于聚合物与溶剂的共溶性·····	106
小結·····	120
第十章 聚合物浓溶液·····	122
一、聚合物的增塑作用·····	122
二、冻胶·····	127
小結·····	133
参考文献·····	133
全书結語·····	134
俄中名詞对照表·····	135

第 一 章

聚合物分子结构的現代概念

一、对于聚合物“經典的”胶体化学概念的批判

聚合物由于它們所独有的一系列特别的性質而被划分为单独一类物質。聚合物及其溶液在力学性質上特別显著地表现出和低分子物質不同。确实,在很小的可逆形变下,較大的強度是固体的特征;相反地,缺乏足以觉察的強度和趋向无限制变形的能力是液体的特征。但是我們还知道一系列材料,它們的力学性質是固体及液体性質的綜合。它們是強固的并能作相当大的可逆力学(高弹性)形变。这是一类为数极多的物質,几乎所有的动植物材料(例如棉花、絲、毛、皮革、天然橡胶)以及合成橡胶、人造纖維和塑料都属于这类。恰巧,这类物質都是高聚物。

聚合物溶液有粘度增高的特点和某些热力学的反常現象,并且这些反常現象总好象是因为溶液內含有比分子本身数目更多的質点才引起的(溶剂蒸气压比理想溶液少些,而渗透压大些,以及其他等等)。

除此以外,聚合物在液体中能够显著地溶胀并形成居于固体和液体之間的一系列中間体系。

最后,聚合物有显著的形成纖維和薄膜的性質,也就是說,会出现各种性質的高度各向异性。

这些就是聚合物物理性質的基本特点,正因为这些特点才把它們划为单独的一类物質。

从分子结构的观点看,聚合物是由很大的綫型或有支鏈的分子組成的一类物質。有时整块聚合物就是一个巨大的“分子”,它

具有复杂的和无規的立体(网状)結構。

直到最近,还常从两种不同的观点来研究聚合物。

一个观点认为聚合物的各种性质与分子或分子的部分(在支化或网状聚合物情况下)的鏈状結構相关。

另一个通常在胶体化学教科书中叙述的观点,认为聚合物是亲液胶体,即对溶剂具有很大亲和力的大质点组成的物质。

橡胶、纤维素和蛋白质的性质至今还是从上述的两种观点来研究。显然必须决定哪一种观点是正确的,并且说明两种因素(分子的鏈状結構和对溶剂的亲和力)起如何的作用。

这两种观点的产生是由科学的历史发展所决定。約在一百年前已经发现在上述物质的溶液中存在着大的质点,它们不能通过普通分子能渗透的薄膜。很自然地,这些体系就和所谓疏液胶体一起并入胶体类。疏液胶体是含有大的无机悬浮粒子(例如,悬浮的粘土)的胶体*。

大家知道,完全不同物质的胶体溶液具有一个共同的特征——溶液中存在着(比普通分子)大的质点。大质点的存在导致各种胶体具有一系列共同的性质,这些性质表现在沉降现象、扩散现象、布朗(Brown)运动和某些热力学性质上。

同时早已发现胶体溶液可分成两类,即疏液胶体和亲液胶体。

疏液胶体已用各种方法詳細地研究过,特别是象超显微鏡和X射綫方法。已经确定这些胶体溶液是由悬浮在溶剂中的物质碎屑组成,它们保存着原始材料的結構和相态。

亲液胶体能够溶胀和溶解,它们的溶液的本质直到本世紀三十年代末还没有完全清楚。

胶体化学在发展初期主要是研究疏液胶体。在这个时期里胶体化学和电化学现象;表面现象和吸附现象的研究交叉起来。这样几乎全部物理化学的基本領域都密切地交織在一起,而胶体化

* 几乎同时,物理学家們注意到了天然絲和橡胶力学性质的反常现象。这两方面的研究彼此无关地发展了几乎一百年,仅仅在二、三十年前才发现它們之間的联系。

学就成为这个发展阶段中物理化学的主导学科。

既然聚合物溶液与疏液胶体类似,包含着大的质点,所以曾經机械地把关于疏液胶体的科学概念搬到聚合物溶液上来。

可是,亲液胶体与疏液胶体不同,这表现在热力学的稳定性、特别高的粘度和一系列其他性质上。当时对这些区别的解释仅仅是亲液质点对溶剂有很大亲和力。让我们以胶体溶液的粘度为例略作解释。大家知道,亲液胶体溶液的粘度远大于同浓度的疏液胶体溶液。

在不相互作用的球形质点情况下,疏液胶体稀溶液的粘度很好地遵循爱因斯坦(Einstein)所导出的关系式:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\varphi),$$

式中 η 和 η_0 分别为溶液和溶剂的粘度, φ 是分散相物质的体积分数。此公式对不同大小的质点(由普通分子到粗的悬浮体)被精确地验证过。

这个规律突出的特点是粘度与悬浮质点的大小无关,因为在公式中只有总的体积,而不是它们本身的尺寸。

试取0.2%的橡胶溶液为例,它给出的粘度增高不是象爱因斯坦粘度定律得出的0.5%,而是100%。当时还不知道橡胶分子链状结构的研究者们只能由此得出结论说:既然粘度增加一倍,那么(按爱因斯坦粘度定律)分散相为40%,而不是0.2%。所得分散相的实际体积和有效体积的差别,用溶剂分子被分散的橡胶质点所结合,即溶剂化作用(又称溶合作用, сольватация)来解释。这就是经典胶体化学中关于亲液胶体的概念。

在这个例子中,我们第一次遇到等效数值的概念。在今后凡是实际体系的性质偏离理想体系时还会常常遇到这个概念。总有可能提出实际体系按其一定性质和某个理想体系等效的问题。例如,溶液中含有0.2%的橡胶,但粘度增高太快(100%),可以说就粘度论,这个实际溶液等效于40%的没有相互作用的球形质点溶液。对于各种不同的实际体系的其他性质,也能求得各种等效数值,它们获得了实际应用。

但仅仅在不給予这些等效数值以现实的物理意义而只利用它們作形式上的描述时，这种叙述方法才不致导致錯誤。

应当考虑到，把仅仅在理想体系中成立的規律性应用到各种情况的实际体系中（在我們的情况下应用爱因斯坦定律）是完全无根据的。因而由此得到的物理量的等效值（在我們的情况下分散相体积的大小）并不具有一定的物理意义，而只能描述这一个实际体系。很清楚，把等效值当作实际值而作出的任何物理結論都是錯誤的。遺憾的是，直到現在人們还常常不注意这一点。在經典胶体化学里研究亲液胶体时得出这样的錯誤結論更是屢見不鮮。以后我們將遇到一些这样的錯誤。

上面我們看到如何从等效理想溶液粘度的討論产生了几乎40%溶剂化（связывание растворителя）的錯誤概念。为了解释这样多的溶剂化，曾引用过各种理由：对溶剂有特別大的亲和力，液体运动的被固定以及其他等等。很明显，所有这些概念沒有任何现实的涵义。

溶液的热力学性質是表明疏液胶体和亲液胶体之不同的另一类現象。我們討論稀溶液的渗透压作为例子。在遵从范荷夫（van't Hoff）定律的理想溶液情况下，由渗透压的大小可以算出溶液中质点的数目。在浓度更高的区域内质点开始聚集，因而渗透压降低。这样，由于聚集的結果，渗透压随浓度的增加是比应有的要慢些。在疏液胶体溶液中恰是如此。但是在聚合物溶液中观察到相反的情况——溶液粘度增高时渗透压的增长比直綫律快得多。因此，如果繼續利用范荷夫定律来計算质点的数目，那就会发现溶液中质点数目比浓度增长更快*。

* 严格地讲，范荷夫定律是对极稀溶液才正确的近似定律。对于理想溶液有更加复杂的关系：

$$\pi V = -RT \ln(1 - N) \quad (1)$$

式中 π ——渗透压， V ——溶剂的克分子体积分数， T ——绝对温度， N ——溶质的克分子分数。

当 N 很小时（稀溶液），可以忽略三次方和高次项，由方程(1)得到：

$$\pi V = RT \left(N - \frac{N^2}{2} \right). \quad (2)$$

聚合物溶液的这种反常现象，表现为在溶液中聚物质点仿佛会离解。然而在形式上也可能有另一种解释；如果把疏液体系所发展的概念机械地搬到聚合物溶液上，则这种解释更自然些。在这种情况下，可以假设由于溶剂化作用的结果，分散相和自由溶剂质点数目之比起了相当大的变化，也就是说自由（未溶合的）溶剂量的减少等于增加了聚合物的有效克分子分数。经典的胶体化学正是这样解释了浓度增高时聚合物溶液渗透压的反常的急骤增长。

有趣的是，通常由粘度以及渗透压数据按上法确定溶合溶剂的数量时，溶合溶剂的体积有时会超过溶剂的总体积。诸如此类的矛盾使上述关于聚合物溶液的最简单的观点只存在了寥寥几年。同时也应该看到，在许多的情况下它仍然给出聚合物溶液性质反常的最简单的形式解释。

由于以经典胶体化学的方法考虑问题时必须借助溶剂化作用，加之又出现了一些矛盾，三、四十年前溶剂化作用曾是亲液胶体化学的中心问题。这段关于“溶剂化问题”的历史，是无根据地把疏液胶体概念搬到亲液胶体的结果。

这些概念是抹杀亲液胶体和疏液胶体间差别的某种折衷。在对聚合物进一步深刻的研究后，它们应当有所变更。

关于聚合物分子和溶剂结合的反常本性是特别奇怪的假设。其实为什么同样的原子基团在聚合物和在普通的小分子物质中要有不同的性质呢？例如，在浓溶液中聚丙烯酸的电化学性质与丙烯酸没有任何区别（离解常数相同以及其他等等），两种酸中的羧基究竟有何不同？很清楚，这些基团的行为没有也不可能有所差别。

通过溶液压缩性、热效应、介电和电化学性质等对溶剂化作用

对于极稀的溶液得到范荷夫定律：

$$\pi V \approx RTN \text{ 或 } \pi \approx \frac{RT}{M} C \quad (3)$$

式中 M ——溶质分子量， C ——以克/厘米³为单位的浓度。

容易看出，这个修正的引入不仅没有减少，反而增加了实际的和方程(1)或(2)计算出来的质点数目的分歧。

所作的直接研究表明聚合物与小分子物质没有任何本质的区别。聚合物的这些性质与相应的小分子物质一样。因此，从这个观点没有任何理由将聚合物作为一类特别物质分出来。

盖斯 (Гесс) 关于纤维素铜铵溶液的工作 (本世纪二十年代) 中产生的情况也是很有趣的。他发现形成络合物的量遵从质量作用定律，而与纤维素的分子量无关。这时可以以羟基的浓度为准 (纤维素和小分子糖类中都如此)。

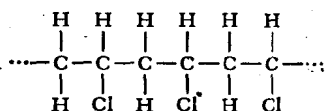
这个结论同当时居于统治地位的关于聚合物溶液非均匀性的概念是如此分歧，以致盖斯曾认为纤维素是小分子，而溶液中没有大质点。

但是盖斯的这个理论和其他事实根本矛盾，因而很快就被放弃了。当时没有从这些工作中得出正确的结论。实际上盖斯证明了纤维素大分子中各个基团的化学性质彼此无关。

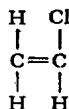
还可以从另一个方面证明，把溶剂化作用视为聚合物溶液性质反常的基本原因是毫无根据的。为此我们讨论聚合物在其氢化单体中的溶液*。

在这样的溶液中，溶剂化现象失去任何意义，因为大小分子之

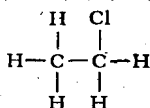
* 聚合物在理论上是由一定物质的分子聚合而成，通常称此物质为单体。例如，聚氯乙烯：



它的单体是氯乙烯：



但是化学性质上更接近聚氯乙烯的是氢化的单体，即氯乙烷：



其他的聚合物也同样如此。

間的相互作用力相同(或至少很接近),这时討論溶剂化作用,就好象討論水对于冰的溶剂化一样沒有意义。

已經証明聚异丁烯的异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)溶液和聚苯乙烯的苯乙烷溶液完全保持聚合物溶液所特有的反常性質。而前面已指出,在这种情况下原則上不可能有溶剂化作用。

从以上所述以及一些其他事实,应当承認聚合物体系中的溶剂化作用与簡單小分子体系无任何特异之处。

聚合物的現代概念認為它們是由长鏈分子組成的物質,由此可以簡單地論述其全部性質,而不必引进特別高的溶合作用。

因此,現在对聚合物溶剂化作用的研究已不再引起特别的兴趣。而由于上述种种,目前更注重的是研究液体分子間普通的相互作用。显然,利用这些新概念就可能在小分子液体中广泛模拟聚合物的許多性質,这是很重要和方便的研究方法。

二、聚合物分子結構的現代概念

在本章的开始,叙述了聚合物的一般定义。从前曾認為溶剂化作用是导致聚合物溶液性質反常的基本原因,当我们闡明了这种概念的錯誤性以后,必須要研究聚合物的分子結構和确定各种性質的反常是到底与結構上的哪些特点有关。

應該看到,在亲液胶体学說(在經典的胶体化学范围内)发展的同时,也完成了大量研究聚合物質点分子結構的工作。它們为高分子物質的現代理論奠定了基础。从这些工作的結果中开始知道聚合物是由大的鏈狀分子組成,而鏈狀分子由許多化学基团(鏈节)形成。全部鏈节可以是同类型的,也可以分属两种或更多类型。鏈狀分子由有規或无規交替排列的鏈节构成,它們能够支化并联結成空間網絡(сетка)*。

聚合物分子結構的哪些特点决定了它們的基本性質? 什么特

* 應該注意到,鏈狀分子規整結構的破坏有各种各样的可能性;甚至在同类型鏈节的情况下,鏈节間的不对称也可能破坏規整結構。在支化的聚合物或共聚体中鏈狀分子結構类型的数目增长实际上是无限制的。

点应当首先来研究呢？

只有把聚合物現時已知的各种性質作深刻的分析以后，才可以回答这个問題。

聚合和縮聚过程，以及同系聚合物及其溶液物理性質的系統研究导致了鏈状分子的概念。关于这一概念目前已积累了大量的証据，并且已为众所皆知，因此不在这里詳細討論了。特別值得提出，取向聚合物X射綫和电子衍射結構分析是鏈状結構最直觀的証明。

試取极度取向的聚合物(纖維状)样品，沿定向軸的性能(縱性能)和垂直定向軸的性能(橫性能)表现出強烈的不同。縱性能接近晶态固体，而橫性能趋向液体的特性。

聚合物的特征在于存在着长鏈分子，而且鏈內和鏈間鍵的性質迥然不同。

特別要強調指出，孤立的鏈状分子是不存在的。实际上，聚合物的分子無論是在純聚合物中或溶液中总处于凝聚相。这样一来，聚合物分子总在和周围的介質发生相互作用，而介質具有聚合物的特性(在純聚合物的情況下)或一般液体的特性(聚合物的稀溶液)。因此要想表征聚合物的特点仅仅知道鏈內化学鍵的类型是不够的，而且还必須了解鏈状分子間相互作用的本質。应当理解到，只有沿着鏈的鍵比鏈間的鍵強得多的情況下，聚合物特征性能才能够表現出来，而鏈間鍵的形成是分子間任何一种相互作用的結果。

以上这些就是聚合物*分子結構的基本特点。因此，現在我們可以断言，聚合物的全部反常性質都是由于相互作用較弱的綫型鏈状分子的存在而引起的。分子支化或联結成网会改变产物的性能，但只要还保留着足够长的鏈状綫段，就不会触及事物的本質。相反地，当分子形成球状或浓密网络时，它的鏈状結構损坏，因而

* 原則上聚合物能够是綫型的和平面的。在后一情況下，平面間鍵的強度应远小于平面內鍵的強度。有趣的是具有层狀結構的某些晶体(石墨、矿物粘土)的性質和聚合物类似。

聚合物的特征也完全丧失。正因如此，首先要研究和了解綫型規整聚合物的性質。

为此我們討論綫型的鏈狀分子，并确定它和小分子之間的基本差別何在。

首先我們就会看到鏈狀分子具有柔韌性。实际上，聚合物分子直径是几个埃，而长度是几千埃，就柔韌性說，它等效于直径是十微米，而长度是几个毫米或几个厘米的纖維。甚至在彈性模数很大时，这种結構的柔韌性也是显然的。

柔韌的鏈狀分子的概念，最先滿意地解释了聚合物各种性質的反常。为了簡便起見曾經粗糙地假設：繞着沿分子鏈方向的鏈可以有完全自由的旋轉(价角保持恆定)。下面我們較詳細地研究這個問題。

为此，我們設想鏈狀分子能够完全自由地內旋轉。鏈狀分子各部分旋轉时，同主价鏈相联的諸原子基团的相对位置发生变化。同时它們的相互作用力也有所改变。一般地說，相邻的每一对原子基团間的交互作用可以借助于它們的相对位能与旋轉角的关系来描述。假設旋轉是自由的，任何的轉动只导致分子形状的改变，也就是分子由一种构象轉变为另一种构象时*，位能自然应保持不变。

采用上述內旋轉完全自由的假設，就使原子基团的任何位置都是几率相等的(当然价角保持一定)。这意味着任何維持价角恆定的鏈狀分子的构象都是几率相同并在能量上等价的。

很容易想象出，如果用鏈两端点間的距离来表征分子的构象，則对同一数值将有許多不同的构象。显然，这个数值愈大，相应的构象数目愈少。确实，鏈端点的距离最大时，只有一种构象(鏈完全伸直，更精确一点說曲折地伸直)。鏈端点距离較小，对应于弯曲鏈的許多不同的构象。由此可知，鏈狀分子两端点的距离愈小，

* 同一个柔韌鏈狀分子的各种不同的形状称为高分子的构象。在研究聚合物力学和溶液性质的初期工作中，曾用过“构型 (конфигурация)”这一术语，它在以后被“构象 (конформация)”一詞代替，这与化学中通用的名詞一致。

熵就愈大。

这样,鏈状分子不同的端点距离的区别仅仅在于熵值,而不是能量。因此,如果要寻求理想聚合物分子和理想气体性质的相似之处*,就可以看到聚合物的弹性等效于理想气体的压力,因为二者的原因都是在气体压缩(膨胀)或鏈状分子拉长(缩短)时熵的变化。

上面研究的具有完全自由内旋转的鏈状分子实际上是遇不到的。这种鏈状分子是不存在的,因为在聚合物或任何其他分子中,

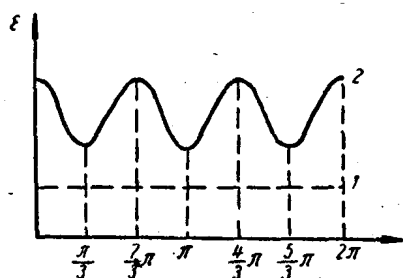


图1. 氯乙烷中甲基和氯甲基相互作用能 ε 与旋转角 φ 的关系 (C—C 键为旋转轴, 角 φ 由氯原子和甲基中三个氢原子之一最近之处算起)

曲线1相当于自由旋转的情况。

曲线2是有相互作用时旋转的情况。

各原子基团的相互作用能取决于彼此间的排列,在发生相对转动时它不可能没有变化。例如,在氯乙烷中,当甲基相对于 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基旋转时,它们的相互作用能是不断变化的。相互作用能和旋转角的关系可以绘成图1中的曲线2 (曲线1表示自由旋转)。

氯乙烷中当一个基团相对另一基团旋转 360° 时,相

互作用能有三个最小值和三个最大值。对于比较复杂的分子,最小值和最大值的数目增多,而它们的相对值更为不同。这里不详细地研究这个问题了,因为对我们最重要的仅仅是一个结论:鏈状分子中原子基团不同的位置既不等价,几率也不一样。在由一种构象转变成另一种构象时,各个基团的相互作用能也要改变。但如果同时发生几个彼此补偿的内旋转,聚合物分子的内能还能保持恒定。

在由一种构象转变到另一种构象时,鏈状分子内能的改变虽

* 链端点的距离相当气体的体积,而使鏈状分子变形的力类似气体的压力。