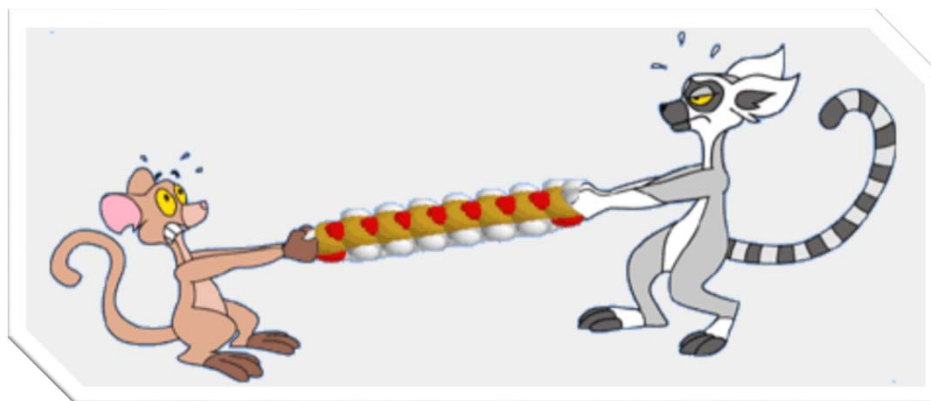
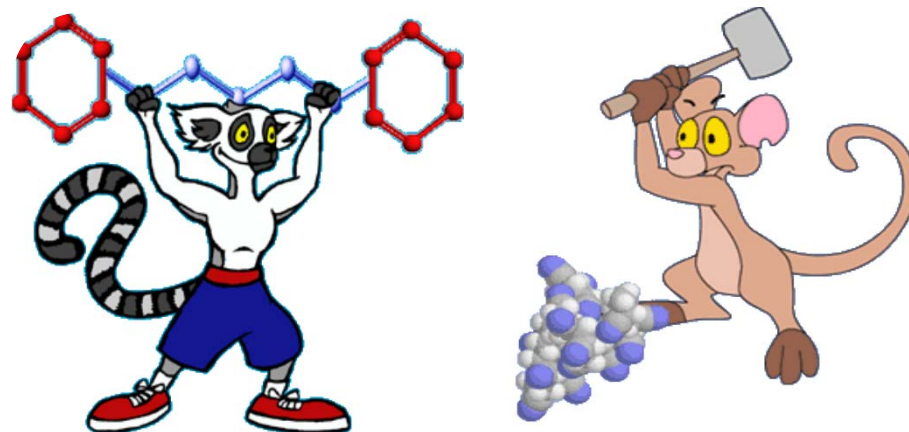




第23讲

聚合物的高弹性 (二)



科普网址: http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/site_map.htm

2. 橡胶弹性的统计理论

热力学分析结果：理想弹性体的弹性是熵弹性，
形变时回缩力仅仅由体系内部熵的变化引起
可用统计方法计算体系熵的变化，进而推导出宏
观的应力-应变曲线

孤立柔性链的熵

孤立的柔性高分子链可按等效自由结合链来处理：

含有 n 个长度为 l 的链段自由结合链

如果把它的一端固定在直角坐标的原点，另一端落在距原点距离为 R 的点 (x, y, z) 处的几率为

$$P(n, \mathbf{R}) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 \mathbf{R}^2}$$
$$\beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$$

Boltzmann 定律

$$S(n, \mathbf{R}) = k \ln \Omega(n, \mathbf{R})$$

$$P(n, \mathbf{R}) = \frac{\Omega(n, \mathbf{R})}{\int \Omega(n, \mathbf{R}) d\mathbf{R}}$$

$$\begin{aligned} S(n, \mathbf{R}) &= k \ln P(n, \mathbf{R}) + k \ln \left[\int \Omega(n, \mathbf{R}) d\mathbf{R} \right] \\ &= -\frac{3k}{2} \frac{\mathbf{R}^2}{2nl^2} + \frac{3k}{2} \ln \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right) + k \ln \left[\int \Omega(n, \mathbf{R}) d\mathbf{R} \right] \end{aligned}$$

$$S(n, 0)$$

孤立柔性链的熵

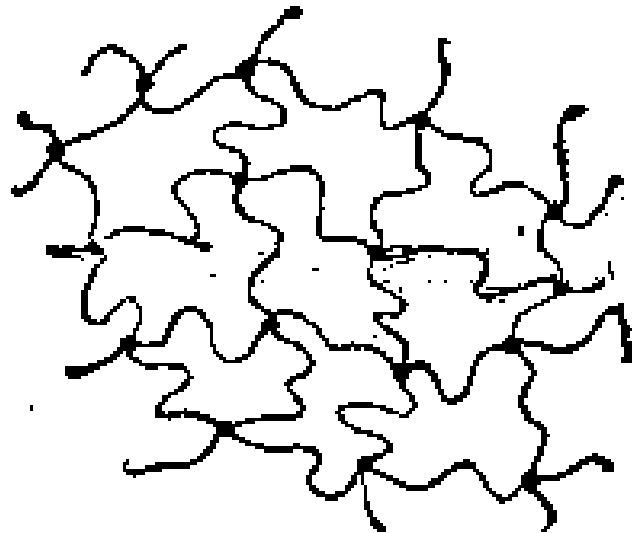
$$S(n, \mathbf{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\mathbf{R}^2}{nl^2} + S(n, 0)$$

高分子链末端从 \mathbf{R}_0 拉伸到 \mathbf{R} 引起的熵变：

$$S(n, \mathbf{R}) - S(n, \mathbf{R}_0) = -\frac{3}{2}k \frac{\mathbf{R}^2 - \mathbf{R}_0^2}{nl^2}$$

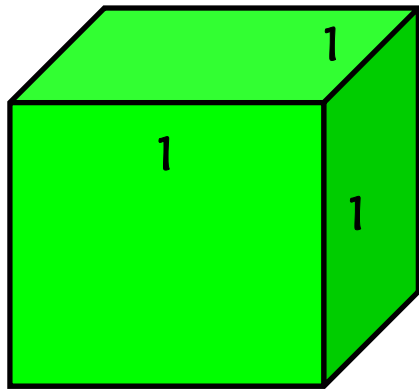
假设（相似网络）

- ◆ 每个交联点由四个链组成，交联点是无规分布的
- ◆ 两交联点之间的链—网链是高斯链，其末端距符合高斯分布。
- ◆ 交联网的熵是各个网络链的熵的总和
- ◆ 交联网中的交联点在形变前后都是固定在其平均位置上的，形变时，符合“仿射”变形的假定

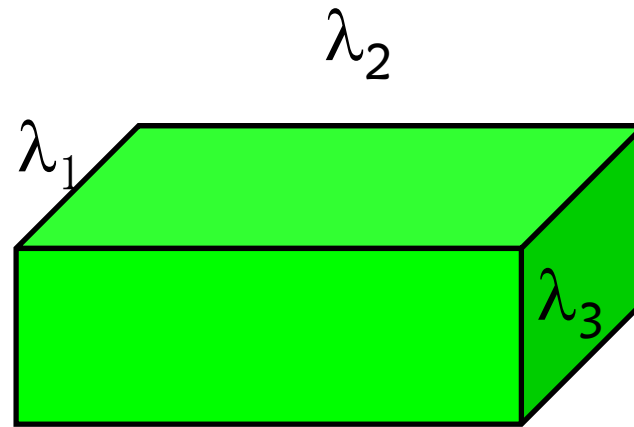


“仿射”变形

如果橡胶试样形变前在 x , y , z 方向上每边长为1, 1, 1, 形变后的长度为 λ_1 , λ_2 , λ_3



形变前

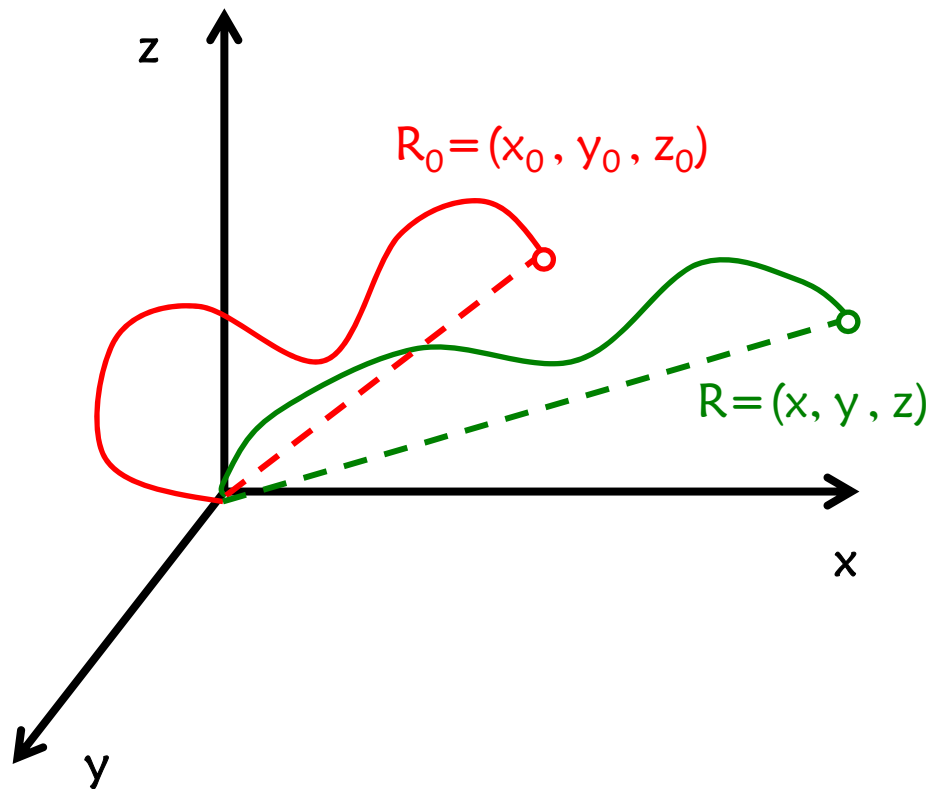


形变后

如果交联网中第1个网链的一端固定在坐标原点

另一端：

形变前在点 (x_0, y_0, z_0) 处；形变后应在 (x, y, z) 处



$$x = \lambda_1 x_0$$

$$y = \lambda_2 y_0$$

$$z = \lambda_3 z_0$$

$$S(N, \mathbf{R}) - S(N, \mathbf{R}_0) = -\frac{3}{2}k \frac{(\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2}{nl^2}$$

整个网络的熵变是所有 N 个网链的熵变之和

$$\Delta S = -\frac{3k}{2nl^2} \left((\lambda_1^2 - 1) \sum_{i=1}^N x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1) \sum_{i=1}^N y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1) \sum_{i=1}^N z_0^2 \right)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_0^2 \quad \text{各向同性}$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_0^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_0^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_0^2 = \langle \mathbf{R}_0^2 \rangle \quad \langle \mathbf{R}_0^2 \rangle = nl^2$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_0^2 = \frac{nl^2}{3}$$

网络形变引起的熵变

$$\Delta S = -\frac{Nk}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

状态方程

形变过程中，交联网的内能不变

$$\Delta U = 0$$

则Helmholtz自由能的变化为

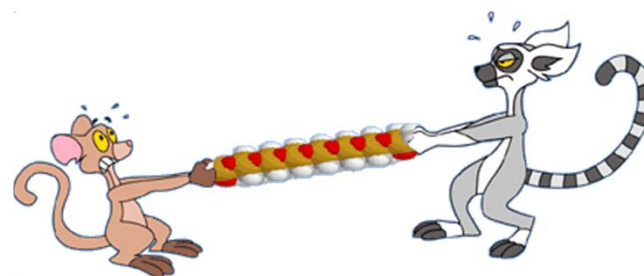
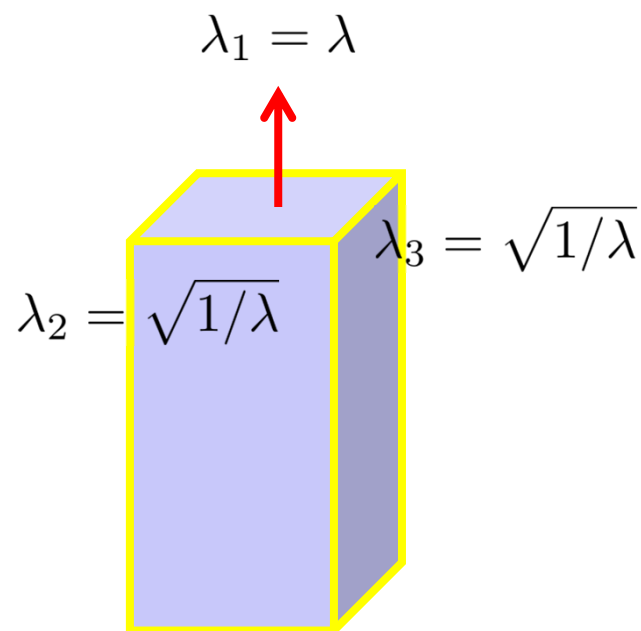
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \frac{NkT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

Ex 1. 单轴拉伸

在Z方向上拉伸: $\lambda_1 = \lambda$
 $\lambda_2 = \lambda_3$

体积不变: $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$

得出 $\lambda_2 = \lambda_3 = \sqrt{1/\lambda}$



$$\Delta F = \frac{1}{2}NkT \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

Helmholtz自由能的定义：在恒温可逆过程中，体系Helmholtz自由能的减少等于体系对外所做的功

$$-\Delta F = \Delta W$$



交联网变形时体积不变，则：

$$\Delta W = \cancel{P\Delta V} - f\Delta l$$

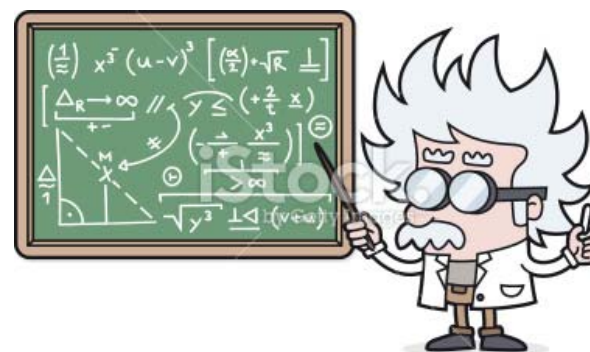
$$= 0$$

作用力的计算

$$\lambda = \frac{l}{l_0}$$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial \lambda} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial l} \right)_{V,T}$$

$$f = \frac{NkT}{l_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$



应力-应变关系

试样的起始截面积： A_0 ；体积： $V_0 = A_0 l_0$

单位体积内的网链数(网链密度)： $N_0 = N/V_0$

则拉伸应力为

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = N_0 kT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

交联橡胶的状态方程:描述了交联橡胶的应力-应变关系

虎克定律

一般的固体物质

$$\sigma = E\epsilon = E \frac{l - l_0}{l_0} = E (\lambda - 1)$$

说明：

交联橡胶状态方程所描述的应力-应变关系不符合
虎克定律

小形变时的应力

$$\lambda = 1 + \epsilon$$

$$\lambda^{-2} = (1 + \epsilon)^{-2} = 1 - 2\epsilon + 3\epsilon^2 - 4\epsilon^3 + \dots$$

当 ϵ 很小时 $\lambda^{-2} = 1 - 2\epsilon$

$$\sigma = N_0 k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \Rightarrow \sigma = 3N_0 k T \epsilon$$
$$\Rightarrow \sigma = 3N_0 k T (\lambda - 1)$$

当形变很小时:

交联橡胶的应力应变关系符合虎克定律

小形变时的模量

根据定义

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = 3N_0kT$$

说明：交联橡胶的弹性模量随温度的升高和网链密度的增加而增大的实验事实



一般固体
弹性模量
与温度的
关系

高弹态聚合物在变形时，
体积几乎不变， $\nu=0.5$

$$E = 2G(1 + \nu) = 3G$$

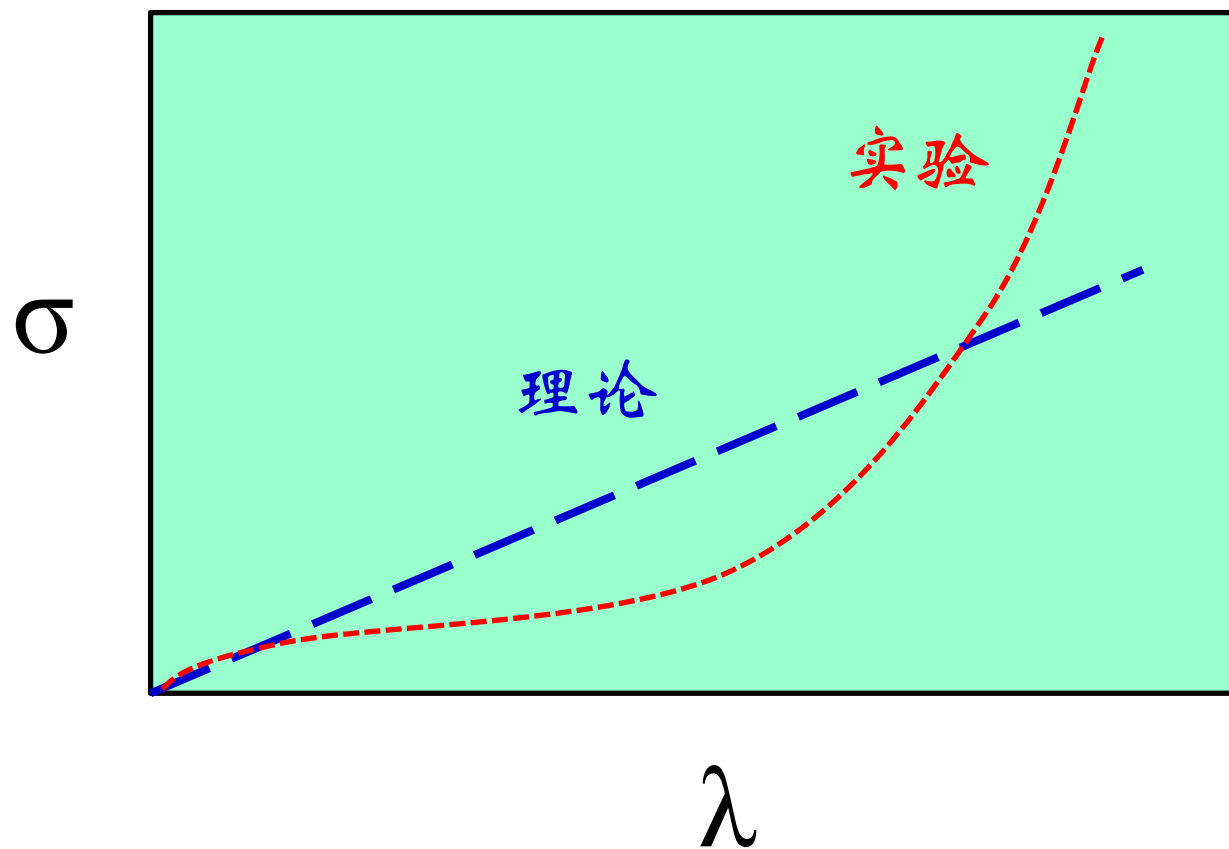
橡胶的状态方程

$$\left. \begin{array}{l} E = 3N_0kT \\ E = 3G \end{array} \right\} G = N_0kT$$

→ 橡胶的状态方程：

$$\sigma = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) = \frac{E}{3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

理论与实验的偏差



橡胶网络的结构与缺陷

橡胶网络是大分子链通过化学交联形成的三维网状结构

一个理想网络的所有网络链端都接在交联点上，且每一个交联点上连有四个网络链

这种网络链对橡胶的弹性是作出贡献的，称之为有效链

橡胶网络的结构与缺陷

理想网络：单位体积内的网络链数目 N_0

$$N_0 = \frac{\rho N_A}{M_c}$$

ρ ：聚合物的密度

M_c ：交联点之间的网络链的分子量

N_A ：阿佛加德罗常数

橡胶网络的结构与缺陷

实际的网络并不是理想的，存在着各种缺陷

(A) 分子链之间的物理缠结限制了链的可能构象数，起着类似化学交联的作用，这种缺陷将增加橡胶的模量

(B) 分子内交联，形成闭圈，它对网络的弹性没有贡献



橡胶网络的结构与缺陷

(C) 自由链段：网络链只有一端与网络链连接起来，对网络的弹性无贡献，因此单位体积内的网链数 N 必须修正

每个线型分子链交联后都有两个末端形成自由链，因此单位体积内的网络链数为

$$N_0 = N_A \left(\frac{\rho}{M_c} - \frac{2\rho}{M_n} \right)$$

M_n ：交联前橡胶的数均分子量

Ex 2. 各向同性拉伸：橡胶的溶胀平衡方程

(1) 平衡溶胀度（溶胀比） Q

交联高聚物在溶胀平衡时的体积与溶胀前的体积之比

$$Q = \frac{1}{\phi_2} \quad \leftarrow \text{溶胀网络内聚合物的体积分数}$$

橡胶的溶胀平衡方程

(2) 平衡溶胀方程

溶胀过程中自由能的变化应由两部分组成

- 聚合物与溶剂的混合自由能 (ΔG_m)
- 网络的弹性自由能 (ΔG_{el})

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_{el}$$



橡胶的溶胀平衡方程

根据Flory-Huggins理论

$$\Delta F_m = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2)$$

从橡胶的弹性理论出发

$$\Delta F_{el} = \frac{NkT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

橡胶的溶胀平衡方程

λ : 溶胀后与溶胀前交联高聚物各边长之比

一般高聚物: 各向同性

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda = Q^{\frac{1}{3}} = \phi_2^{-\frac{2}{3}}$$

$$\Delta F_{el} = \frac{NkT}{2} (3\lambda^2 - 3) = \frac{3NkT}{2} \left(\phi_2^{-\frac{2}{3}} - 1 \right)$$

当达到溶胀平衡时：溶胀网络内部溶剂的化学
位与溶胀网络外部纯溶剂的化学位相等，即 $\Delta\mu_1 = 0$

$$\Delta\mu_1 = \frac{\partial\Delta F}{\partial n_1} = \frac{\partial\Delta F_m}{\partial n_1} + \frac{\partial\Delta F_{el}}{\partial\phi_2} \frac{\partial\phi_2}{\partial n_1}$$

$$\Rightarrow \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 + \frac{\rho\phi_1\phi_2^{\frac{1}{3}}}{M_c} = 0$$

橡胶的溶胀平衡方程

溶胀度

交联度不高的聚合物：

M_c 很大，在良溶剂中 Q 很大，因此 ϕ_2 很小

将 $\ln(1 - \phi_2)$ 展开，并略去高次项

$$Q^{\frac{5}{3}} = \frac{M_c}{\rho\phi_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

实验

溶胀度 Q : 比重实验测得

如果知道了溶剂的摩尔体积和聚合物/溶剂相互作用参数,

测定了 Q 值就可以求得网络交联点之间的分子量 M_c 值

或者是从溶胀度 Q 的测定就可以估计 χ_1 值

课堂讨论



1. 写出交联橡胶的状态方程？说明其物理意义。
2. 理想交联橡胶的泊松比是多少？其杨氏模量、剪切模量之间是什么关系？
3. 实际的交联网络存在哪些缺陷？
4. 什么是平衡溶胀度？
5. 写出交联橡胶的平衡溶胀方程？说明其应用。