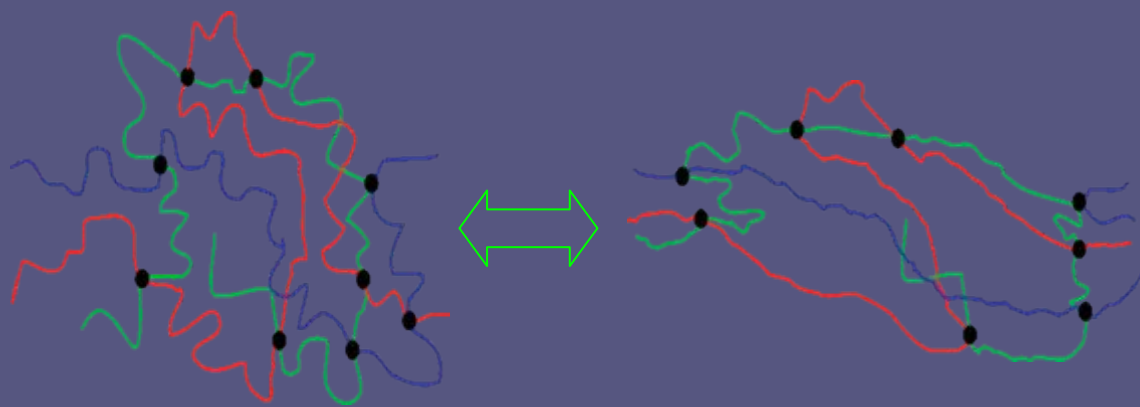




中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

高聚物的高弹性

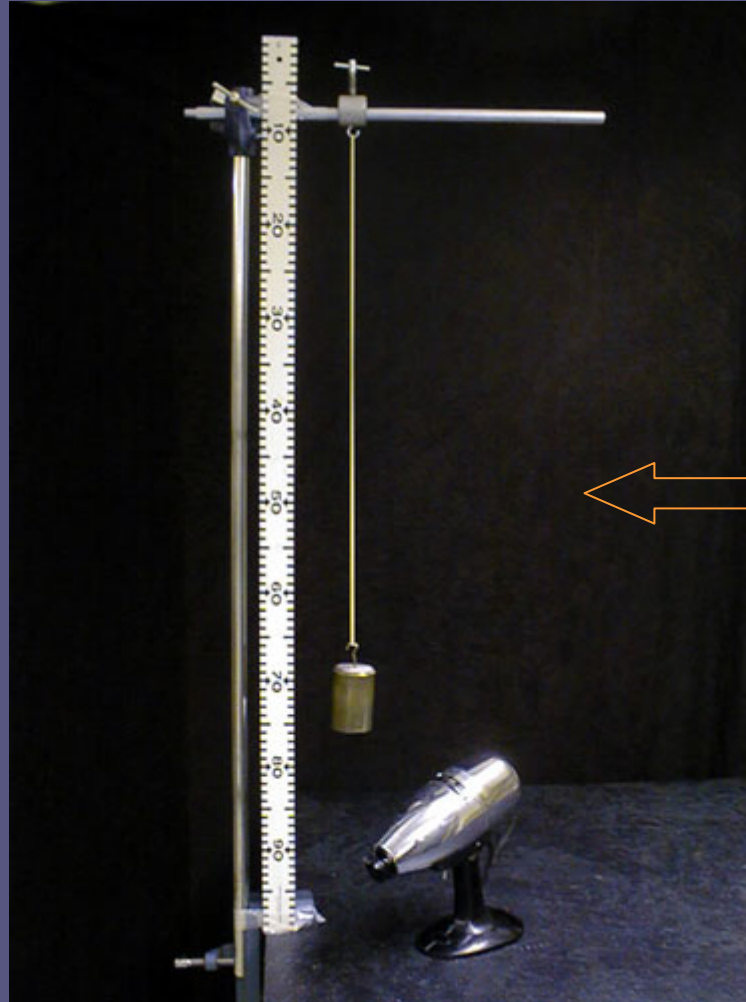


主讲:朱平平



A tapped rubber tree producing latex. These are really common in the south of Thailand and are spreading into other parts of the country because they can be quite profitable.

A rubber band will get longer or shorter when heated?



熵弹性

It shrinks because of the nature of polymer.

高分子链的柔性



高聚物的高弹性

- 橡胶在室温就呈现高弹性
- 在室温是塑料的高聚物在温度高于玻璃化温度时出现类似橡胶的高弹性
- 一种高聚物，是塑料还是橡胶，常常可以由温度来决定
- 高聚物的高弹性主要是起因于它的构象熵的改变——熵弹性

高弹性

- 高弹态—高聚物在其玻璃化温度以上具有的独特
的力学状态
- 高弹性—高聚物在高弹态呈现的力学性能
- 高弹性：
高聚物优异性能之一
高聚物区别于其他材料的一个突出特性
有着重要的使用价值

•

高弹性是极其特殊的

•与固体的相似之处:

有稳定的尺寸，在小形变时，其弹性响应符合虎克定律，像个固体；

•与液体的相似之处:

热膨胀系数和等温压缩系数与液体有相同的数量级，表明在高弹态时高分子间相互作用与液体有相同的数量级；

•与气体的相似之处:

在高弹态时，导致形变的应力随温度增加而增加，与气体的压强随温度升高而增加有相似性。

高弹性的特点

- **可逆弹性形变大**，最高可达1000%，即拉长10倍之多；而一般金属材料的弹性形变不超过1%。
- **高弹模量小**，约为 10^5 牛顿/米²；而一般金属的弹性模量可达 10^{10-11} 牛顿/米²。
- 高弹模量随温度升高而**正比地增加**；相反，金属材料的弹性模量随温度增加而减小。
- 在快速拉伸时，高弹材料的**温度升高**；而金属材料则相反。

平衡态高弹形变的热力学分析

• 橡皮试样 $l \rightarrow l + dl$

• 热力学第一定律 $dU = dQ - dW$

$$dW = PdV - fdl$$

• 热力学第二定律 $dQ = TdS$

$$dU = TdS - PdV + fdl$$

• 橡胶在拉伸过程中体积几乎不变 $dV \approx 0$

$$dU = TdS + fdl$$

$$dU = TdS + fdl$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

外力作用在橡胶上，一方面引起橡胶内能的改变，另一方面引起熵的改变。

或者说，橡胶的张力是由于变形时内能和熵发生变化引起的。

Gibbs 自由能：

$$F = H - TS = U + PV - TS$$

$$dF = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

将 $dU = TdS - PdV + fdl$ 代入上式：

$$dF = fdl + VdP - SdT$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{l,P} \quad f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,P}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{l,P}\right]_{T,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_{T,P}\right]_{l,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$$

在橡胶试样的长度和体积维持不变的情况下，张力随温度的变化。可以直接从实验中测得。

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$$

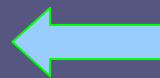
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V}$$

以 f 对 T 作图，为一直线

截距 ($T = 0K$) : $\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} \approx 0$

$$f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V} \quad f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

橡胶在拉伸时，内能几乎不变，主要是熵的变化。



本质：熵弹性

the end-to-end distance of the chain segment

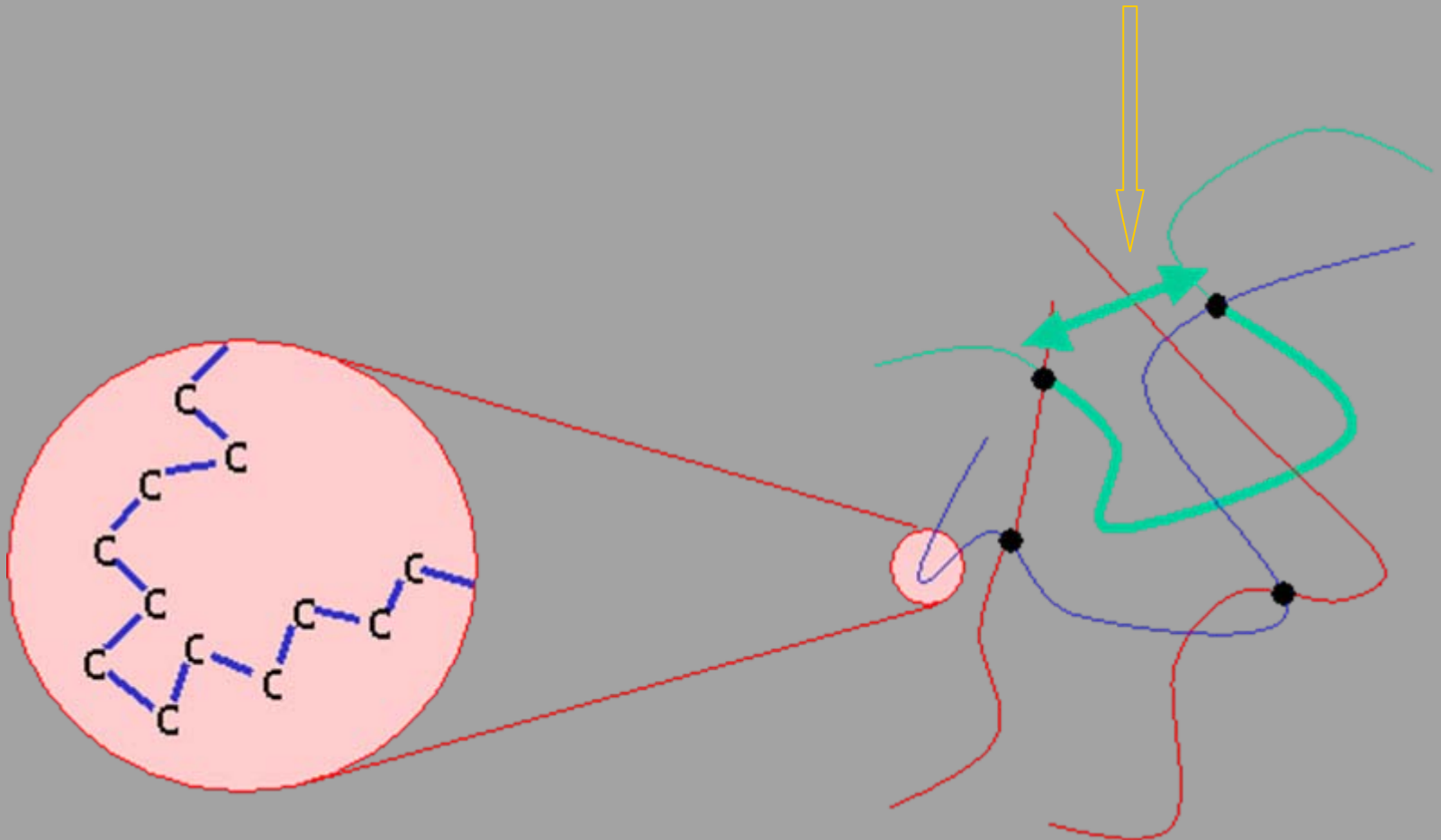
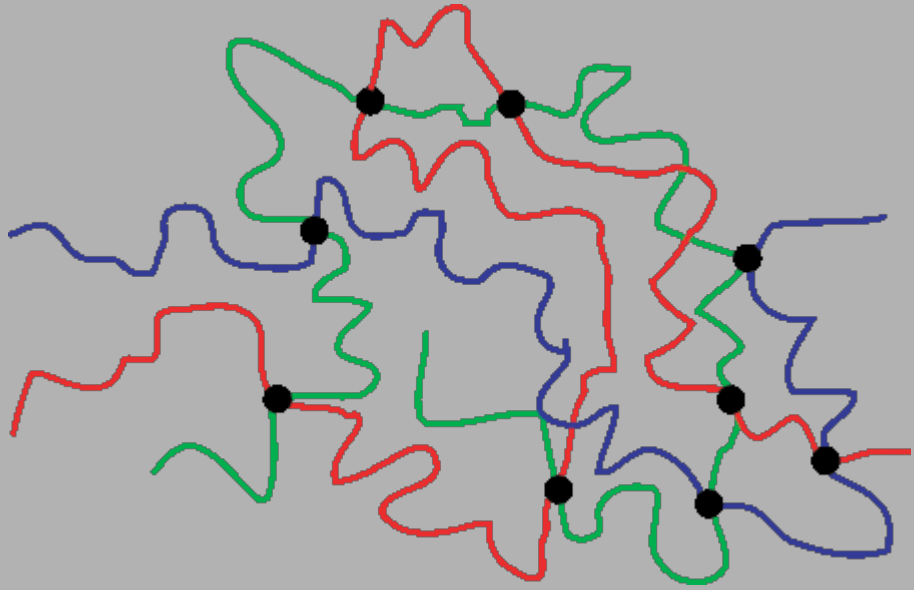
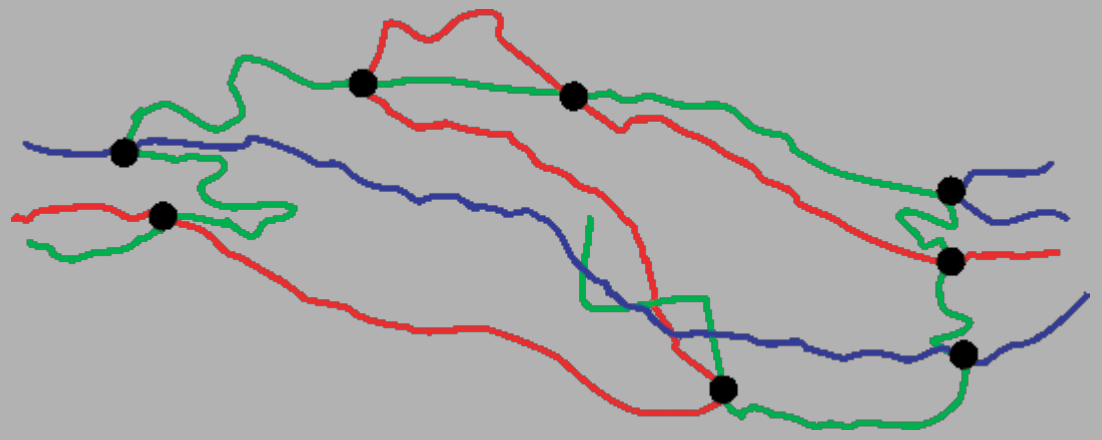
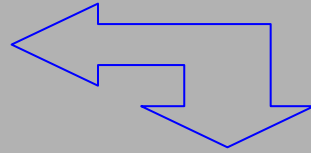


Diagram of polymer coiling



Unloaded coiled chains



Loaded in tension

熵弹性（高弹性）：主要是高分子链构象熵的改变

蜷曲的高分子链



拉伸力

伸直链



除去外力

蜷曲的高分子链

统计理论

热力学分析



熵在高聚物中扮演非常重要的角色（熵弹性）

蜷曲的高分子链



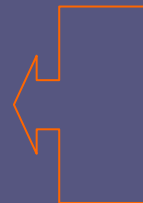
$$\Delta S < 0$$

伸直链



$$\Delta S > 0$$

蜷曲的高分子链



高弹形变是可回复的

完全伸直链: $h_{\text{伸直链}} \propto N$

无规弯曲链 (高斯链) : $h_{\text{高斯链}} \propto N^{1/2}$

$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{高斯链}} \propto N^{1/2}$$

例如: $N=10^4$

PE: $M=2.8 \times 10^5$

$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{高斯链}} \propto 100$$

柔性高分子链在外力作用下, 通过逐渐增多反式构象含量而产生很大的形变, 虽然很难被完全拉直, 但不难想象要产生几倍伸长比的形变是容易实现的。

构象改变引起的内能改变很小, 因此不需要很大的外力。

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad fdl = -TdS = -dQ$$

$$\text{拉伸时: } dl > 0 \quad dQ < 0$$

$$\text{压缩时: } dl < 0 \quad dQ < 0$$

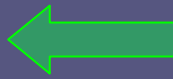
放热

如果把橡胶的薄片拉长，把它贴在嘴唇或面颊上，就会感觉到薄片会发热。

另外，由于拉伸可能诱导结晶，也会放热。



在橡胶下悬一砝码，升温时会发生什么现象？



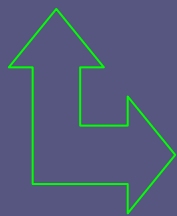
温度升高，弹簧要回缩。

温度升高时，分子链内各部分运动加剧，回缩力就要增大，所以高弹模量随温度升高而增加。

在应力不变的情况下，应变要减小，所以弹簧要回缩。

平衡态高弹形变的统计理论

橡胶的宏观变形引起的回缩力



高分子链相应的构象变化

高聚物试样的回缩力

= 试样中所有分子链回缩力的加和

假定（交联网）：

1. 在形变前或形变后，每个交联点都固定在其平衡位置上；
2. 两交联点之间的链是高斯链；
3. 产生形变时，微观交联网与整个橡皮试样的形变有相同的比率，即符合“仿射形变”假定。

高分子链：含有 n_e 个长度为 l_e 的链段组成的自由结合链

高分子链的一端固定在坐标系的原点，另一端落在点 (x, y, z) 处的小体积元 $dx dy dz$ 内的几率：

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)} dx dy dz$$

其中
$$\beta^2 = \frac{3}{2n_e l_e^2}$$

链构象数与几率密度 $W(x, y, z)$ 成正比

Boltzmann定律： $S = k \ln \Omega$ Ω ：微观状态数（构象数）

$$S = C - k\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)$$

第*i*个网链形变前构象熵:

$$S_i = C - k\beta^2(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$$

形变后构象熵:

$$S_i' = C - k\beta^2(\lambda_1^2 x_i^2 + \lambda_2^2 y_i^2 + \lambda_3^2 z_i^2)$$

形变时第*i*网链的熵变:

$$\Delta S_i = S_i' - S_i = -k\beta^2 \left[(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2 \right]$$

形变时交联网总熵变:

$$\Delta S = -k\beta^2 \sum_{i=1}^N \left[(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2 \right]$$

因为每个网链的末端距都不相等，取它们的平均值：

$$\Delta S = -kN\beta^2 \sum_{i=1}^N \left[(\lambda_1^2 - 1) \overline{x^2} + (\lambda_2^2 - 1) \overline{y^2} + (\lambda_3^2 - 1) \overline{z^2} \right]$$

交联网是各向同性的： $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{\overline{h_0^2}}{3}$

$$\Delta S = -\frac{1}{3} \overline{h_0^2} kN\beta^2 \left[(\lambda_1^2 - 1) + (\lambda_2^2 - 1) + (\lambda_3^2 - 1) \right]$$

其中： $\beta^2 = \frac{3}{2n_e l_e^2} = \frac{3}{2h_0^2}$

$$\Delta S = -\frac{1}{2} Nk (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

形变过程中，交联网的内能几乎不变：

$$\Delta U \approx 0$$

Helmholtz自由能的变化：

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

外力对体系所作的功作为体系的能量被储存起来：

$$dA = fdl$$

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial l} \right)_{T,V} = \frac{NkT}{l_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

对于单轴拉伸，假定在 \mathbf{x} 方向拉伸：

$$\lambda_1 = \lambda \quad \lambda_2 = \lambda_3 = (1/\lambda)^{1/2}$$

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

恒温过程中，体系Helmholtz自由能的减少等于对外所作的功。 $-\Delta A = \Delta W$

外力对体系所作的功等于体系功函数的增加 $-\Delta W = \Delta A$

外力对体系所作的功作为体系的能量被储存起来，因此又称 ΔA 为**储能函数**。

$$dA = fdl$$

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial l} \right)_{T,V} = \frac{NkT}{l_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = \frac{NkT}{A_0 l_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

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

N_0 : 单位体积内的网链数

虎克定律:

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

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

不符合虎克定律

$$\lambda = 1 + \varepsilon$$

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

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

$$\sigma = 3N_0kT\varepsilon = 3N_0kT(\lambda - 1)$$

当形变很小时，交联橡胶的应力—应变关系符合虎克定律。

高弹态高聚物在变形时，体积几乎不变，泊松比：

$$\nu = 0.5$$

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

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

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

在橡胶弹性理论的研究中，有时将 $\frac{1}{3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$ 定义为拉伸应变。

交联橡胶的剪切模量： $G = N_0 kT$

交联橡胶的拉伸模量： $E = 3N_0 kT$

橡胶的模量随温度的升高和网链密度的增加而增大

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

橡胶的应力—应变关系与高聚物的化学结构无关

理想高弹体： $f_U = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} = 0$

$$f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} = f_S$$

对实际体系，外力要克服分子间相互作用力而做功

$$f_U \neq 0$$

$$f = f_S + f_U$$

参考文献

1. 何平笙. 高聚物的力学性能. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.
2. 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴. 高聚物的结构与性能. 第二版, 北京: 科学出版社, 1995.
3. 钱人元. 无规与有序—高分子凝聚态的基本物理问题研究. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000.
4. 何平笙, 杨海洋, 朱平平. 橡胶高弹性大形变的唯象理论. 化学通报, 2005, 印刷中
5. 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 等. 高分子物理. 修订版, 上海: 复旦大学出版社, 1990.