橡胶弹性的统计理论

2022年5月15日 星期日　　上午1:24

§ 高分子网络的结构参数

△ 考虑 N条线形聚合物发生硫化型交联，全部结合成一个网络。交联点的单元总在链中，不在链端。

△ 设 ρ 是交联点单元占总重复单元 N_0 的数量分数，ρ_t 是交联后链末端单元的数量分数，则交联前总链数 N 满足

$$N=\frac{1}{2}N_0\rho_t$$

交联单元数

$$\nu=N_0\rho$$

△ 设重复单元分子量为 M_0，未交联前聚合物分子量是 M 则有

$$N=\frac{N_0M_0}{M}=\frac{V}{\bar{v}M}$$

其中 V 体系的体积，$\bar{v}$ 是聚合物单位质量的体积(可由密度得出)。此外还有

$$\nu=\frac{N_0M_0}{M_c}=\frac{V}{\bar{v}M_c}$$

其中 M_c 是交联点间分子量

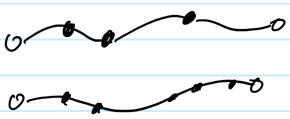
△ "理想网络"无孤立链端(定义)，等效于交联前 $M\to\infty$
此时所有网链均为有效网链，有效网链数就是 ν。

△ "真实网络"含孤立链端。考虑：

交联前有 N条链，交联后共有 ν个交联单元，总网链数

$N=1$　　$\nu=5$　　6

$N=2$　　$\nu=8$　　10



⋮

$\nu+N$

(注意：这里还未考虑不同链的交联单元如何结合而构成网络，即官能度 f 未定。)

再考虑到交联前每根链都在交联后引入2个孤立链端，故总有效网链数就是 $\nu+N-2N=\nu-N$，有效网链占总网链分数

$$S_a=\frac{\nu-N}{\nu+N}=1-\frac{2M_c}{M+M_c}$$

(代入了之前 N 和 ν 关于 M 和 M_c 的表达式)

当 $M\gg M_c$ 时

$$S_a \approx 1-\frac{2M_c}{M}$$ （对于橡胶而言 M 常比 M_c 大两个数量级）

△ 设交联点官能度是 f ($f>2$)，则每个交联点由 $f/2$ 个交联单元结合而成，故交联点个数等于 $2\nu/f$。记有效网链数为 ν_e，则同理有效交联点个数等于 $2\nu_e/f$。由上面推导的 S_a 此处的有效网链数

$$\nu_e=\nu\left(1-\frac{2M_c}{M}\right)$$ （在用了 $M\gg M_c$ 的近似）

故有效交联点个数等于 $2\nu_e/f=2\nu/f-4N/f$。

△ 经常默认 $f=4$，此时（有效）交联点个数等于 $\frac{1}{2}\nu$（或 $\frac{1}{2}\nu_e$）
$\nu_e=\frac{1}{2}\nu-N$

△ 以上考虑仍忽略了：1) 缠结；2) 回环链

§ 橡胶弹性的统计理论

△ 一个聚合物网络的构象熵由两项，一项来自固定交联点构型下，所有网链的构象熵；另一项则是交联点的构象熵.

△ 假定交联点固定取某构型，任意两交联点间的位移向量规定了该两点间的网链的末端距。总体而言，一个固定的交联点构型规定了一个分布末端距取 $\vec{R_i}$ 的网链数密度 $W(\vec{R_i})$，使得取末端距在 $\vec{R_i}\sim\vec{R_i}+d\vec{R_i}$ 范围的网链条数为

$$\nu\, W(\vec{R_i})\, d\vec{R_i}$$

△ 为方便我们选取直角坐标系 $\{\hat{e}_x,\hat{e}_y,\hat{e}_z\}$，$\vec{R_i}=X_i\,\hat{e}_x+Y_i\,\hat{e}_y+Z_i\,\hat{e}_z$，而且网络的形变可由 x,y,z 方向的主拉伸 $\alpha_x,\alpha_y,\alpha_z$ 描述。这不影响结论的物质客观性.

△ 再假设，交联反应足够随机，交联点数量足够少，形变足够小，使得交联链都是高斯链。
Note:
1) 高斯链的特点是，链的任一截也是高斯链，有自相似性，
2) 形变足够小（线性区）对应高斯链，可参考 J. Frenkel (1940) Rubber Chem. Technol. 13:264 的 argument.

这使得 $W(\vec{R_i})$ 是高斯链形式 $\Phi(\vec{R_i})=\left(\frac{3}{2\pi nb^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{3\|\vec{R_i}\|^2}{2nb^2}\right)$

△ 假设宏观形变的发生（在给定坐标系下 $\underline{\underline{F}}=\begin{pmatrix}\alpha_x&&\\&\alpha_y&\\&&\alpha_z\end{pmatrix}$）是仿射的，即每个末端距向量也相应发生相同的形变，则原末端距为 $\vec{R_i}$ 的链形变后末端距均为

$$\vec{r_i}=\begin{pmatrix}\alpha_x&&\\&\alpha_y&\\&&\alpha_z\end{pmatrix}\vec{R_i}$$

或 $x_i=\alpha_x X_i$，$y_i=\alpha_y Y_i$，$z_i=\alpha_z Z_i$

则形变后末端距取 $\vec{r_i}$ 的条数就是

$$\nu_i(\vec{r_i})=\nu\ W\left(\begin{pmatrix}\alpha_x&&\\&\alpha_y&\\&&\alpha_z\end{pmatrix}^{-1}\vec{r_i}\right)\begin{pmatrix}\alpha_x&&\\&\alpha_y&\\&&\alpha_z\end{pmatrix}^{-1}d\vec{r_i}$$

$$\nu_i(x_i,y_i,z_i)=\nu\ W\left(x_i/\alpha_x,\ y_i/\alpha_y,\ z_i/\alpha_z\right)dx/\alpha_x\ dy/\alpha_y\ dz/\alpha_z$$

$$\nu_i(x_i, y_i, z_i) = \nu \; W\left(x_i/\alpha_x ,\ y_i/\alpha_y ,\ z_i/\alpha_z\right) dx/\alpha_x \; dy/\alpha_y \; dz/\alpha_z$$

△ 现在我们开始数数 Ω。

将 ν 条链，摆出满足末端距分布 ν_i 的构型，可以有多少种摆法？

由高斯链假设，一条网链满足 $\vec{r}_i$ 末端距的构型数（概率）就是 $\Phi(\vec{r}_i)$ 高斯形式。简记 $\omega_i = \Phi(\vec{r}_i)$，又知这样的链有 ν_i 条。故依次把 ν 条链摆好成某构象的方法，（等效于 ν 条链依次"亮相"并恰好满足某符合要求构象的概率）是：

$$\prod_i \omega_i^{\nu_i}$$

但我们不在乎"依次"亮相的次序不同，只在乎结果不同，故上式要乘以 ν 条链按 $\nu_1, \nu_2, \cdots \nu_i, \cdots$ 排序的个数，即

$$\Omega_1 = \prod_i \omega_i^{\nu_i} \times \underbrace{\frac{\nu!}{\prod_i \nu_i!}}$$

↳ 从 ν 条中，先取 ν_1 条排序，再取 ν_2 条排序，⋯ 的排法数.

因此，固定一交联点构型，网链的构象熵 $S_1 = \ln \Omega_1$

应用斯特林公式，$\ln n! = n \ln n - n$

$$\ln \Omega_1 = \int_V \nu_i \ln\left(\omega_i \nu / \nu_i\right) \quad d\vec{r}$$

代入上式中的 ν_i 和 ω_i / Flory 书上有详细积分技巧。