

第七章：高分子与凝胶

高分子由化学反应聚合单体而成链状分子。在给定的温度和处理过程后，高分子材料

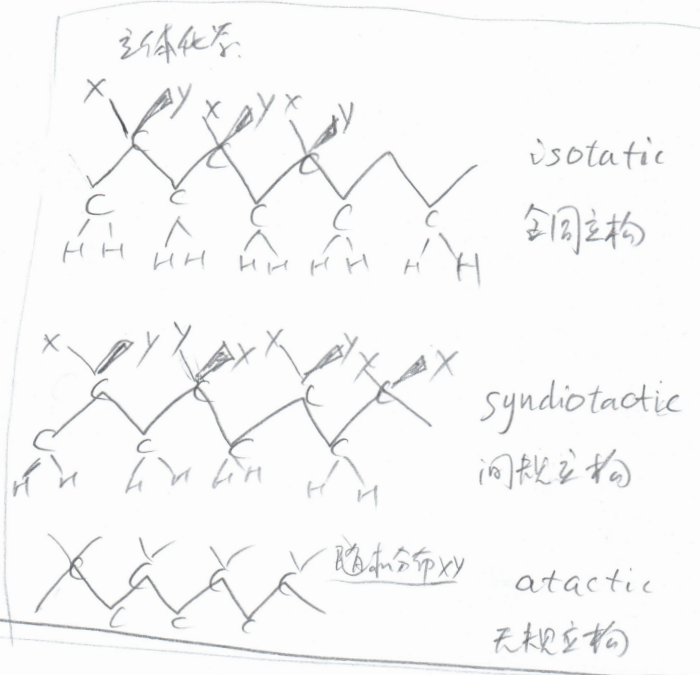
会采取各种物理状态：

A. 液体态：高分子熔体(溶液)，非常粘稠物质

B. 玻璃态：未结晶的高分子处于冻结状态。

C. 结晶态：通常结晶不完全，含大量缺陷。

D. 液晶态：刚性分子形成液晶相。



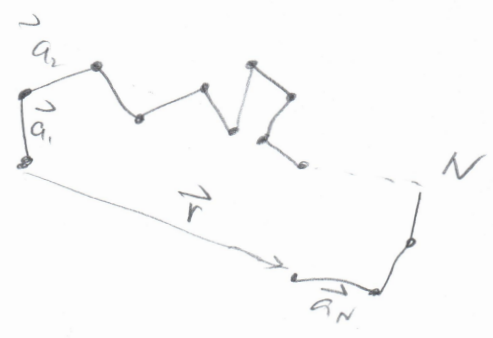
1. 高分子链的无规行走和尺寸：

为描述各种高分子链的普遍行为，我们考虑，链尺寸如何依赖于聚合度 N 。

理想随机行走模型：自由连接链。

N 个连接，步长为 a ，各连接取向为独立，高分子链径为无规行走，末端距 \vec{r}

$$\vec{r} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \dots + \vec{a}_N = \sum_{i=1}^N \vec{a}_i$$



$$\langle \vec{r} \cdot \vec{r} \rangle = \left\langle \sum_i \sum_j \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \right\rangle = \sum_i \langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_i \rangle + \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j \rangle$$

$$= Na^2 \qquad \qquad \qquad = 0 \text{ (独立取向)}$$

$$\langle \vec{r} \rangle = Na^2 \longleftarrow \langle (\vec{r}(t) - \vec{r}(0)) \rangle = 0$$

末端距分布： $P(\vec{r}, N) = \left(\frac{2\pi Na^2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{3\vec{r}^2}{2Na^2}\right)$
(仅当 N 大时才满足)

高分子链构象熵： $S(\vec{r}) = k \ln P = -\frac{k_0 \cdot 3\vec{r}^2}{2Na^2} + \text{Constant}$

拉伸高分子链，构象数减少，熵减少，有一个回复力。

2. 真实高分子链：排除体积相互作用 (在良溶剂中：自由链模型)

链单元是有体积的，设每个单元体积为 v ，则由于排斥作用，会在链内引起排斥作用，从而扩展了链尺寸。

其尺寸怎么变？可用一简单理论方法讨论。

假设链尺寸为 r ，体积为 r^3 ，(设 $v = a^3$)

其中单元数为 $\frac{N}{v}$ ，则排除体积相互作用为

$$F_{rep} = \frac{1}{2} k_B T \cdot v \cdot r^3 \cdot \left(\frac{N}{v}\right)^2 = \frac{1}{2} k_B T v \frac{N^2}{r^3}$$

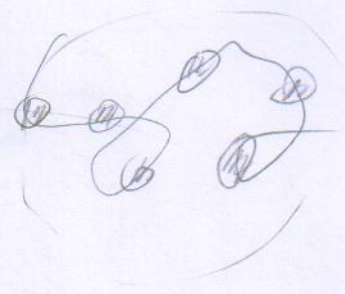
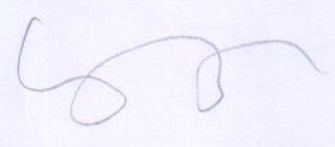
但扩张链不利熵变，其熵变为

$$F_{el} = k_B T \cdot \frac{3r^2}{2Na^2}$$

$$F_{total} = F_{rep} + F_{el} = k_B T v \frac{N^2}{2r^3} + \frac{3}{2} k_B T \cdot \frac{r^2}{Na^2} \Rightarrow \frac{\partial F_{total}}{\partial r} = 0 \Rightarrow$$

$$r \approx a N^{3/5}$$

在真实高分子溶液中，排斥体积被屏蔽，链尺寸 r 回到理想链尺寸。



3. 橡胶的弹性: (纯熵弹性)

问题: 一个交联的网络其模量的大小?

仿射形变假设: 材料中每一个交联点的移动
正比于整个样品的形变。

样品初始长宽高为 l_x, l_y, l_z . (总体积 $V = l_x l_y l_z = \text{const}$)
形变为 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$.

则任一点 $(x, y, z) \rightarrow (\lambda_x x, \lambda_y y, \lambda_z z)$

对两交联点间的一个高分子条带 (strand), 含有 N 个链单元。

其初始末端距为 $r_0^2 = x^2 + y^2 + z^2$ (设条带端点为 $0,0,0$)

变形后末端距为 $r_1^2 = (\lambda_x x)^2 + (\lambda_y y)^2 + (\lambda_z z)^2$

其变形前后的熵变为:

$$\Delta S_{\text{strand}} = -\frac{3k_B}{2na^2} (r_1^2 - r_0^2)$$

$$= -\frac{3k_B}{2na^2} [(\lambda_x^2 - 1)x^2 + (\lambda_y^2 - 1)y^2 + (\lambda_z^2 - 1)z^2]$$

假设体系每单位体积内有 n 个 strands, 利用 $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} na^2$

则每单位体积内总的熵变为

$$\Delta S_{\text{单位体积}} = \langle \Delta S_{\text{strand}} \rangle n = -\frac{n k_B}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

只在 x 方向拉伸, 令 $\lambda_x = \lambda, \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\lambda}$, 以保证体积不变 $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$,

与此链物象熵相关的单位体积自由能变为

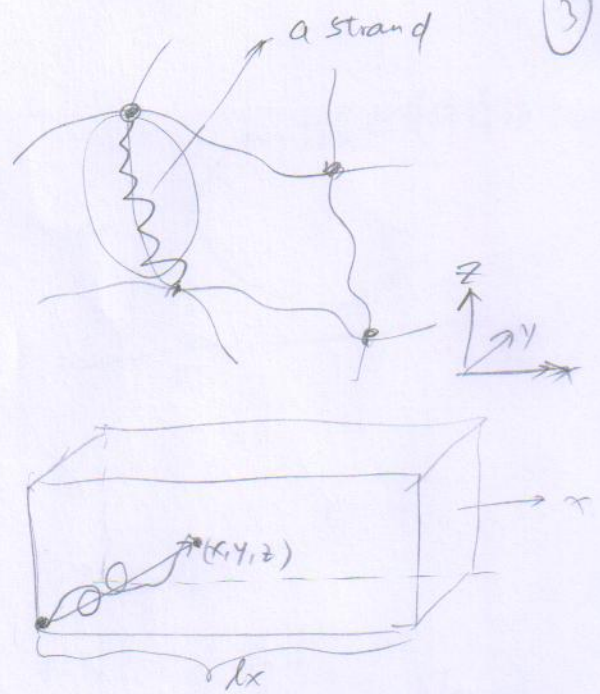
$$\Delta F_{\text{单位体积}} = +\frac{n k_B T}{2} (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)$$

材料应力 $\vec{f}_x = -\frac{\partial (\Delta F_{\text{总}} \cdot V)}{\partial l_x}$

$$\Rightarrow \sigma_{xx} = \frac{\vec{f}_x}{(\lambda_y l_y \lambda_z l_z)} = \frac{\lambda V}{(l_y l_z)} \cdot \frac{\partial (\Delta F_{\text{总}})}{\partial \lambda} = n k_B T \cdot (\lambda^2 - \frac{1}{\lambda})$$

应变 ϵ 满足 $\lambda = 1 + \epsilon$, 所以 $\sigma = n k_B T \cdot [(1+\epsilon)^2 - \frac{1}{1+\epsilon}] \rightarrow$ 非牛顿行为。

在 ϵ 很小时, $\sigma = E k_B T$, $[E = 3 n k_B T]$ 对体积弹性材料: 剪切模量 $G = \frac{E}{3} = n k_B T$

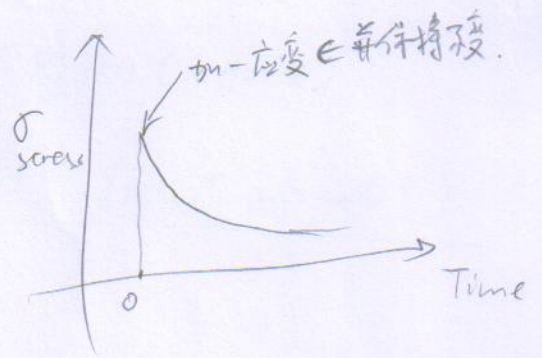


4. 高分子的粘弹性行为与蛇行模型

对一般不存在化学交联的材料, 其应力松弛模量

$G(t)$ 可实验测出, 在 $t=0$ 时刻加上应变且保持不变,

应力 $\sigma(t)$ 随时间变化可得 $G(t)$ 。一般如右图。



对高分子熔体, 如果其是单分散体系, 典型的应力

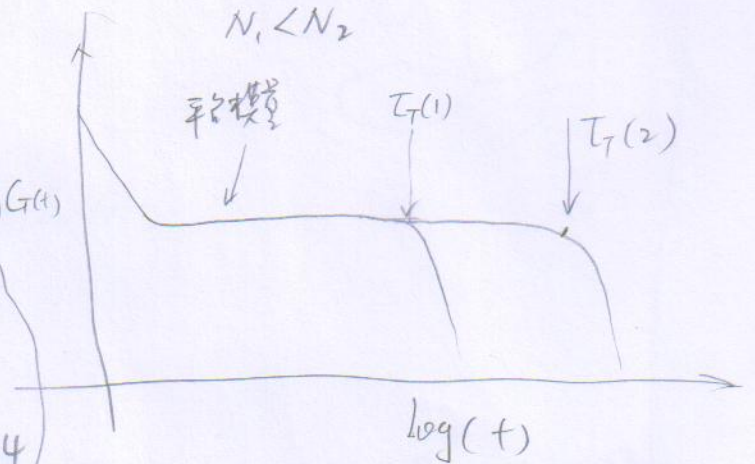
松弛模量随不同分子量变化如右图。

分三个区:

短时间内, 曲线下降不依赖 N 。

中间时间有宽泛的平台区 G 为常数, 即为平台模量, 也不依赖 N 。

G_p 终止于某时间 T_T , 依赖 N , 且满足 $T_T \sim N^m, m=3.4$



在平台区高分子材料像一个弹性物体(如橡胶网络)

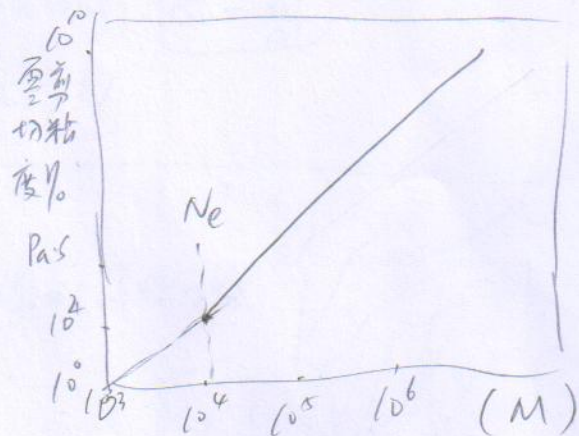
最后高分子模量指数衰成, 变成粘性流体。

零剪切粘度满足

$$\eta_0 \sim T_T \cdot G_p \sim N^m$$

实验上发现, 当 $N < N_e, \eta_0 \sim N$

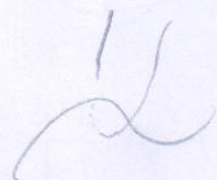
当 $N > N_e, \eta_0 \sim N^{3.4}$



如何理解上述现象?

N_e 为一临界值, 大于 N_e 发生缠结。

小于 N_e 没有缠结



5. 粘弹性理解:

$$\eta \sim G(t) \cdot \tau$$

(5)

回忆布朗运动: $D = \frac{k_B T}{\zeta}$, ζ - 粒子的摩擦阻 ($\vec{F} = -\zeta \vec{v}$)

弛豫时间: (粒子扩散自身尺寸的时间) $\tau \approx \frac{R^2}{D}$ ($(R(t) - R(0))^2 \sim Dt$)

对纠缠高分子: (Rouse 模型)

$$\zeta_R = N \zeta_0 \quad (\zeta_0 \text{ 为每一单元的摩擦系数})$$

$$D_R = \frac{k_B T}{\zeta_R} = \frac{k_B T}{N \zeta_0}$$

$$\tau_R = \frac{R^2}{D_R} = \frac{N a^2}{k_B T / (N \zeta_0)} = \frac{\zeta_0 a^2}{k_B T} \cdot N^2 = \tau_0 N^2$$

$$\text{其中 } \tau_0 = \frac{\zeta_0 a^2}{k_B T}$$



平台模量 $G = k_B T \cdot \frac{1}{N a^3} = \frac{G_0}{N}$ (单位体积内 strand 的数目, 每个 strand 为 γ strand, 贡献 $\gamma k_B T$)
 G_0 为单体的模量, $G_0 = \frac{k_B T}{a^3}$

$$\text{粘度 } \eta \approx G_T \cdot \tau_R \approx \frac{\zeta_0}{a} \cdot N, \text{ 正比于 } N.$$

对纠缠高分子: 爬行模型.

在缠结尺度内, 每一缠结尺度为一个 strand. 体系为一弹性网络.

在更大时间尺度上, 高分子爬行通过整个 tube.

爬行曲线是一维布朗运动完成.

假设 tube 尺寸为 R_t , 则 $R_t \approx a \sqrt{N_e}$, N_e 缠结长度

tube 长度 $\langle L \rangle = R_t \cdot \frac{N}{N_e} = a \frac{N}{\sqrt{N_e}}$, 摩擦系数 $\zeta = N \cdot \zeta_0$

$$D_{\text{tube}} = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{k_B T}{N \zeta_0} \Rightarrow \tau_{\text{rep}} = \frac{\langle L \rangle^2}{D_{\text{tube}}} \approx \frac{a^2 \frac{N^2}{N_e^2}}{k_B T / N \zeta_0} = \frac{a^2 \zeta_0}{k_B T} \cdot N_e^2 \cdot \left(\frac{N}{N_e}\right)^3$$

$$= \tau_0 \cdot N_e^2 \cdot \left(\frac{N}{N_e}\right)^3 = \tau_0 \cdot \frac{N^3}{N_e} \sim N^3$$

平台模量:

$$G \approx k_B T \cdot \frac{1}{N e a^3} \Rightarrow \eta \approx G \cdot \tau_{\text{rep}} = \frac{\zeta_0}{a} \cdot \frac{N^3}{N_e} \sim N^3$$



第七章 凝胶 (gelation)

1. 凝胶由可以相互成键的单元组成的宏观尺寸的网络, 其中单元由键连接。

如果从一个孤立的单元开始持续增加键, 可以从液体状的溶液(sol)到固体状的凝胶(gel)

gel有固体的力学性质, 尽管结构上它含有大量的溶剂液体。

各种凝胶, 不同的单元类型, 不同的成键方式。单元可以是官能团的单体, 通过化学键相连形成三维网络(如环氧树脂); 也可以是线性高分子(通过化学或物理交联形成); 单元也可以是各种分子的液体聚集体, 通过物理相互作用相连。

一个把不同种类材料统一起来的性质是: 所有 gel 都经历了 sol-gel 转变的过程。

这是通过增加单元之间的成键数目直到形成一个宏观相连的网络, 即 凝胶化转变。

这种转变类似于热力学驱动的相变, 对不同体系这种转变具有一些普遍特征。

两个重要问题:

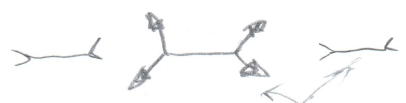
① 什么是单元之间的成键特点, 以及一个给定体系如何形成一个 gel?

② 什么是这种液体(sol)到固体(gel)转变的普遍特点? (这种转变可看作一级相变)

2 凝胶的分类

- 化学凝胶: 化学键连接单元
- 物理凝胶: 物理相互作用连接 → 热可逆凝胶, 如热熔化-冷冻

化学凝胶: 羟基、胺基、羧基、环氧基



如 短链的树脂 resin + 交联剂 → thermosetting resins

金属氧化物和硅氧化物的混合物 → sol-gel glasses

在水中有机官能团水解形成交联
或 长高分子链加入化学交联剂

物理凝胶: 热可逆的物理交联

A. 微结晶区域: 如果冻, 加热可逆

B. 嵌段相分离: 如 PS-PB

PS形成玻璃化区域作为交联点, PB链形成弹性橡胶部分。这种材料也叫

热塑性弹性体(如鞋底)

2. 基础理论:

gel 本质上是一个连通的网络, 性质依赖于制备过程.

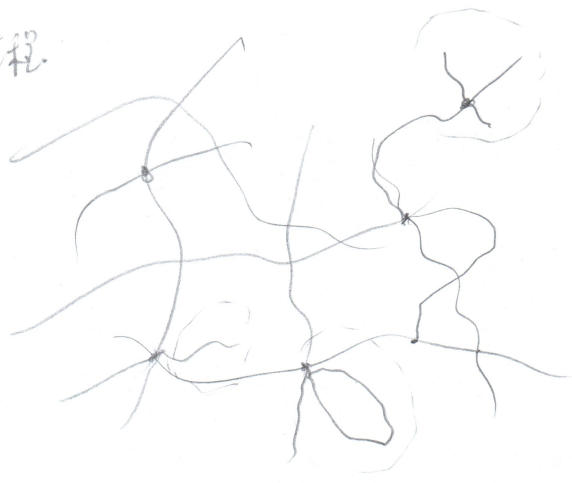
(1)

凝胶化是一个重要特点在于: 当连续增加^成键的数目.

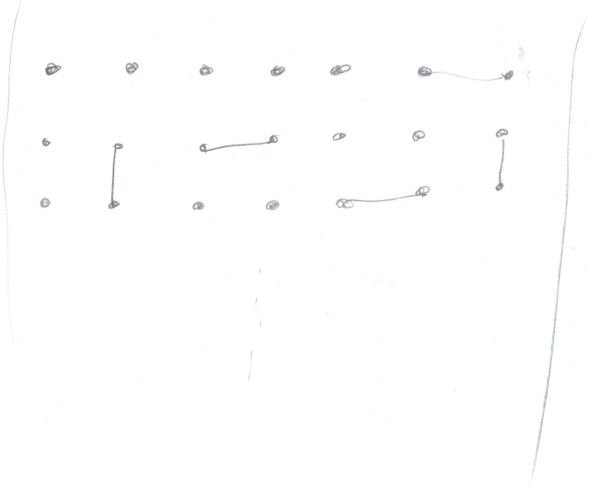
凝胶的性质会发生不连续转变, 凝胶成为一个连通的网络,

从液体变为有有限模量的固体. 这种转变的

特点可以用简单的逾渗 (percolation) 模型加以说明.



当随机增加左右键连接 (成键) 的比例时, 会局部形成有分布的 cluster, 当成键分数大于某一临界值时, 会形成某个 cluster 会延伸到整个晶格空间, 标志着凝胶化.



我们想知道的关键问题:

- ① 为获得一个无限大的 cluster, 需要成键的分数是多少?
- ② cluster 的平均尺寸如何随成键分数改变?
- ③ 当无限大的 cluster 出现后, 属于无限大集合体的成键比例是多少?
- ④ 如果成键代表形成了物理网络, 网络的弹性性质如何依赖成键分数?

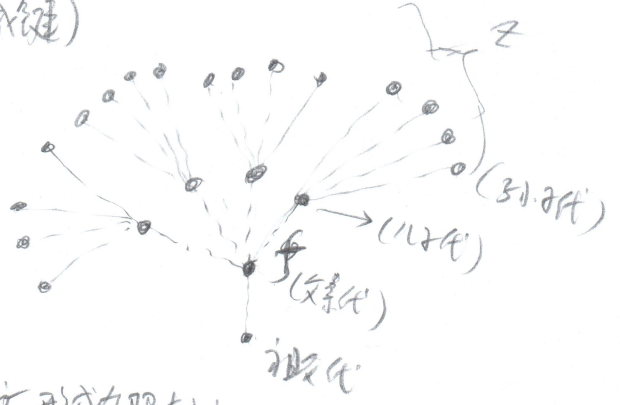
最简单模型: Cayley tree

每个结点有 z 个官能团, (z 包含上一代的成键)

假设一个结点 (父代) 已和另一结点成键 (祖代),

每个成键不依赖其它键, 每个键形成的可能性为 f ,

因此在每一父代和其子代间形成键的数目为 $f(z-1)$



如果 $f(z-1) < 1$, 则下一代有更少的数目, 最后会消亡, 形成有限大小的支链高分子. (sol)

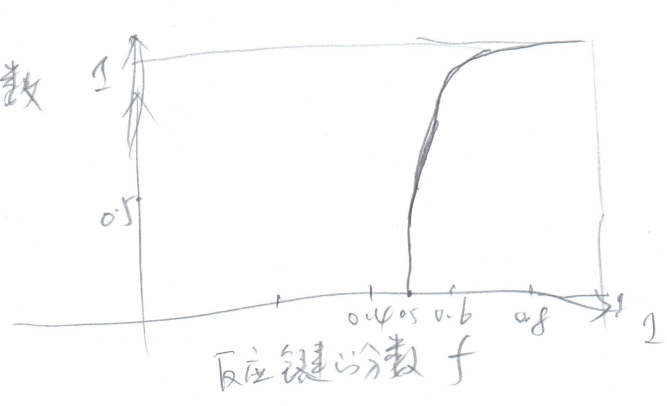
如 $f(z-1) > 1$, 则一代比一代数目的, 最后形成无限大的支链网络. (gel)

临界点: $f(z-1) = 1 \Rightarrow f_c = \frac{1}{z-1}$

3. 形成无限大 cluster 的临界 f_c 值依赖于体系

A 不同体系与模型 逾渗临界值不同	Lattice	空间维数 d	配位数 z	f_c (位点)	f_c (键连接)
		方形	2	4	0.592
	简单立方	3	6	0.312	0.249
	BCC	3	8	0.246	0.18
	fcc	3	12	0.198	0.119

B 凝胶所占分数



该分数可近似为 $\approx 3(f - f_c) + 0(f - f_c)^2$
 对 $z=3$

此种指数发散性类似热力学相变 (有参量)

C: 凝胶的弹性:

靠近 f_c 我们预期 gel 的模量会趋于 0 如凝胶分数那样但并非如此, 由于悬而未决的末端效应 (dangling ends).

末端是无限大网络的一部分, 但仅仅一端连接到 clusters. 另一端是自由的, 并不能传递应力, 它们对模量没有贡献.

可用随机网络的导电性类比:

理论实验表明 $\Sigma \sim (f - f_c)^u$

$\begin{cases} u=2 & \text{三维键逾渗模型} \\ u=3 & \text{Flory-type 模型} \end{cases}$