

## 第五章 高聚物的力学性质

# 第一节 玻璃态和结晶态高聚物的力学性质

# 学习目的:

- 1、掌握工程上材料力学性能物理量
- ★ 2、熟悉聚合物应力—应变曲线，从该曲线所能获得的重要信息，以及各种因素对应力—应变曲线的影响
- 3、熟悉屈服现象和机理，银纹、剪切带的概念，了解屈服判据
- 4、熟悉聚合物的强度、韧性等概念
- 5、掌握聚合物强度的影响因素、增强方法和增强机理
- 6、掌握聚合物韧性的影响因素、增韧方法和增韧机理


# 一、力学性质的基本物理量

## 应变和应力 (strain and stress)

无惯性移动的材料在外力作用下，材料的几何形状和尺寸发生相对改变，即应变

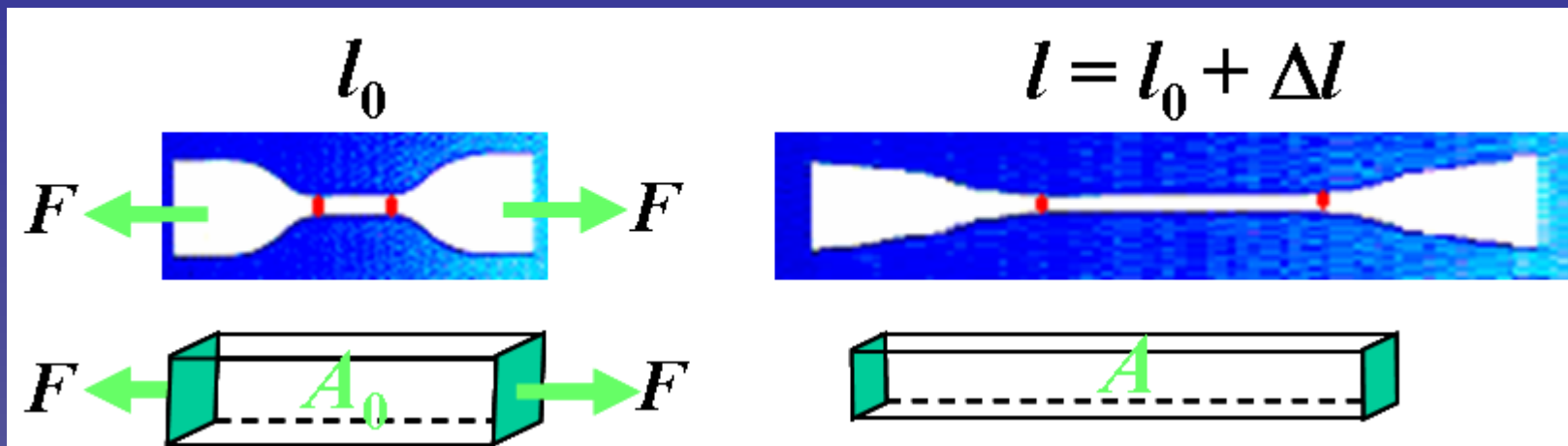
单位截面积材料所承受与外力方向相反，源于分子内各种形式的结构改变而产生的内作用力即应力

三种基本的受力—变形方式：



- 简单拉伸
- 简单剪切
- 简单压缩

## ❖ 简单拉伸 (stretch, tensile)



拉伸应变:  
(张应变)

拉伸应力:  
(张应力)

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$
$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

工程应变/工程应力

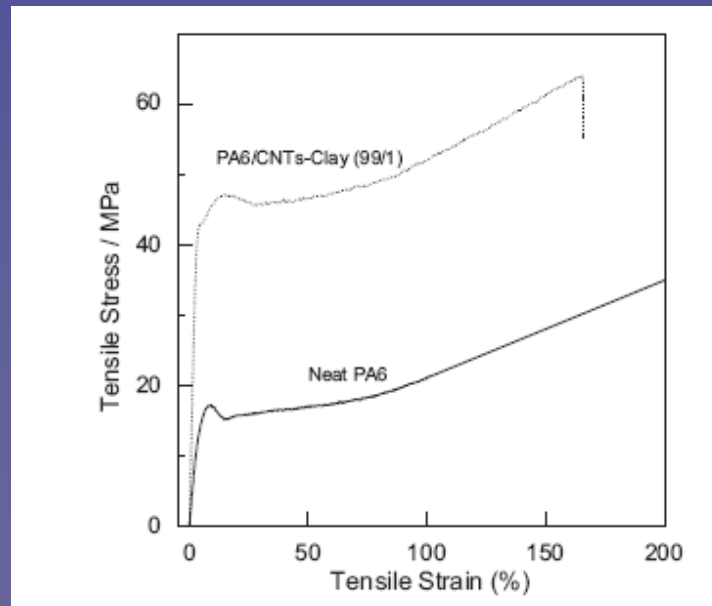
杨氏模量:  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$

弹性模量=应力/应变

拉伸柔量:  $D = \frac{1}{E}$

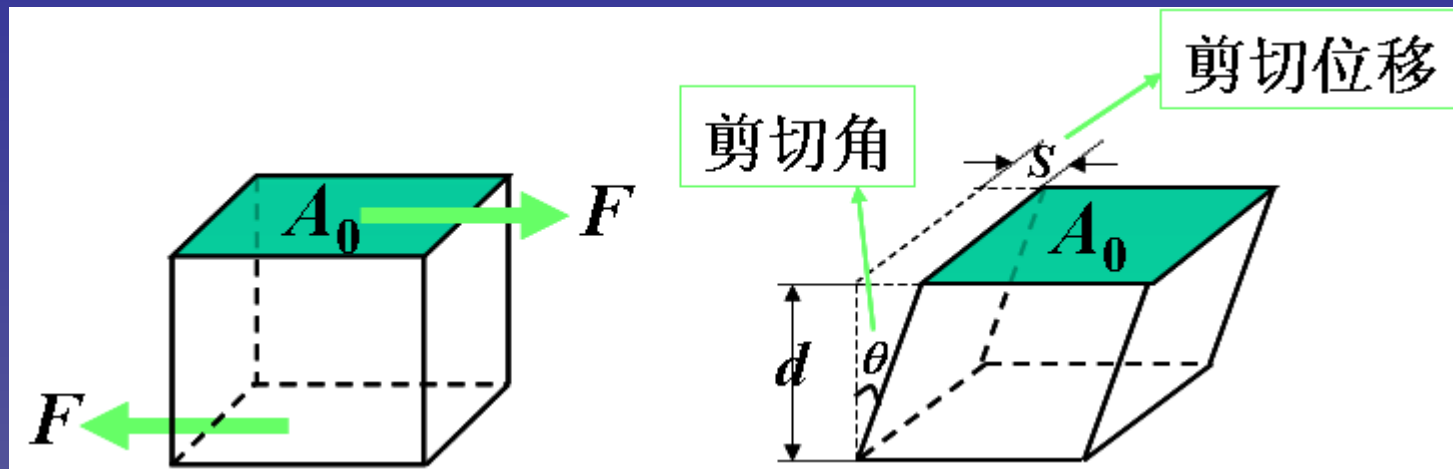
真应力:  $\sigma' = \frac{F}{A}$

真应变:  $\delta = \int_{l_0}^l \frac{dl_i}{l_i} = \ln \frac{l}{l_0}$



真应力—真应变曲线

## ❖ 简单剪切 (shear)



剪切应力:  $\sigma_s = \frac{F}{A_0}$

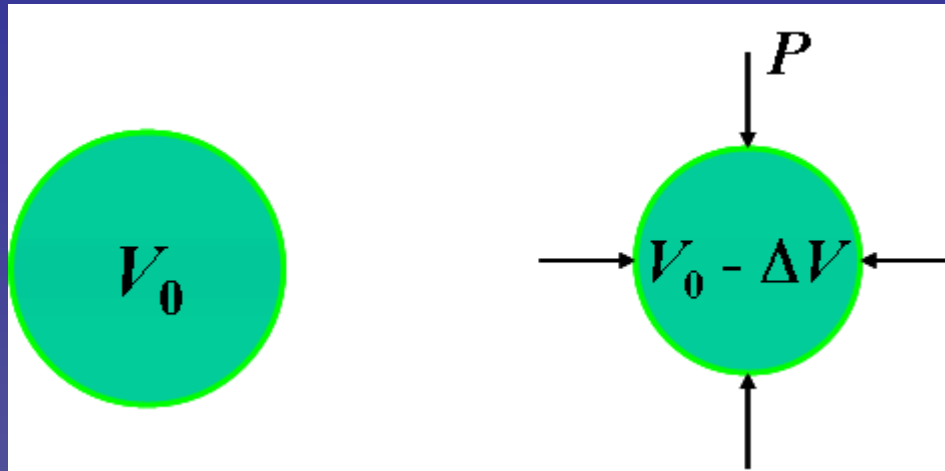
切应变:  $\gamma = \tan \theta$

当切应变足够小时:  $\gamma \approx \theta$

切变模量:  $G = \frac{\sigma_s}{\gamma}$

切变柔量:  $J = \frac{1}{G}$

## ❖ 简单压缩



围压力：  $P$

压缩应变：  $\Delta = \frac{\Delta V}{V_0}$

体积模量：  $B = \frac{P}{\Delta V / V_0}$

本体柔量（压缩率）：  $K = \frac{1}{B}$



各向同性材料几种模量之间的关系：

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

$E > G$ ，即拉伸比剪切困难

橡胶模量 < 塑料模量 < 纤维模量

$\nu$  为泊松（Poisson）比：

在拉伸实验中，材料横向单位宽度的减小值与纵向单位长度的增加值的比值，即：

$$\nu = -\frac{\Delta m / m_0}{\Delta l / l_0} = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon}$$

无体积变化： $\nu = 0.5$ （如橡胶），大多数材料体积膨胀， $\nu < 0.5$

## 常见材料的泊松比数值：

泊松比数值	解 释
<b>0.5</b>	不可压缩或拉伸中无体积变化
0.0	没有横向收缩
<b>0.49~0.499</b>	橡胶的典型数值
0.20~0.40	塑料的典型数值

## 二、工程材料上的力学性能指标

### ➤ 拉伸强度 (MPa)

$$\sigma_t = \frac{P}{bd}$$

拉伸模量:  $E = \frac{\Delta P / bd}{\Delta l / l_0}$

拉伸模量由拉伸初始阶段的应力与应变比例计算

### ➤ 弯曲强度 (MPa)

$$\sigma_f = \frac{P}{2} \frac{l_0 / 2}{bd^2 / 6} = 1.5 \frac{Pl_0}{bd^2}$$

弯曲模量:

$$E_f = \frac{\Delta Pl_0^3}{4bd^3 \delta}$$

## ➤ 冲击强度

衡量材料韧性的一种强度指标，表征材料抵抗冲击载荷破坏的能力，定义为试样受冲击载荷而折断时单位面积所吸收的能量。单位为 **$\text{kJ/m}^2$** 或 **$\text{J/m}$**

$$\sigma_i = \frac{W}{bd}$$

冲击强度越大，表征材料的韧性越好！

## ➤ 硬度

衡量材料表面抵抗机械压力的能力的一种指标，其大小与材料的抗张强度和模量有关。

布氏硬度：

$$H_B = \frac{P}{\pi D h} = \frac{2P}{\pi D \left[ D - (D^2 - d^2)^{1/2} \right]}$$

**P**为载荷，**D**为钢球直径，**h**为压痕深度，**d**为凹痕直径

# ★三、高聚物的应力应变曲线

## 1、玻璃态高聚物的拉伸

### 单轴拉伸玻璃态高聚物的典型应力应变曲线

**弹性形变区**：从直线的斜率可求出杨氏模量，普弹性是由于高分子的键长、键角和小的运动单元的变化引起

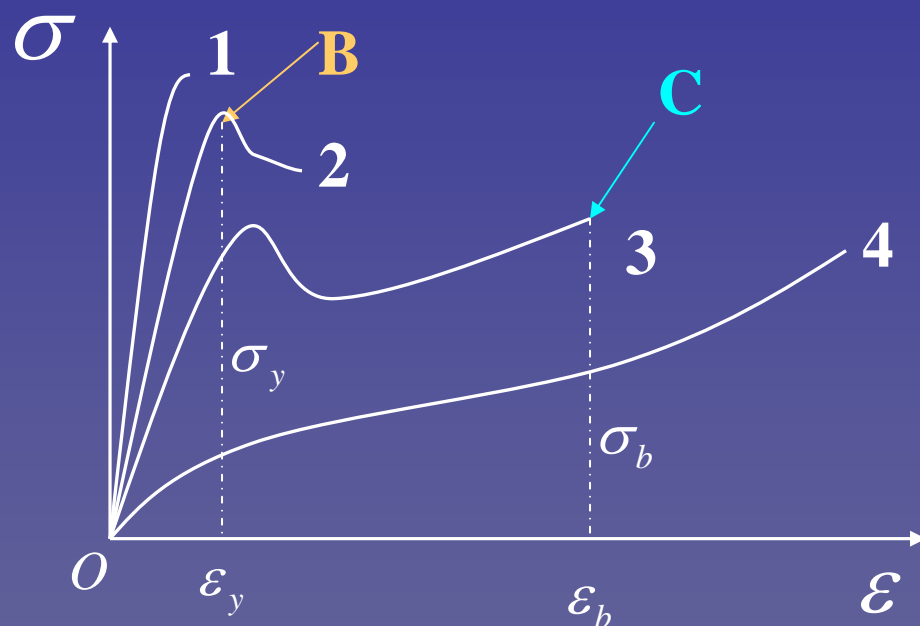
**屈服点**（**yield**，又称应变软化点）：超过此点，冻结的链段开始运动

**大形变区**（**强迫高弹形变**）：本质上与高弹形变一样，是链段的运动，但它是在外力作用下受迫发生的

**应变硬化区**：分子链取向排列，使强度提高

**断裂**（**break**）

玻璃态高聚物在不同测试温度下的应力应变曲线:



屈服应力/屈服应变?

断裂应力/断裂伸长率?

曲线1→4: 温度  $\uparrow$

玻璃态高聚物的应力应变曲线依赖于测试温度与聚合物  $T_g$  的大小差别

## 需要注意的几个问题:

### (1)、应力应变曲线有几个重要指标:

杨氏模量 $E$ ——刚性（以“硬”或“软”来形容）

屈服应力 $\sigma_y$  或断裂应力（又称抗张强度  $\sigma_t$ ）  $\sigma_b$ ——强度  
（以“强”或“弱”来形容）

伸长率 $\epsilon_b$ 或功 $S$ ——韧性（以“韧”或“脆”来形容）



## (2)、影响应力—应变行为的因素主要有温度、外力和外力作用速度

随温度的增加，应力—应变曲线开始出现屈服点，从没有屈服点到出现屈服点之间存在一个特征温度  $T_b$ （称脆化温度）， $T_b$  是塑料的耐寒性指标。从分子机理而言， $T_b$  相应于链节等较小运动单元开始运动的温度。

影响  $T_b$  的结构因素主要是分子链的柔顺性，刚性增大， $T_b$  降低（因为刚性链间堆砌松散，受力时链段反而有充足的活动间），同时  $T_g$  升高，因而塑料的使用温区  $\Delta T (= T_g - T_b)$  增加。

影响  $T_b$  的结构因素举例：

聚合物	$T_g/^{\circ}C$	$T_b/^{\circ}C$	$\Delta T = (T_g - T_b)/^{\circ}C$	刚性
顺丁橡胶	-85~-105	-73	-12~-32	<div>增加</div>
聚乙烯	-68	-70	+2	
聚氯乙烯	80	-90	+170	
聚碳酸脂	149	-100	+290	
聚苯醚砜	288	-240	+528	

### (3)、强迫高弹形变与高弹形变的差异

- ◆ 形变率都很大；
- ◆ 形变本质原因相同：均源于高分子链段在外力作用下发生构象改变
- ◆ 产生形变的温度和应力大小不同：

橡胶类聚合物自由体积较大， $T > T_g$ ，很小的应力作用下即可发生；玻璃态或结晶态聚合物由于自由体积较小，需要在  $T_g$  以下，较大应力作用下经屈服后才能发生强迫高弹形变。

- ◆ 应力解除后的表现不同：  
前者形变长期维持，升高温度至  $T_g$  以上可回复；后者形变通常迅速回复。

## 2、结晶高聚物的拉伸



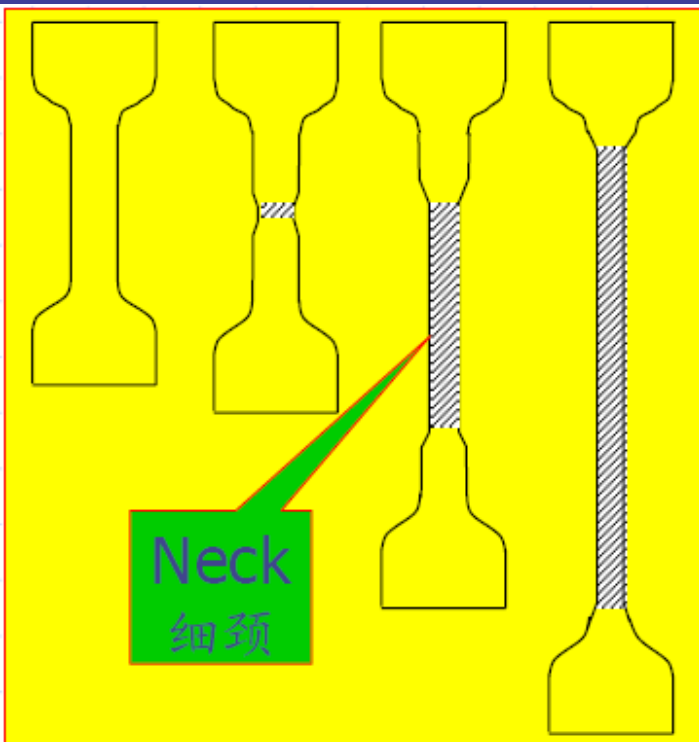
### 与非晶聚合物的拉伸相比：

相同点：同样经历5个阶段，即：弹性形变、屈服、大形变、应变硬化及断裂

不同点：

- ①第一个转折点出现“细颈化”（necking），接着发生冷拉，应力不变但应变可达500%以上；
- ②结晶态聚合物在拉伸时还伴随着结晶形态的变化。

## 冷拉:

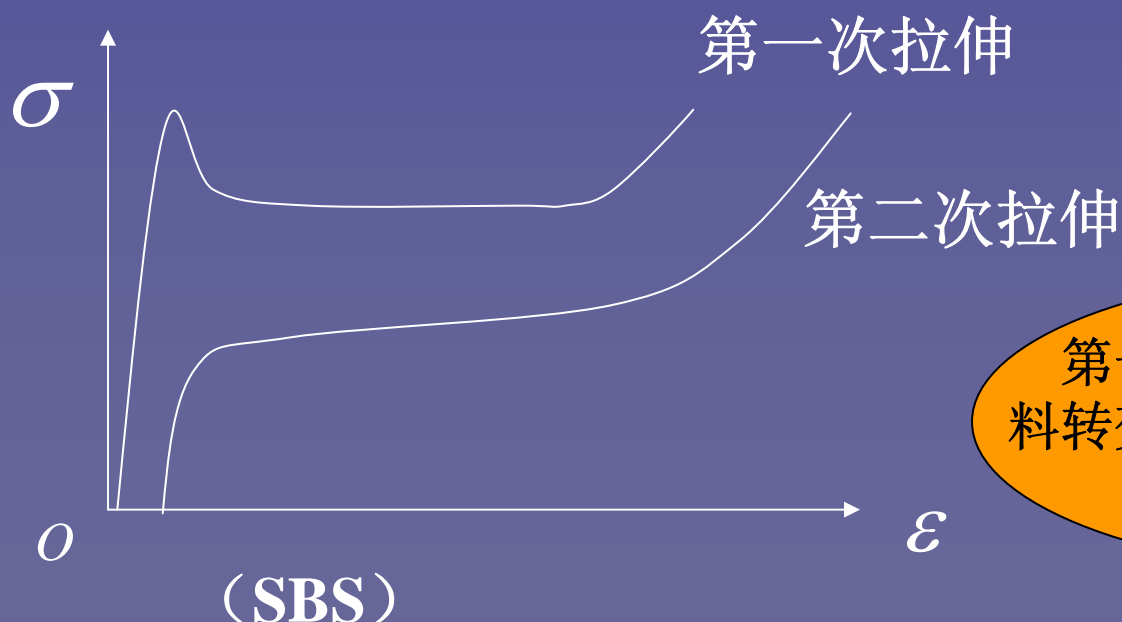


- 脆性聚合物在断裂前试样并没有明显变化，断裂面一般与拉伸方向垂直，断面平整光滑；
- 韧性聚合物在屈服后发生细颈（**necking**）之后细颈逐渐扩展，应变增加而应力不变，这种现象称为“**冷拉**”，直到细颈扩展到整个试样，应力才重新增加并使试样断裂；
- 冷拉是强迫高弹形变，对于非晶聚合物，主要是链段取向，对于结晶聚合物，除了非晶区链段取向外，还涉及晶区片晶的变形。

### 3、特殊的应力—应变曲线

#### (1) 应变诱发塑料—橡胶转变

某些嵌段共聚物及其与均聚物组成的共混物，当塑料相和橡胶相的比例接近1:1时，材料室温下为塑料，第一次拉伸是非晶态的曲线，在断裂之前除去外力，由于塑料相的重建需要很长的时间，因而第二次拉伸成为典型的橡胶的应力—应变曲线。



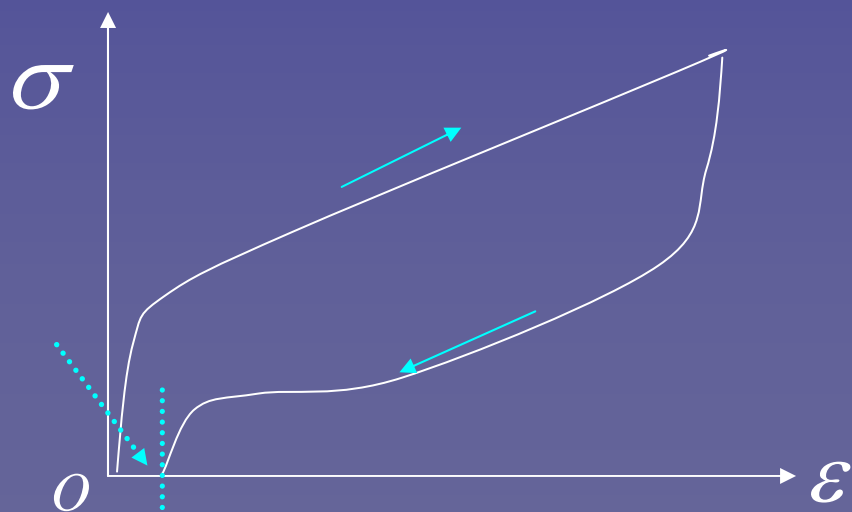
第一次拉伸前后，材料从塑料转变为橡胶，即应变诱发塑料—橡胶转变

## (2) 硬弹性材料的应力—应变曲线

### 硬弹性材料

——易结晶的高聚物熔体在较高的拉伸应力场中结晶时可得到很高弹性的纤维或薄膜材料，其弹性模量比一般弹性体高得多，称为硬弹性材料






应力—应变曲线特征：



硬弹性PP的应力—应变曲线

应力—应变曲线有起始高模量，屈服不太典型，但有明显的转折，屈服后应力缓慢上升。达到一定形变量后移去载荷形变会自动回复，但只有加热的情況下形变才能完全回复。

# 应力应变曲线的类型

序号	1	2	3	4	5
类型	硬而脆	硬而强	强而韧	软而韧	软而弱
曲线					
模量	高	高	高	低	低
拉伸强度	中	高	高	中	低
断裂伸长率	小	中	大	很大	中
断裂能	小	中	大	大	小
实例	PS PMMA 酚醛树脂	硬PVC AS	PC ABS HDPE	硫化橡胶 软PVC	未硫化橡胶 齐聚物

软~硬：模量

强~弱：拉伸强度

韧~脆：断裂能



**PS**



**PA**



**PP**



**PP/POE**



## 四、高聚物的破坏和理论强度

### 1、高聚物的理论强度

高聚物的实际强度比理论强度小2~3个数量级。

高聚物的断裂不是完全破坏每根分子链的化学键，也不是分子间完全滑脱，而很可能是垂直于受力方向上的部分分子链的分子间作用力先破坏，然后应力集中到取向的分子链上导致一些共价键断裂。

## 2、影响高聚物强度的因素

### (1) 化学结构

链刚性增加的因素都有助于增加材料拉伸强度。

极性基团过密或取代基过大，反而会使材料较脆，冲击强度下降

### (2) 相对分子质量

在临界相对分子质量 $\overline{M}_c$ （缠结相对分子质量）之前，相对分子质量增加，拉伸强度增加，越过 $\overline{M}_c$ 后，拉伸强度不变。

冲击强度随分子量增加而增加，不存在临界值。

### (3) 支化和交联

交联使拉伸强度提高；支化使冲击强度提高，拉伸强度下降。

## (4) 结晶和取向

结晶度增加，拉伸强度提高，冲击强度下降；晶体尺寸减小，拉伸和冲击强度均提高；取向使拉伸强度提高。

注意：以上各因素在讨论拉伸强度时主要考虑分子间力的大小，而讨论冲击强度时主要考虑自由体积的大小。

## (5) 应力集中物的影响

裂缝、银纹、杂质等缺陷在受力时成为应力集中处，断裂首先发生在此处。

纤维的直径越小，强度越高，这是由于纤维越细，纤维皮芯差别越小，缺陷出现的概率越小。

## 6、添加剂的影响

增塑剂、增量剂（填料）、增强剂、增韧剂

## 7、共聚或共混的影响

## 8、外力作用速度和温度

拉伸实验中提高拉伸速度和降低温度都会使强度增加。  
冲击实验中提高温度会增加冲击强度。

**注意：**由于外力作用速度和温度的改变，甚至会使材料从脆性变为韧性，或从韧性变为脆性。

## 五、高聚物的增强与增韧 ——应用

### ➤ 常见的增强方法

- 凝聚态结构考虑：结晶、取向等
- 从第二组分考虑：引入玻纤、碳纤维等

### ➤ 常见的增韧方法

- 凝聚态结构：晶型变化，球晶尺寸减小等等
- 弹性体增韧
- 刚性粒子增韧
- 超细粒子增韧
- 核壳粒子增韧
- 从引入第二组分考虑：

## 六、高聚物的屈服

**屈服**是指材料在受到拉伸剪切应力分量的作用下表现出的整体变形

屈服应力/屈服应变

### ◆ 影响屈服的因素

除自身分子链结构因素外，决定聚合物能否发生屈服现象的因素还包括**温度、应力作用速率、流体静压力、剪切应力分量**等

## ◆ 聚合物的脆化

当温度较低时，聚合物断裂方式以脆性断裂为主，该温度即称为聚合物的脆化温度或脆化点  $T_b$

从分子运动角度考虑， $T_b$  决定于  $T_g$  下首个次级转变温度的高低。

## ◆ 非均匀屈服

脆性聚合物在断裂前，试样无明显变化，断裂面与拉伸方向垂直；



非均匀屈服的样品表现为拉伸过程中的剪切变形以及细颈化：



韧性聚合物拉伸到屈服点时，常观察到试样出现与拉伸方向呈 $45^\circ$ 角倾斜的剪切滑移变形带。由于两个 $45^\circ$ 角都会产生，因此将这种性质又称为切应力双生互等定律。

以细颈形式发生非均匀屈服多存在于半晶聚合物中，细颈的过程通常伴随冷拉

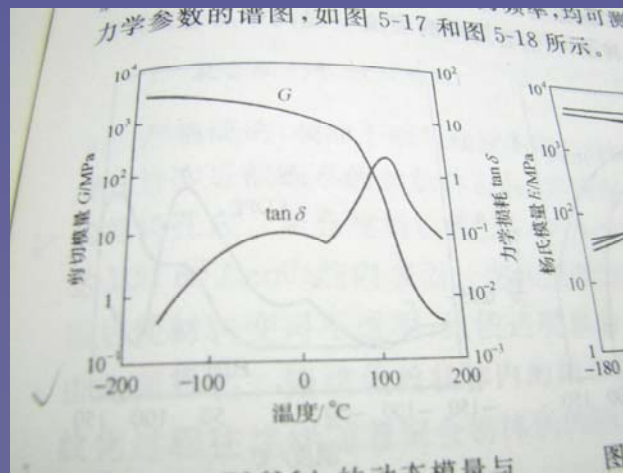
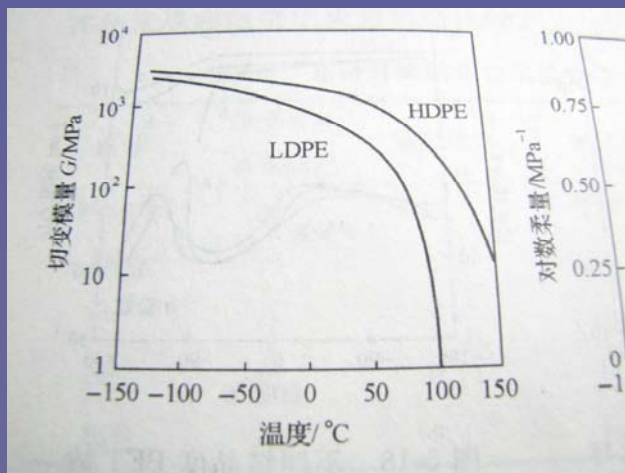
## 七、聚合物的动态力学性能

聚合物在交变应力作用下的表现的力学性能称为**动态力学性能**

通常采用的交变应力为：**正弦**交变应力

**作用：**研究聚合物在很宽温度范围内模量的变化规律和聚合物的各种松弛转变过程

在力学损耗温度谱上，通常把  $T_m$  或  $T_g$  称为高聚物的**主转变**，将低于主转变温度下出现的其它松弛过程通称为**次级松弛**。



## 八、聚合物的环境应力开裂

### ➤ 聚合物的银纹现象

银纹丝状体内的聚合物具有很高的应变能力，银纹化过程伴随聚合物体积的膨胀

### ➤ 结构对银纹化的影响

- 1、当相对分子质量>其形成稳定缠绕结构的最低分子量时，产生银纹化的应力大小与相对分子质量无关；
- 2、交联减弱甚至消除银纹化过程；
- 3、结晶使银纹化过程更困难；
- 4、有利于银纹化的外界因素包括低温、高应变速率、侵蚀性液体环境、应力。

## ☆ 银纹和裂缝的区别:

银纹 (Craze)



裂缝 (Crack)

- 1、银纹与裂缝不同，银纹的质量不为零（约为本体的40%），其中包含了取向的聚合物。
- 2、银纹并不一定引起聚合物断裂和破坏，仍然具有一定的强度。银纹进一步发展的结果破裂而产生裂缝，将引起聚合物断裂和破坏。
- 3、银纹与裂缝的不同之处还在于银纹具有可逆性，在压力下或在  $T_g$  以上退火时银纹能回缩和消失。

注意：银纹对聚合物力学性能的影响

# 九、聚合物的冲击韧性

## ➤ 冲击韧性

材料在极短的时间内承受强大的应力作用称为冲击，材料承受冲击应力作用的能力称为抗冲击强度。

### 1、影响冲击韧性的因素

- ❖ 晶态聚合物的冲击韧性与晶体大小有关；
- ❖ 部分结晶聚合物在  $T_g$  之上具有良好的冲击韧性，并随结晶度降低而增加；

结构因素

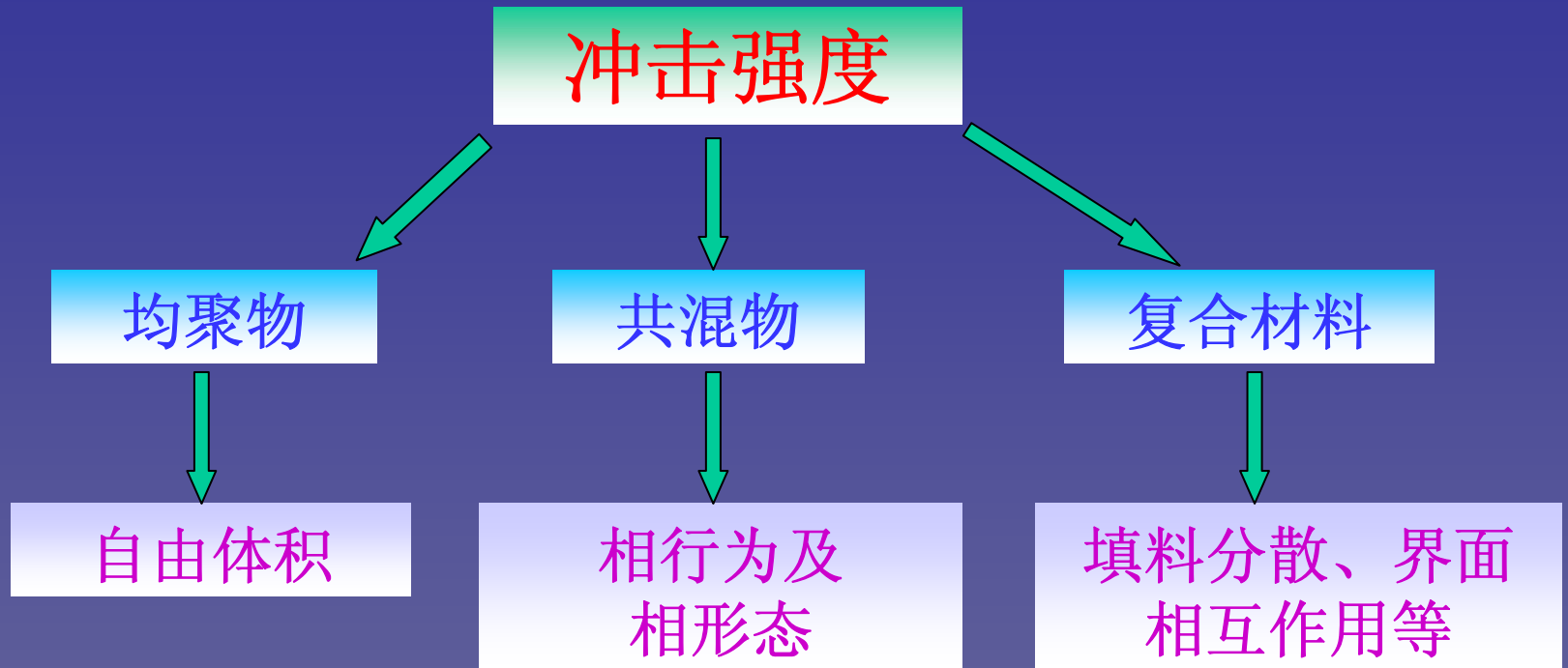
❖ 取向聚合物在不同方向上的冲击强度不同；取向方向>垂直于取向方向的冲击强度

❖ 交联减小冲击韧性；

❖ 略低于  $T_g$  或熔点  $T_m$  的温度下退火降低冲击韧性。

📖 温度：冲击韧性随测试温度升高而增加；

📖 外力作用速率和频率：外力作用频率或速率提高，聚合物冲击韧性降低。

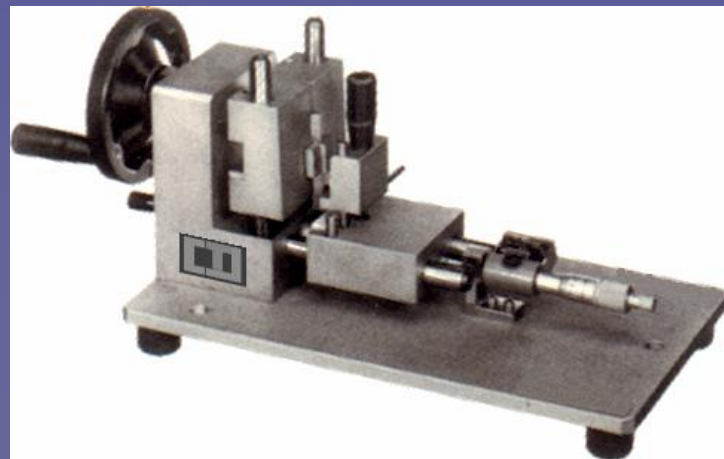




指针式悬臂梁冲击试验机



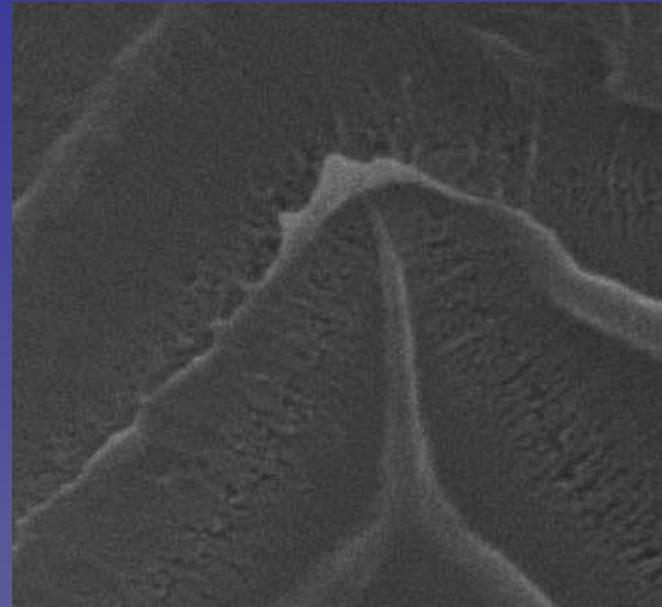
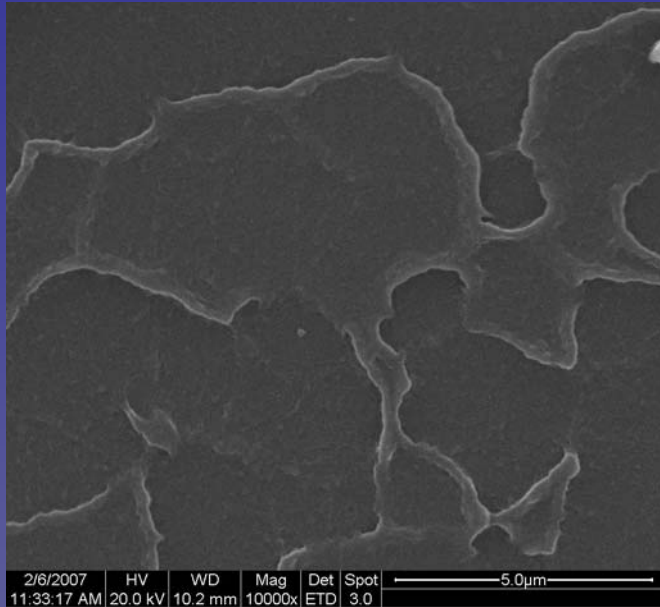
电子式悬臂梁冲击试验机



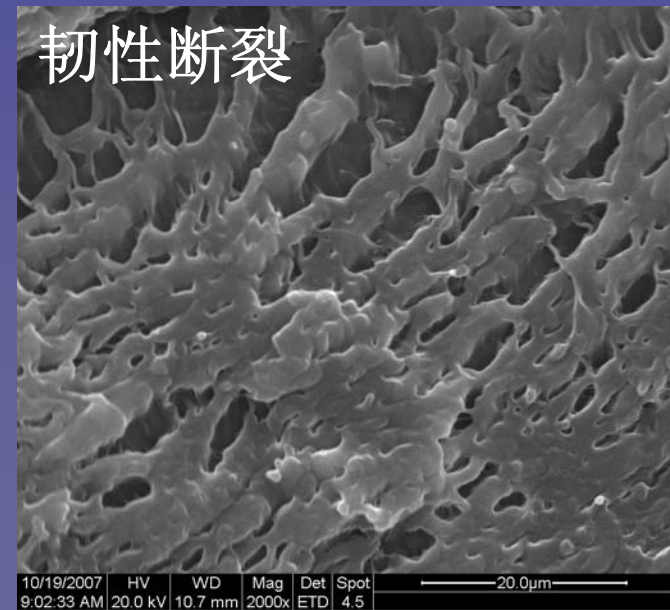
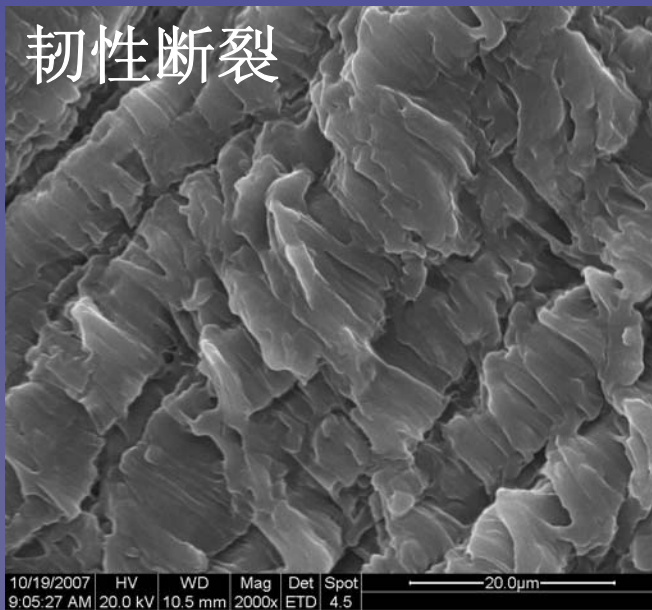
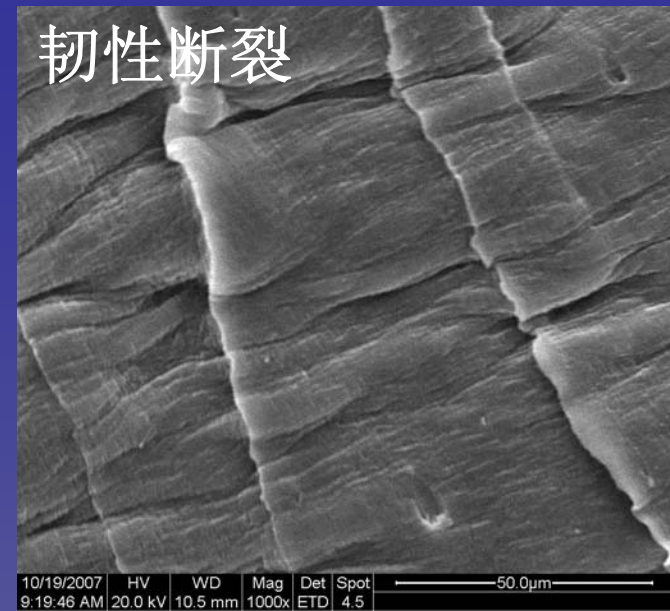
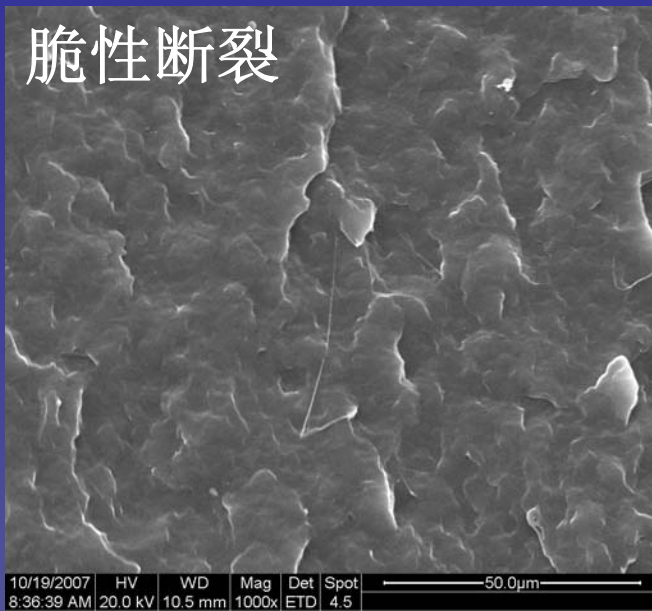
手动缺口制样机



## 补充：高聚物的冲击断裂行为分析



PS 脆性断裂面和银纹的形成



## 思考题:

- 1、聚合物的许多应力—应变曲线中，屈服点和断裂点之间的区域是一平台，这一平台区域的意义是什么？温度升高或降低能使平台的尺寸增加或减少？
- 2、说明高聚物中两种断裂的特点，并画出两种断裂的应力—应变曲线？（脆性断裂和韧性断裂）
- 3、下列几种高聚物的冲击性能如何？如何解释？（ $T < T_g$ ）  
聚异丁烯、聚苯乙烯、聚苯醚、聚碳酸酯、聚乙烯

## 第二节 橡胶弹性

## 学习目的:

- 1、熟悉橡胶弹性的特点
- 2、熟悉橡胶和热塑性弹性体结构与性能的关系
- 3、通过热力学分析掌握橡胶弹性的本质
- 4、了解橡胶状态方程，了解一般修正

## 橡胶的化学结构特征:

- 分子链具有足够的柔顺性，玻璃化转变温度  $T_g$  远低于室温。这就要求分子链内旋转位垒较小，无极性或弱极性，分子间作用力小。

$$\text{CED} < 290 \text{ kJ/cm}^3$$

- 在使用条件下不结晶或结晶度很低
- 在使用条件下无分子间相对滑动，即无冷流，因此分子链上应存在可供交联的位置，以便交联反应的发生

# 一、橡胶的使用温度范围

$$T_g < \text{使用温度} < T_d$$

常见橡胶的使用温度范围

名 称	玻璃化温度 °C	使用温度 °C
顺式聚1,4-异戊二烯	-73	-50~120
顺式聚1,4-丁二烯	-105	-70~140
丁苯共聚物 (75/25)	-60	-50~140
聚异丁烯	-70	-50~150
丁腈共聚物 (70/30)	-41	-35~175
乙丙共聚物 (50/50)	-60	-40~150
聚二甲基硅氧烷	-120	-70~275
偏氟乙烯-全氟丙烯共聚物	-55	-50~300

为什么使用温度都稍高于玻璃化温度

研究橡胶弹性的意义：提高耐热性和耐寒性

# 1、提高耐热性

- 改变橡胶的主链结构，减少双键的存在

普通橡胶主链中，**双键**的存在增大了降解的可能性

因此需要减少主链中双键的含量。



- 改变取代基的结构

取代基是供电基团，如甲基、苯基等易氧化，耐热性差；

取代基是吸电基团，如氯，则耐热性好



## ➤ 改变交联链的结构

交联键含硫少，键能较大，耐热性好；

交联键为C-O或C-C，耐热性更好

## 2、提高耐寒性

降低  $T_g$ ，降低结晶度

利用共聚、增塑等方法降低  $T_g$ ，能改善耐寒性；

只有在常温下不易结晶的聚合物才可能成为橡胶，而增塑或共聚也有利于降低聚合物的结晶能力而获得弹性。

{ 如PVC增塑后具有弹性  
PP、PE共聚为EPR后为橡胶

## 二、高弹性的特点

### 1、形变量大

一般金属的形变量只有原试样的**1%**，而橡胶的高弹形变可达**1000%**。

原因：橡胶长链分子的**柔顺性**

橡胶分子在无外力作用时为自然蜷曲状态，拉伸时分子链沿外力方向伸展，均方末端距增大**100-1000**倍，因而形变量大。

## 2、弹性模量小

- 当外力使蜷曲的分子链伸直时，由于分子热运动，力图回复到原来的蜷曲状态，从而形成了对抗外力的回缩力，正是这种力促使橡胶的形变具有典型的**可逆性**；但回缩力不大，所以橡胶在外力很小时就可以发生很大的形变，因而弹性模量小。
- 另外，温度升高时，分子热运动比较激烈，回缩力增大，所以橡胶的弹性模量随温度的升高而增加，这与金属材料正好相反。

### 3、形变需要时间，具有松弛特性

外力作用下，形变随时间发展而发展，存在蠕变与应力松弛现象

### 4、形变伴随热效应

拉伸时放热，回缩时吸热即热弹效应

拉伸时放热的机理：

- 熵减小
- 内摩擦
- 结晶

### 三、改善橡胶态聚合物弹性的途径

#### ➤ 提高分子链的柔性

提高分子链柔性有利于材料高弹性能的改善，但是应以不结晶为前提。

#### ➤ 适度交联

适度交联有利于阻止应力作用下分子链间的滑动，克服弹性形变中永久性形变的倾向，从而能有效改善聚合物的高弹性能。

过度交联显著影响链段的运动，聚合物弹性降低。

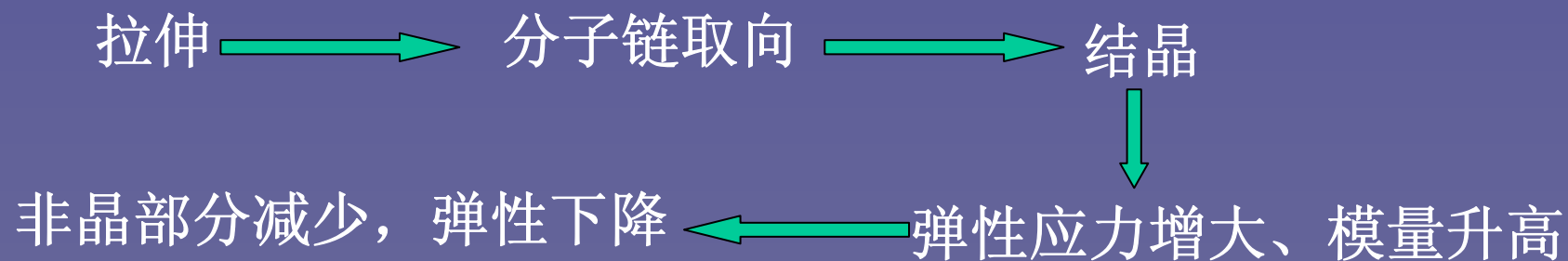
如橡胶的硫化

➤ 玻璃化温度是橡胶类聚合物的最低使用温度

➤ 加入适量增塑剂

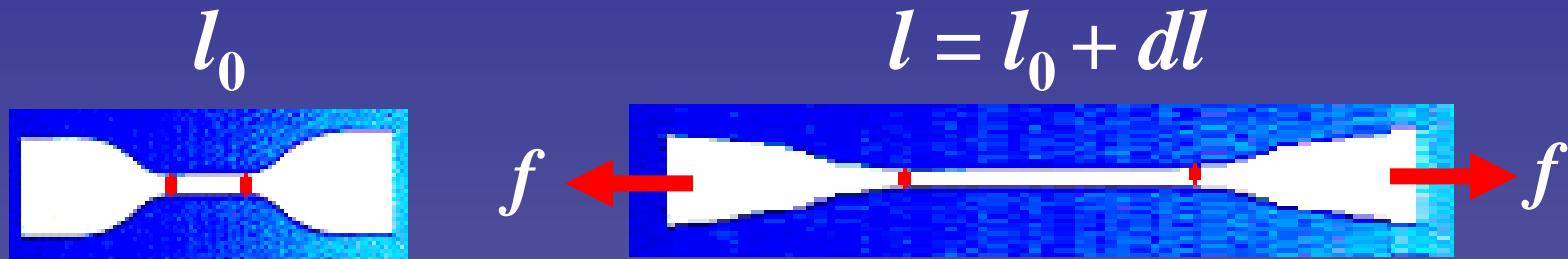
如PVC增塑后可以作为弹性体使用

➤ 长时间、高强度的反复拉伸不利于高弹性能长久维持



## 四、橡胶弹性的热力学分析

橡胶的高弹形变是可逆的，因而可用热力学第一定律和热力学第二定律进行分析



热力学第一定律:

$$dU = dQ - dW$$

内能的变化      体系吸收的热量      体系对外所做的功

$$dW = pdV - fdl$$

体积变化做功      形状变化做功

热力学第二定律:

等温可逆过程有:

$$dQ = TdS$$

有：

$$dU = TdS - pdV + fdl$$

橡胶等温拉伸过程中体积几乎不变，则：

$$dV \approx 0$$

所以：

$$dU = TdS + fdl$$

或：

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left( \frac{dS}{dl} \right)_{T,V}$$

内能变化

熵的变化

熵变难以测量，  
要变化成实验中  
可测量的物理量

物理意义：外力作用在橡胶上，一方面使橡胶的内能随着伸长而变化，另一方面使橡胶的熵随着伸长而变化。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。



根据Gibbs自由能定义：

$$G = H - TS$$

焓是一种热力学函数，对任何系统来说，焓的定义为：

$$H = U + pV$$

$U$ 为系统的内能； $P$ 为系统的压力， $V$ 为系统的体积

所以有：

$$G = U + pV - TS$$

对于微小的变化：

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - pdV + fdl$$

则有：

$$dG = fdl + Vdp - SdT$$

$$dG = fdl + Vdp - SdT$$

(1) 恒温恒压, i.e.  $T, P$  不变,  $dT = dP = 0$

$$dG = fdl, \quad f = \left( \frac{dG}{dl} \right)_{T,P}$$

(2) 恒压恒长, i.e.  $P, l$  不变,  $dP = dl = 0$

$$dG = -SdT, \quad -S = \left( \frac{dG}{dT} \right)_{P,l}$$

根据:

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left( \frac{dS}{dl} \right)_{T,V}$$

$$- \left( \frac{dS}{dl} \right)_{T,V} = \left( \frac{d}{dl} \left( \frac{dG}{dT} \right)_{P,l} \right)_{T,V} = \left( \frac{d}{dT} \left( \frac{dG}{dl} \right)_{T,P} \right)_{l,V} = \left( \frac{df}{dT} \right)_{l,V}$$

$$-S = \left( \frac{dG}{dT} \right)_{P,l}$$

$$f = \left( \frac{dG}{dl} \right)_{T,P}$$

所以有:

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} + T \left( \frac{df}{dT} \right)_{l,V}$$

——橡胶的热力学方程

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} + T \left( \frac{df}{dT} \right)_{l,V}$$

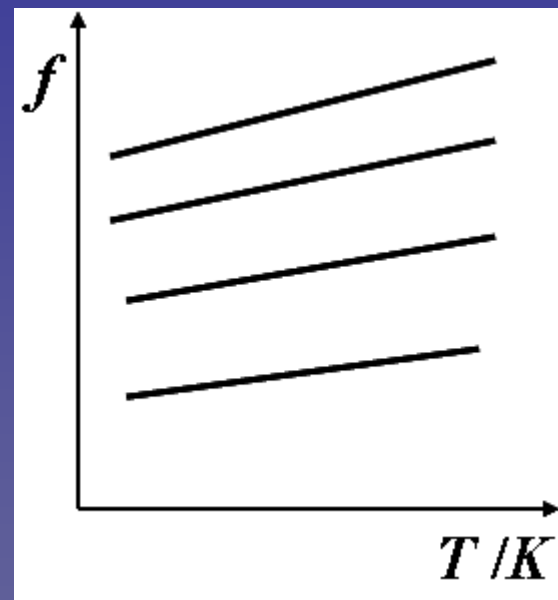
试样长度 $l$ 和体积 $V$ 不变情况下，张力 $f$ 随温度 $T$ 的变化。

## $f - T$ 曲线

将橡皮在等温下拉伸一定长度 $l$ ，然后测定不同温度下的张力 $f$ ，由张力 $f$ 对绝对温度 $T$ 做图，在形变不太大的时候得到一条直线. ( $dV=0$ )

直线的斜率为:  $\left( \frac{df}{dT} \right)_{V,l}$

直线的截距为:  $\left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V}$



结果：各直线外推到 $T=0K$ 时，几乎都通过坐标的原点

$$\left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} \approx 0$$

外力引起熵变:

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left( \frac{dS}{dl} \right)_{T,V} = -T \left( \frac{dS}{dl} \right)_{T,V}$$

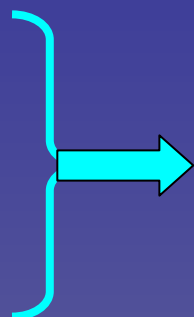
- 橡胶弹性是熵弹性
- 回弹动力是熵增

## 橡胶拉伸过程中的热力学变化：

$$dU = TdS - pdV + fdl$$

$$dQ = TdS$$

$$dU = 0, dV = 0$$


$$-dQ = fdl$$

拉伸  $dl > 0, dS < 0, dQ < 0$

拉伸放热

回缩  $dl < 0, dS > 0, dQ > 0$

回缩吸热

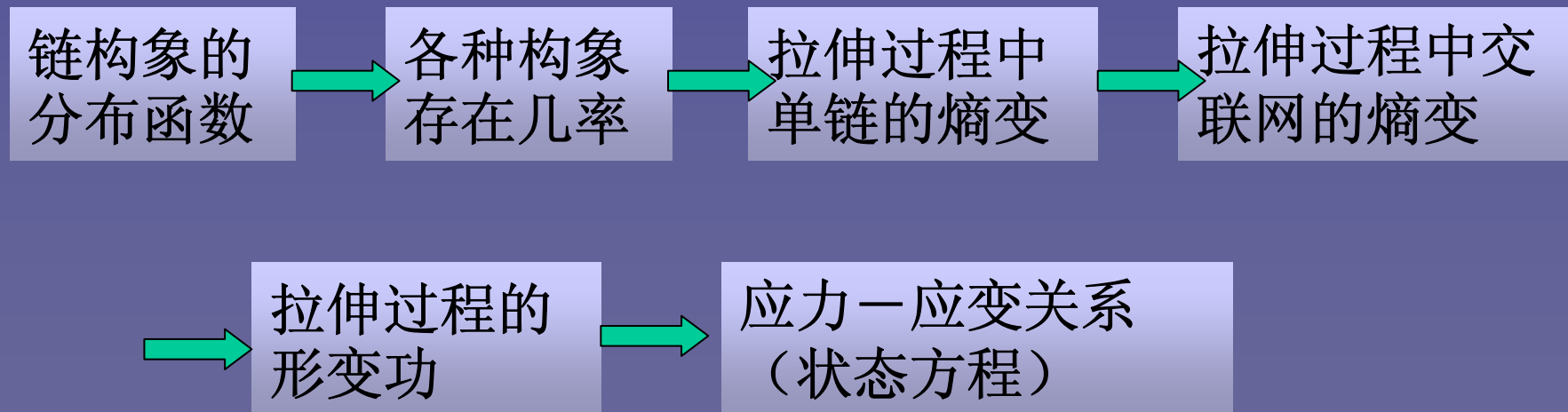
橡胶形变过程中的**热弹效应**

## 五、橡胶弹性的统计理论（了解）

橡胶弹性的本质是——**熵弹性**      内能的贡献→0

由于系统内能与链构象无关，而弹性力又归因于构象熵，因而推导时不考虑内能的影响。

推导过程如下：



## 橡胶交联网假设：

- 系统的内能与各条链的构象无关
- 每个交联点由四个有效链组成，且交联点无规分布
- 两个交联点之间的链—网链是高斯链，其末端距符合高斯分布
- 总网络各向同性，其构象总数为各个网链构象数的乘积
- 网络中各交联点被固定在其平均位置上，当系统变形时，这些交联点以相同的比率变形，即“仿射变形”



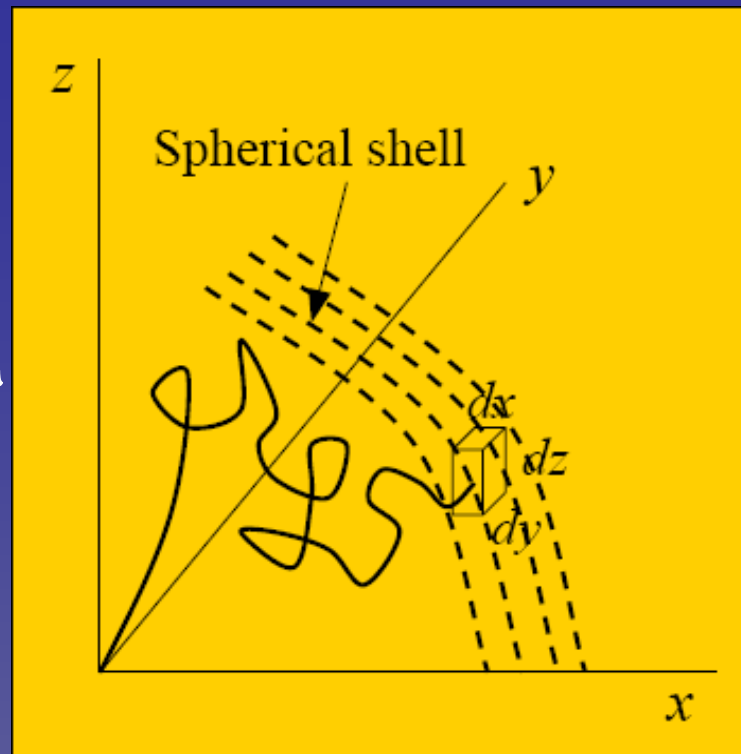
## ➤ 孤立柔性链的熵

对孤立柔性高分子链，若将其一端固定在坐标的原点(0,0,0)，那么其另一端出现在坐标(x,y,z)处小体积 $dx dy dz$ 内的几率：

等效自由结合链：

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

$$\beta^2 = \frac{3}{2n_e l_e^2} \quad n_e \text{ 为链段数目, } l_e \text{ 为链段长度}$$



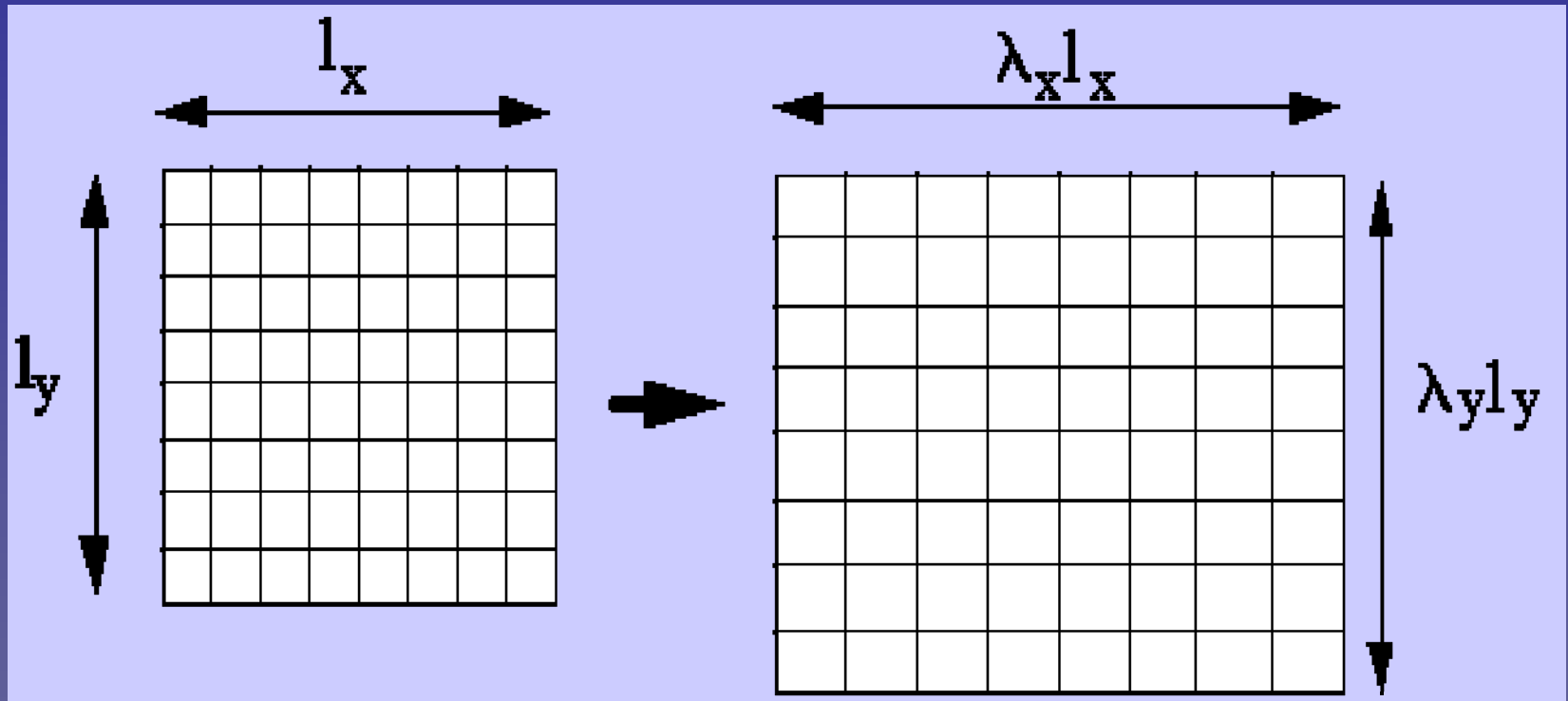
根据Boltzmann定律，体系的熵 $S$ 与体系的微观状态数（构象数） $\Omega$  的关系为：

$$S = k \ln \Omega$$

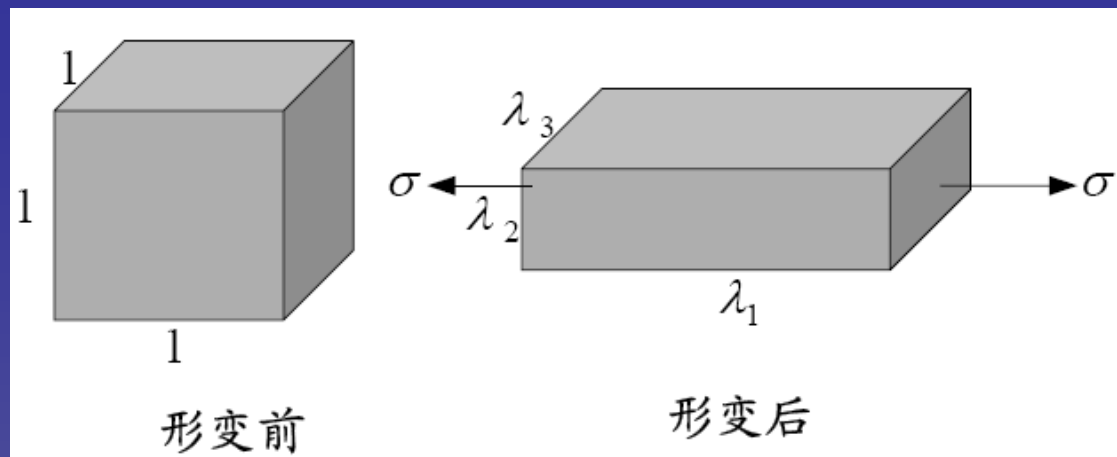
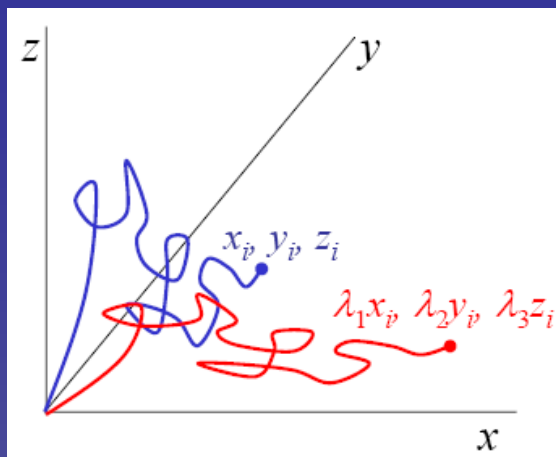
则有：

$$S = k \ln W = k \ln \left( \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)} = C - k \beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)$$

## ➤ 交联网变形时熵变



网络中的各交联点被固定在平衡位置上，当橡胶形变时，这些交联点将以相同的比率变形。



形变前:  $(x_i, y_i, z_i)$

形变后:  $(\lambda_1 x_i, \lambda_2 y_i, \lambda_3 z_i)$

主伸长比率  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$

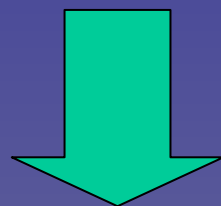
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{形变前构象熵: } S_{i,u} = C - k\beta_i^2 (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) \\ \text{形变后构象熵: } S_{i,d} = C - k\beta_i^2 (\lambda_1^2 x_i^2 + \lambda_2^2 y_i^2 + \lambda_3^2 z_i^2) \end{array} \right.$$

构象熵变化:  $\Delta S = S_{i,d} - S_{i,u}$

## 形变时交联网的熵变

整个交联网总构象熵的变化，应为交联网中全部网链熵变的和，假设网链总数为  $N$ ，则交联网总熵变为：

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



取平均值

$$\Delta S = -kN\beta^2 [(\lambda_1^2 - 1)\bar{x}^2 + (\lambda_2^2 - 1)\bar{y}^2 + (\lambda_3^2 - 1)\bar{z}^2]$$

橡胶交联网各向同性，则：

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3} \overline{h^2} \Rightarrow \text{为均方末端距}$$

从而有：

$$\Delta S = -\frac{1}{3} \overline{h^2} k N \beta^2 [(\lambda_1^2 - 1) + (\lambda_2^2 - 1) + (\lambda_3^2 - 1)]$$

对高斯链有：

$$\overline{h_0^2} = Z b^2 = \frac{3}{2 \beta^2} = \overline{h^2}$$

则：

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

## ➤ 交联网状态方程:

形变过程中内能不变,  $\Delta u = 0$

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

恒温过程中, 体系Helmholtz自由能 $\Delta A$ 的减少等于对外界所做的功 $\Delta W$ 。

$$-\Delta A = \Delta W$$

单轴拉伸且体积不变时

$$\left. \begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda \quad \lambda_2 = \lambda_3 \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \lambda_2 = \lambda_3 \\ = 1 / \sqrt{\lambda} \end{array}$$

$$W = \frac{1}{2} NkT \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \longrightarrow \text{橡胶弹性储能方程}$$



交联网形变时体积不变，则

$$dA = fdl$$

故：

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

如果试样起始界面积为  $A_0$ ，体积  $V_0 = A_0 l_0$ ，并用  $N_0$  表示

单位体积内的网链数，即网链密度  $N_0 = N / V_0$ ，则拉伸应力：

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

即交联橡胶状态方程，描述交联橡胶的应力应变关系

## 思考题：

- 1、不受外力作用，橡皮筋受热伸长；在恒定外力作用下，受热收缩，试用高弹性热力学理论解释。
- 2、在交联橡胶下悬一砝码，保持外界不变，升温时会发生什么现象？
- 3、今有**B-S-B**型、**S-B-S**型及**S-I-S**型、**I-S-I**型四种嵌段共聚物，问其中哪两种可用作热塑性橡胶？（**I**代表异戊二烯）

# 第三节 高聚物的力学松弛 ——粘弹性

## 学习目的:

1. 熟悉聚合物的粘弹性现象和分子机理（包括蠕变现象，应力松弛现象，滞后现象，力学损耗等）。
2. 熟悉储能模量、损耗模量、损耗角正切、对数减量之间关系。
3. 熟悉时温等效原理（WLF方程）及应用。
4. 了解测定高聚物粘弹性的实验方法。

# 一、高聚物的力学松弛现象

## 粘弹性:

聚合物形变的发展具有时间依赖性，这种性质介于理想弹性体(暂时形变)和理想粘性体（永久形变）之间，称为粘弹性。

## 力学松弛:

高聚物的力学性质随时间的变化通称为力学松弛。

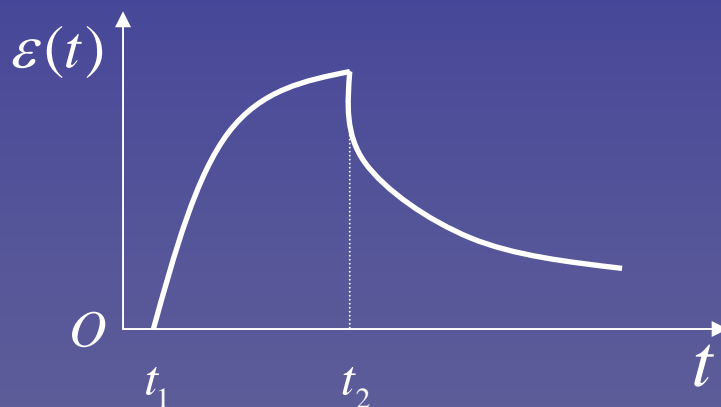
粘弹性是一种力学松弛行为。

粘弹性分类: { 静态粘弹性: 蠕变、应力松弛  
动态粘弹性: 滞后、内耗

## ➤ 蠕变

定义：

在一定温度和较小的恒定应力下，聚合物形变随时间而逐渐增大的现象。



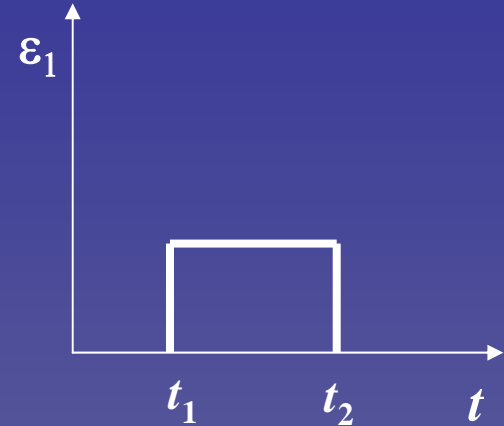
聚合物的蠕变曲线

高聚物蠕变性能反映了材料的尺寸稳定性和长期负载能力

# 高聚物蠕变包括三个形变过程

## (1) 普弹形变 $\varepsilon_1$

聚合物受力时，瞬时发生的高分子链的键长、键角变化引起的形变，形变量较小，服从虎克定律，当外力除去时，普弹形变立刻完全回复。

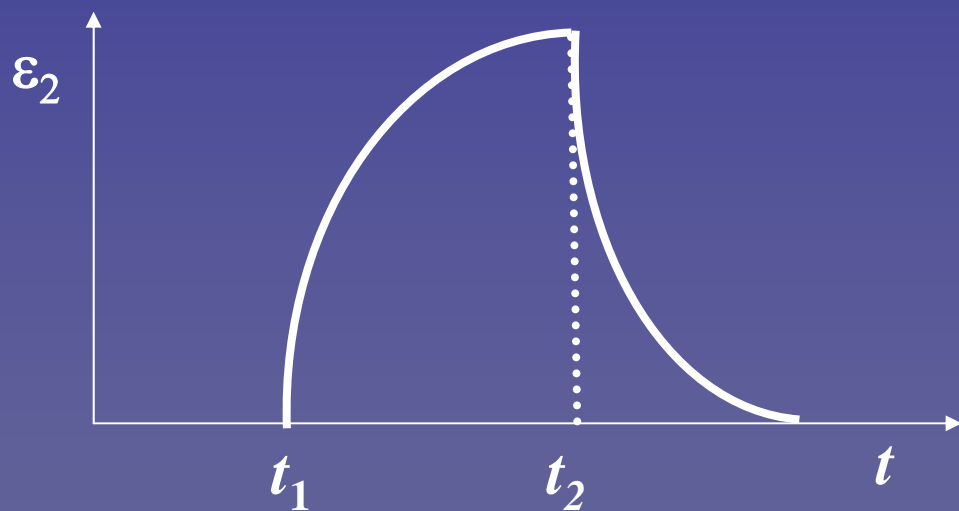


普弹形变示意图

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1}$$

## (2) 高弹形变 $\varepsilon_2$

聚合物受力时，高分子链通过链段运动产生的形变，形变量比普弹形变大得多，但不是瞬间完成，形变与时间相关。当外力除去后，高弹形变逐渐回复。

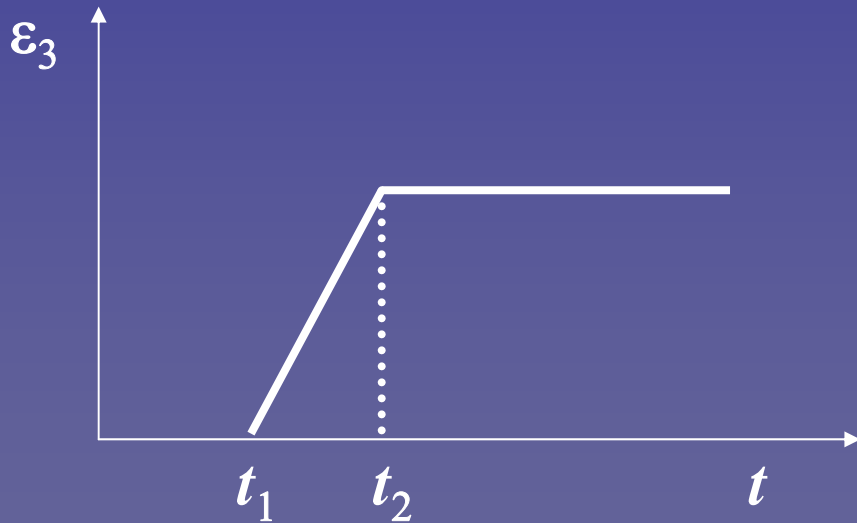


$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau})$$



### (3) 粘性流动 $\varepsilon_3$

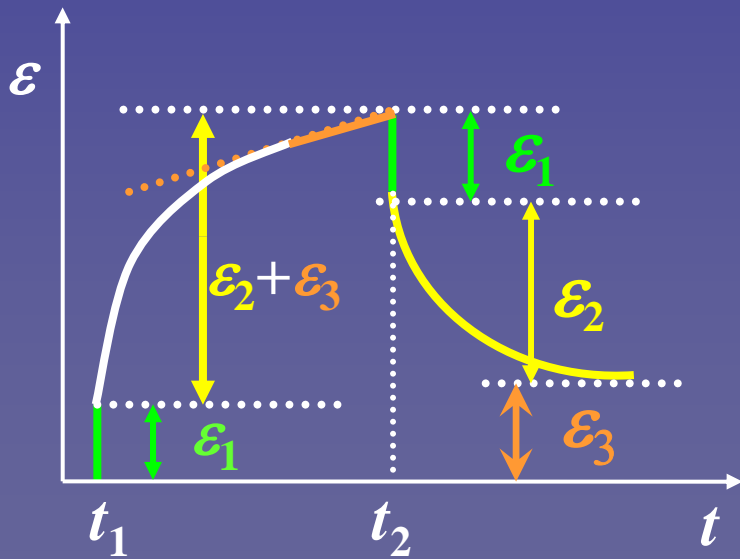
当高聚物分子间没有化学交联结构存在时，受力时发生分子链的相对位移，外力除去后粘性流动不能回复，是**不可逆形变(永久形变)**。



$$\varepsilon_3 = \frac{\sigma}{\eta_3} t$$

高聚物在受到外力作用时，以上三种形变同时发生，材料的总形变为：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \sigma \left[ \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{t}{\eta_3} \right]$$

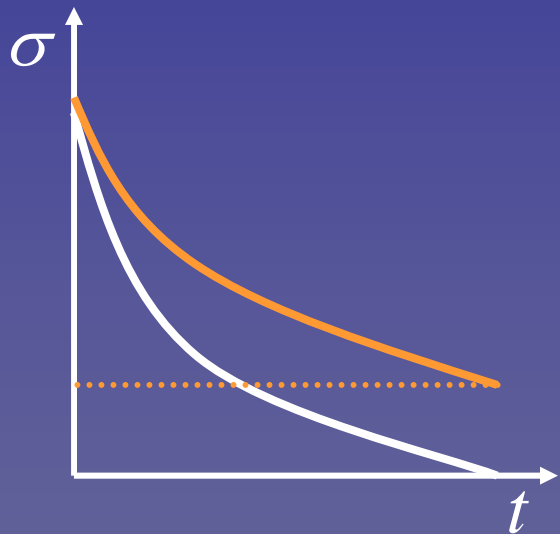


- 加力瞬间，键长、键角立即产生形变，形变直线上升
- 通过链段运动，构象变化，使形变增大
- 分子链之间发生质心位移

## ➤ 应力松弛

定义：

在恒定温度和形变保持不变的情况下，高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。



高聚物的应力松弛曲线

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{线形聚合物} \\ \text{交联聚合物} \end{array} \right.$

分子间不能滑移，应力只能松弛到一平衡值。

## 注意：

1. 高分子链的构象重排和分子链滑移是导致材料蠕变和应力松弛的**根本原因**。
2. 蠕变和应力松弛都与温度有关，又都反映高聚物内部分子运动情况。
3. 影响蠕变和应力松弛的因素有：
  - i：结构（内因），一切增加分子间作用力的因素都有利于减少蠕变和应力松弛，如增加相对分子质量、交联、结晶、取向、引入刚性基团、添加填料等。
  - ii：温度或外力（外因），温度太低（或外力太小），蠕变和应力松弛慢且小，短时间内观察不到；温度太高（或外力太大），形变发展很快，形变以粘流为主，也观察不到。只有在**玻璃化转变区**才最明显。

按外力（ $\sigma$ ）、形变（ $\varepsilon$ ）、温度（ $T$ ）、和时间（ $t$ ）四参量变化关系不同，有四种力学行为，它们是固定两个参量研究另两个参量之间的关系。

力学行为曲线	$\sigma$	$\varepsilon$	$T$	$t$	所研究的关系
热机械曲线	固定	改变	改变	固定	$\varepsilon = f(T)_{\sigma, t}$
应力—应变曲线	改变	改变	固定	固定	$\sigma = f(\varepsilon)_{T, t}$
蠕变曲线	固定	改变	固定	改变	$\varepsilon = f(t)_{\sigma, T}$
应力松弛曲线	改变	固定	固定	改变	$\sigma = f(t)_{\varepsilon, T}$

## ➤ 滞后

### 动态粘弹性:

在交变应力或交变应变作用下，聚合物材料的应变或应力随时间的变化，主要包括滞后和力学损耗。

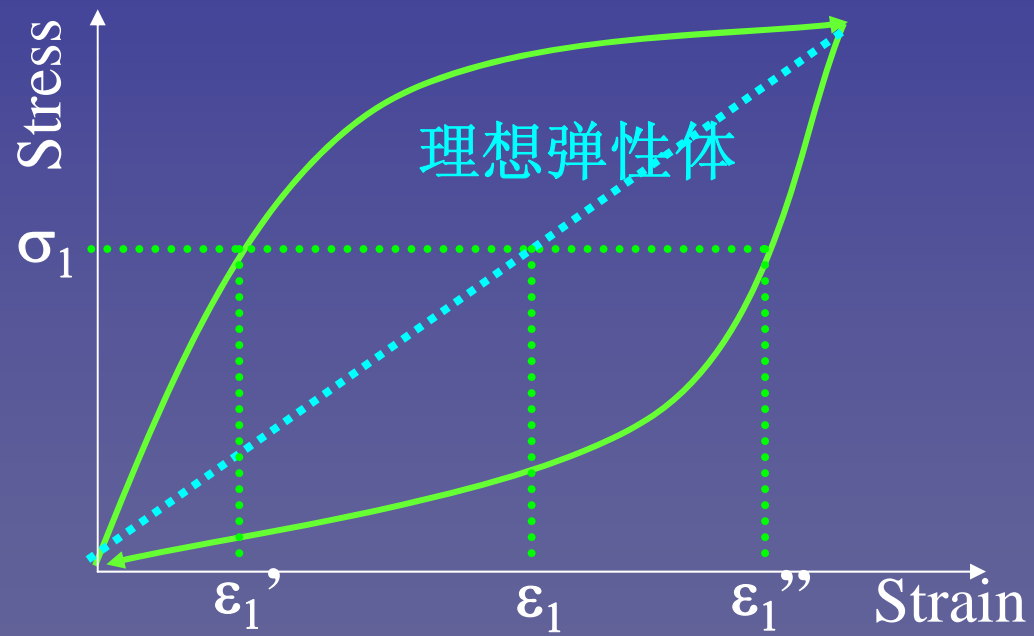
### 滞后:

高聚物在交变应力作用下，应变落后于应力变化的现象称为滞后

应力的变化:  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$

应变的变化:  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta)$

弹性体在拉伸或回缩时均产生滞后现象



## 产生滞后的原因：

### ➤ 链段及分子链运动的松弛特性

### ➤ 内摩擦

高聚物在外力作用下，由于**内摩擦力**的存在，链段通过热运动达到平衡需要一定的时间，由此产生应变跟不上应力的变化，有一个相位差。外力作用的**频率**和**温度**对滞后有很大的影响。

### ➤ 诱导结晶

橡胶类材料最明显：拉伸放热，回缩吸热



## ➤ 内部结构的局部破坏

橡胶填充体系普遍存在

## ➤ 微区域内的变形

具有明显两相结构的橡胶如嵌段共聚或互穿网络热塑性橡胶在受力情况下普遍存在

## ➤ 力学损耗（阻尼，或内耗）

定义：

存在滞后现象时，每一次拉伸一回缩循环中所消耗的功，称为力学损耗（内耗）

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta)$$

力学损耗角  
(相位差)

$\delta$  越大，说明链段运动越困难。

每一个拉伸回缩循环周期中以热的形式损耗的功：

$$\Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta \quad \delta \text{ 决定内耗的大小}$$

$$\delta = 0 \longrightarrow \Delta W = 0$$

——所有能量都以弹性能量的形式存储起来，  
没有热耗散

$$\delta = 90^\circ \longrightarrow \Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0$$

——所有能量都耗散掉了

常用  $\tan \delta$  来表示内耗的大小

如果:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

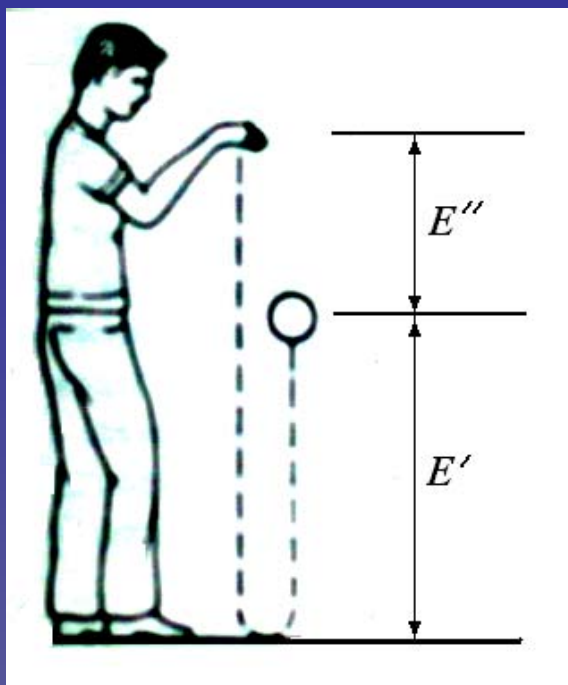
$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

展开

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t$$

与应变同相位,  
相当于弹性

与应变相差90°角,  
相当于粘性



定义:

$$\begin{cases} E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \\ E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \end{cases}$$

则:

$$\sigma(t) = E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t$$

$$E^* = \underbrace{E'}_{\text{存贮模量}} + i \underbrace{E''}_{\text{损耗模量}}$$

存贮模量, 反映弹性大小

损耗模量, 反映内耗大小

$E'$  为实数模量或称**储能模量**, 反映的是材料变形过程中由于弹性形变而储存的能量;

$E''$  为虚数模量或称**损耗模量**, 反映材料变形过程中以热损耗的能量

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{表示内耗的大小}$$


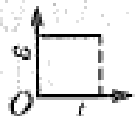

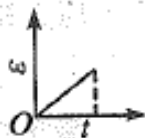

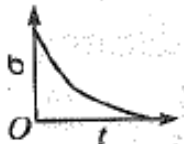
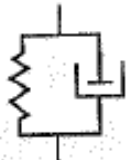
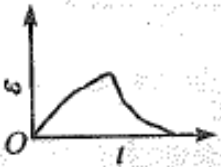
$\delta = 0$  ,  $\tan \delta = 0$  , 没有热耗散

$\delta = 90^\circ$  ,  $\tan \delta = \infty$  , 全耗散掉

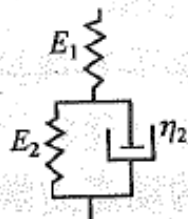
高聚物在作为橡胶轮胎使用时, 要求内耗越小越好; 相反, 作为减震吸声等材料使用时, 要求内耗要大一些才好。

## 二、粘弹性的力学模型

表 8-3 各种力学模型对照表

模型名称	示意图	力学行为	模拟对象	方程
理想弹簧			普弹	胡克定律 $\sigma = E\epsilon$ 或 $\epsilon = \sigma/E$
理想黏壶			黏流	牛顿流体定律 $\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$ 或 $\epsilon = \frac{\sigma}{\eta} \cdot t$
Maxwell 模型 (串联模型)			应力松弛 (线形聚合物)	运动方程(应力-应变方程,下同) $\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$ 应力松弛方程(运动方程的解,下同) $\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$
Voigt 模型或 Kelvin 模型 (并联模型)			蠕变 (交联聚合物)	运动方程 $\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}$ 蠕变方程 $\epsilon(t) = \epsilon(\infty)[1 - \exp(-t/\tau)]$

三元件模型

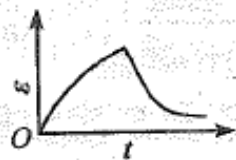
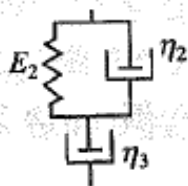


蠕变  
(交联聚  
合物)

蠕变方程

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} [1 - \exp(-t/\tau)]$$

三元件模型

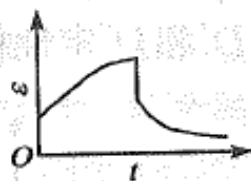
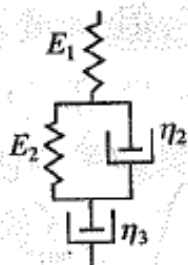


蠕变  
(线形聚  
合物)

蠕变方程

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_2} [1 - \exp(-t/\tau)] + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$$

四元件模型  
(Burger 模  
型)

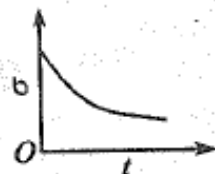
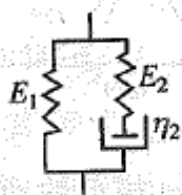


蠕变  
(线形聚  
合物)

蠕变方程

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} [1 - \exp(-t/\tau)] + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$$

三元件模型  
(标准线性固  
体模型)




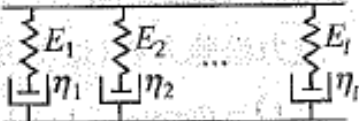
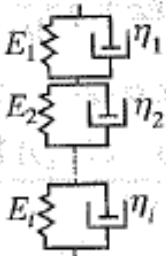
应力松弛  
(交联聚  
合物)

运动方程

$$\sigma + \tau \frac{d\sigma}{dt} = E_1 \epsilon + (E_1 + E_2) \tau \frac{d\epsilon}{dt}$$



续表

模型名称	示意图	力学行为	模拟对象	方程
				应力松弛方程
			蠕变	$\sigma = E_1 \epsilon + (\sigma_0 - E_1 \epsilon) \exp(-t/\tau)$
			(交联聚 合物)	蠕变方程
				$\epsilon(t) = \epsilon(\infty) \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{E_1}{E_1 + E_2} \right) \frac{t}{\tau} \right] \right\}$
广义 Maxwell 模 型		应力松弛 (含多重运 动单元的实 际聚合物)		$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau)$
广义 Voigt 模型		蠕变 (含多重运 动单元的实 际聚合物)		$D(t) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d(\ln \tau)$

注:  $H(\ln \tau)$  和  $L(\ln \tau)$  分别为对数应力松弛时间谱和对数蠕变时间谱。

### 三、粘弹性与时间、温度的关系——时温等效原理

观察某种力学响应或力学松弛现象有两种办法：



低温下长时间观察

高温下短时间观察

较高温度下短时间内的粘弹性能**等**  
**同于**较低温度下长时间内的粘弹  
性能

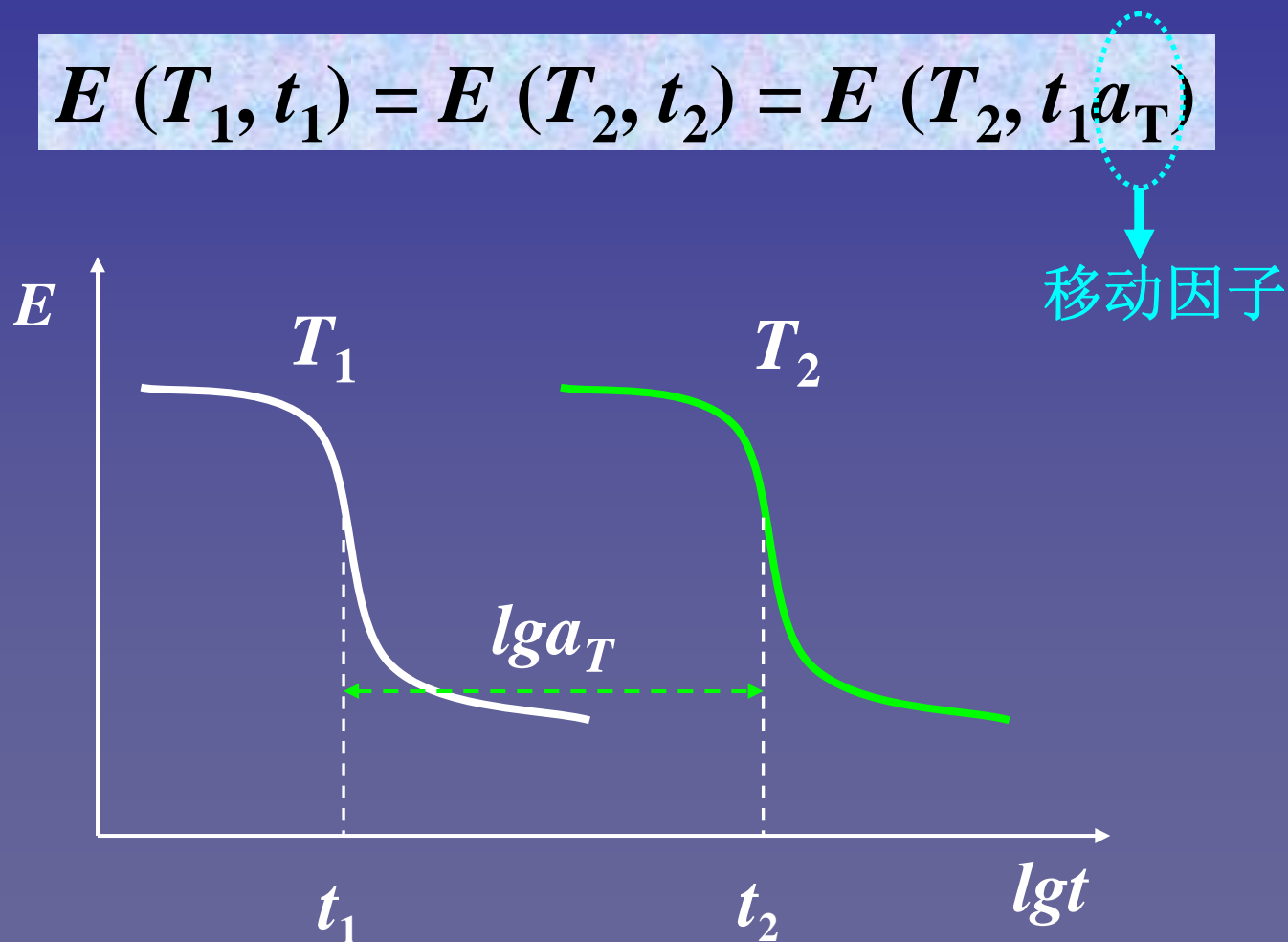
两种条件下对应的是  
同一种分子运动机理

时温等效：

即**升高温度**与**延长时间**能够达到同一个结果。

时温等效原理示意图：

$$E(T_1, t_1) = E(T_2, t_2) = E(T_2, t_1 a_T)$$



WLF方程:

$$\lg a_T = \frac{-c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

以聚合物  $T_g$  为参考温度, 适用温度范围:  $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$

## 四、Boltzmann叠加原理

**Boltzmann**叠加原理指出高聚物的力学松弛行为是其整个历史上诸松弛过程的线性加和的结果。对于蠕变过程，每个负荷对高聚物的变形的贡献是独立的，总的蠕变是各个负荷引起的蠕变的线性加和。对于应力松弛，每个应变对高聚物的应力松弛的贡献也是独立的，高聚物的总应力等于历史上诸应变引起的应力松弛过程的线性加和。

## 五、 聚合物粘弹性的研究方法

高温蠕变仪



应力松弛仪

