

第二节 高分子材料的高弹性和粘弹性

本章第二、三节介绍高分子材料力学性能。力学性能分强度与形变两大块，强度指材料抵抗破坏的能力，如屈服强度、拉伸或压缩强度、抗冲击强度、弯曲强度等；形变指在平衡外力或外力矩作用下，材料形状或体积发生的变化。对于高分子材料而言，形变可按性质分为弹性形变、粘性形变、粘弹性形变来研究，其中弹性形变中包括普通弹性形变和高弹性形变两部分。

高弹性和粘弹性是高分子材料最具特色的性质。迄今为止，所有材料中只有高分子材料具有高弹性。处于高弹态的橡胶类材料在小外力下就能发生 100-1000% 的大变形，而且形变可逆，这种宝贵性质使橡胶材料成为国防和民用工业的重要战略物资。高弹性源自于柔性大分子链因单键内旋转引起的构象熵的改变，又称熵弹性。粘弹性是指高分子材料同时既具有弹性固体特性，又具有粘性流体特性，粘弹性结合产生了许多有趣的力学松弛现象，如应力松弛、蠕变、滞后损耗等行为。这些现象反映高分子运动的特点，既是研究材料结构、性能关系的关键问题，又对正确而有效地加工、使用聚合物材料有重要指导意义。

一、高弹形变的特点及理论分析

（一）高弹形变的一般特点

与金属材料、无机非金属材料形变相比，高分子材料的典型高

弹形变有以下几方面特点。

1、小应力作用下弹性形变很大，如拉应力作用下很容易伸长100%~1000%（对比普通金属弹性体的弹性形变不超过1%）；弹性模量低，约 10^{-1} ~10MPa（对比金属弹性模量，约 10^4 ~ 10^5 MPa）。

2、升温时，高弹形变的弹性模量与温度成正比，即温度升高，弹性应力也随之升高，而普通弹性体的弹性模量随温度升高而下降。

3、绝热拉伸（快速拉伸）时，材料会放热而使自身温度升高，金属材料则相反。

4、高弹形变有力学松弛现象，而金属弹性体几乎无松弛现象。

高弹形变的这些特点源自于发生高弹性形变的分子机理与普弹形变的分子机理有本质的不同。

（二）平衡态高弹形变的热力学分析

取原长为 l_0 的轻度交联橡胶试样，恒温条件下施以定力 f ，缓慢拉伸至 $l_0 + dl$ 。所谓缓慢拉伸指的是拉伸过程中，橡胶试样始终具有热力学平衡构象，形变为可逆形变，也称平衡态形变。

按照热力学第一定律，拉伸过程中体系内能的变化 dU 为：

$$dU = dQ - dW$$

（4-13）

式中 dQ 为体系吸收的热量，对恒温可逆过程，根据热力学第二定律有，

$$dQ = TdS$$

（4-14）

dW 为体系对外所做的功，它包括拉伸过程中体积变化的膨胀功 PdV 和拉伸变形的伸长功 $-fdl$

$$dW = PdV - fdl$$

(4-15)

注意伸长功是外界对体系做功，故为负值。将 dQ 、 dW 两式代入 dU 式中得

$$dU = TdS - PdV + fdl$$

(4-16)

设拉伸过程中材料体积不变¹， $PdV=0$ ，则

$$dU = TdS + fdl$$

(4-17)

恒温恒容条件下，对 l 求偏微商得到：

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

(4-18)

即

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

(4-19)

上式称橡胶等温拉伸的热力学方程，表明拉伸形变时，材料中的平衡张力由两项组成，分别由材料的内能变化 ΔU 和熵变化 ΔS 提供。

若橡胶是理想橡胶，即假定不存在分子内和分子间作用力，弹性变形时，体系内能不变化，则有

¹ 实验是在恒温恒压条件下进行的，由于橡胶在拉伸形变中体积变化很小，作为一级近似，将其看作恒温恒容实验。

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

(4-20)

这意味着理想橡胶在等温拉伸过程中，弹性回复力主要是由体系熵变所贡献的。在拉力作用下大分子链由原来卷曲状态变为伸展状态，构象熵减少；而由于热运动，分子链有自发地回复到原来卷曲状态的趋势，由此产生弹性回复力。这种构象熵的回复趋势，会由于材料温度的升高而更加强烈，因此温度升高，弹性应力也随之升高。另外构象熵减少， $dS < 0$ ，由（4-14）式知， dQ 是负值。这就是说，在拉伸过程中橡胶会放出热量，橡胶是热的不良导体，放出的热量使自身温度升高。

理想橡胶只是一种理想模型，实际橡胶发生弹性变形时，弹性回复力中除有熵变贡献外，也有内能变化的贡献，大约只占 1% 左右。这是由于实际橡胶变形时，因分子链中键长、键角及分子间相互作用改变而引起体系内能变化所致。图 4-7 为规定温度下橡胶拉伸的弹性回复应力（等于 f 除以试样截面积）随伸长率的变化图。设试样由原长 l_0 缓慢拉伸到 l ，定义伸长率 $= (l - l_0) / l_0$ ，拉伸比 $= l / l_0$ 。图中同时给出熵变和内能变化对应力的贡献，由图看到，大伸长率时（100% 以上）熵贡献占主导地位；小伸长率时（0~10%）内能的贡献也不可忽视。

图 4-7 橡胶拉伸时，弹性回复力随伸长率 的变化

按照热力学函数关系，在恒压拉伸过程中，体系 Gibbs 自由能

$G = U + pV - TS$ 的微分为：

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= TdS - pdV + fdl + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= fdl + Vdp - SdT = fdl - SdT \end{aligned} \quad (4-21)$$

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

(4-22)

通过代换，得到：

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T, V} = \left[\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{l, p} \right]_{T, V} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T, p} \right]_{l, V} = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l, V} \quad (4-23)$$

代入 (4-19) 式中，橡胶拉伸的热力学方程可写成：

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

(4-24)

根据 (4-24) 式，测量橡胶试样在不同伸长率下，弹性拉力随实验环境温度的变化关系，结果如图 4-8 所示。分析得知，图中直线的斜率代表确定的伸长率下体系熵变对弹性力的贡献（熵弹性），直线截距为体系内能变化对弹性力的贡献（能弹性）。由图可知，伸长率越大，直线斜率越大，表明熵变的贡献越大；外推到 $T = 0 \text{ K}$ ，所有直线的截距几乎都等于零，说明橡胶拉伸过程中，能弹性的成分很小。

图 4-8 确定伸长率下，橡胶弹力与温度的关系

要理解熵变化对橡胶弹性的贡献，应从材料变形时分子网链构象熵的变化谈起。交联橡胶和处于高弹态的高分子材料，分子链间存在化学的（如硫化）或物理的（如缠结）交联点，使所有分子链形成一个大网络。在原始状态下，由于热运动，交联点间的网链可看作高斯链，处于高几率的无规线团状，构象熵很大。一旦受到外力发生变形时，分子链网络将随之变形（图 4-9）。所有网链同时变形的结果将使网链的有序性提高，而体系总的构象熵减少。运用统计理论，可以从单位体积网链构象熵的变化求出弹性应力的大小，

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

(4-25)

式中 ρ 为橡胶的密度， $\overline{M_c}$ 为交联点间网链的平均分子量， λ 为材料拉伸比。上式称为硫化橡胶的状态方程式，公式表明橡胶发生高弹变形时，应力与网链平均分子量成反比，与温度成正比。外力撤除后，由于热运动，网链构象熵自动增大，恢复无规线团状，恢复变形。

图 4-9 材料变形引起网链构象变化示意图

(a) 材料发生均匀应变； (b) 一根网链随之变形

在小形变下，拉伸比 λ 与应变（即伸长率） ε 有如下关系：

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \lambda - 1, \quad \lambda = 1 + \varepsilon \quad (4-26)$$

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

代入 (4-25) 式得到：

$$\sigma = \frac{3 \rho RT}{M_c} \cdot \varepsilon$$

(4-27)

于是得到硫化橡胶的杨氏模量 E 和剪切模量 G ：

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{3 \rho RT}{M_c}$$

(4-28)

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} = \frac{E}{3} = \frac{\rho RT}{M_c}$$

(4-29)

式中 ν 为泊松比，对理想橡胶， $\nu = 1/2$ 。由此可知，若能测定硫化橡胶微小形变时的杨氏模量 E 或剪切弹性模量 G ，就可算出交联点间网链的平均分子量 $\overline{M_c}$ ，进而求得单位体积的网链数目和硫化橡胶交联密度。

二、线性粘弹性现象及其数学描述

讨论理想橡胶时，假定分子内和分子间不存在作用力，胶料变形时体系内能不变化，弹性力完全由卷曲分子链构象熵变化引起。实际上对于真实高分子材料，尤其未交联聚合物，其分子间有内摩擦，分子链运动时损耗能量，发生变形时，除弹性形变外，还有粘性形变和损耗，应力和形变也不能立即建立平衡对应关系，而有一个松弛过程。这种粘性、弹性行为同时存在的现象是高分子材料的另一重要特点，简称粘弹性。假如这种粘弹性可简单地看作符合虎克定律的线性弹性行为和符合牛顿定律的线性粘性行为的组合，则称线性粘弹性，否则称非线性粘弹性。本节主要讨论高分子材料的线性粘弹性现象及其数学描述。

（一） 应力松弛现象，Maxwell 模型

恒温下将试样迅速拉伸到一定长度，保持该应变 ϵ_0 不变，发现试样内应力随时间逐渐衰减，这种现象称应力松弛。如图 4-10。其中未交联高分子材料的内应力可最终衰减至零，而交联试样的内应力衰减至某一平衡值。

图 4-10 高分子材料的应力松弛曲线

产生应力松弛的原因是，变形时，材料内的应力因分子链结构的各向异性而有一个由不均匀分布到均匀分布的演变过程，这个过程是

通过分子链的变形、移动、重排而实现的，需要一定时间。由于材料粘度大，这个过程可能较长。对于未交联高分子，分子链通过移动、重排，可将其中应力一直衰减至零。对于交联高分子，因分子链形成网络，不能任意移动，最后应力只能衰减到与网络变形相应的平衡值。

应力松弛现象可以用简单的机械模型形象地说明。模型由一个虎克弹簧（弹性模量为 E ）和一个装有牛顿液体的粘壶（粘度为 η ）串联组成，称作 Maxwell 模型（图 4-11）。

图 4-11 Maxwell 模型

受到外应力时，虎克弹簧瞬时变形，弹性力按虎克定律计算等于 $\sigma_{\text{ela.}} = E \cdot \varepsilon_{\text{ela.}}$ 。同时粘壶中活塞开始移动，粘性力按粘性流体的牛顿定律计算，等于 $\sigma_{\text{plas.}} = \eta \cdot \frac{d\varepsilon_{\text{plas.}}}{dt}$ 。

弹簧和粘壶串联，其所受的应力应相同： $\sigma = \sigma_{\text{ela.}} = \sigma_{\text{plas.}}$ ；而总应变应为两者应变之和： $\varepsilon = \varepsilon_{\text{ela.}} + \varepsilon_{\text{plas.}}$ 。将应变对时间求微商，得

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_{\text{ela.}}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{\text{plas.}}}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

（4-30）

该公式称 Maxwell 模型的运动方程式。讨论应力松弛时，应变保持不变， $\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{常数}$ ，故有

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

(4-31)

令 $\tau = \frac{\eta}{E}$ ，称模型的松弛时间，积分上式得：

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

(4-32)

式中 σ_0 是模型受力变形时的起始应力， $\sigma(t)$ 是在时间 t 所观测到的内应力。

(4-32) 式表明，在恒温、恒应变条件下，材料内应力随时间 t 以 e 指数形式衰减。当 $t = \tau$ 时， $\sigma/\sigma_0 = 1/e$ ，也即松弛时间 τ 等于内应力衰减到起始应力 σ_0 的 $1/e$ 倍所需的时间。松弛时间 τ 由模型的粘性系数和弹性模量决定，恰好反映了松弛现象是材料粘、弹性共同作用的结果。对于一种确定的材料，若粘度 η 和弹性模量 E 都是常数，则 τ 也是常数，具有时间的量纲。 $\sigma(t)$ 除以应变 ε_0 ，得到 t 时刻材料的弹性模量 $E(t)$ ：

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{-\frac{t}{\tau}} = E e^{-\frac{t}{\tau}}$$

(4-33)

$E(t)$ 称应力松弛模量，它也随时间 t 以 e 指数形式衰减； E 即弹簧模量，也称初始模量。

(二) 蠕变现象，Kelvin 模型

在恒温、恒负荷条件下，高分子材料的形变随时间逐渐增大的现

象称为蠕变现象。作如图 4-12 的实验，对试样施加一个恒定的应力 σ ，试样将发生如下的变形：1) 瞬时弹性形变 ϵ_1 。该形变为普弹形变，服从虎克定律，由分子链中键长、键角等的小形变引起。2) 推迟弹性形变 ϵ_2 ，也称蠕变。该形变随时间延长而发展，和应力松弛一样，蠕变也是因为大分子间的粘性阻力使形变和应力不能立即建立平衡，而须推迟一段时间所致。蠕变属于弹性形变，应力取消后，形变能逐渐恢复。3) 粘性流动 ϵ_3 。形变足够大时，未交联的分子链在外力作用下会发生相对位移，相当于发生粘性流动，使形变继续发展。这种变形属于永久变形（即塑性变形），外力撤消后也不能恢复。对于理想交联高分子，分子链不能发生相对位移，不存在粘性流动和永久变形。

可以看出，材料的蠕变程度反映了材料的尺寸稳定性，用塑料制作机械零件时，总是希望零件能在一定负载下长期使用而不改变形状，可见研究蠕变现象有重要的实际意义。

图 4-12 高分子材料的蠕变和蠕变恢复曲线

蠕变（推迟弹性形变）可用 Kelvin 模型（图 4-13）描述，它由一个虎克弹簧（弹性模量为 E ）和一个牛顿粘壶（粘度为 η ）并联组

成。当受外力作用时，由于粘壶的阻碍作用，弹簧慢慢拉开，表明变形推迟发生，达到平衡变形要等待一段时间。当外力去掉后，弹簧回缩，同样也受到粘壶的阻碍，弹簧带动粘壶的活塞缓慢回到原状，而不留永久变形。

图 4-13 Kelvin 模型

由模型知，当受外力作用时，弹簧和粘壶的变形量相同，

$\varepsilon = \varepsilon_{\text{ela.}} = \varepsilon_{\text{plas.}}$ ，而外力由弹簧和粘壶共同承担，故

$$\sigma(t) = \sigma_{\text{ela.}} + \sigma_{\text{plas.}} = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

(4-34)

蠕变时应力是恒定的， $\sigma(t) = \sigma_0$ ，故有

$$\frac{\sigma_0}{E} = \varepsilon + \frac{\eta}{E} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

(4-35)

解此一阶常微分方程，得

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{E}{\eta} t}\right)$$

(4-36)

令 $\tau = \frac{\eta}{E}$ ，称推迟时间，它与松弛时间有同样的物理意义，则

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

(4-37)

此式描述了恒温、恒应力下，材料蠕变的发展规律。

当作用力时间 t 很长时，变形达到平衡变形值 ε_{∞}

$$\varepsilon(t = \infty) = \frac{\sigma_0}{E} = \varepsilon_{\infty}$$

(4-38)

公式 (4-37) 改写成：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

(4-39)

以应力 σ_0 除等式两边得：

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = J(t) = J_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\sigma_0} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

(4-40)

式中 $J(t)$ 称时间 t 时材料的蠕变柔量， J_{∞} 为材料的最大柔量，也称平衡柔量。柔量也常用作蠕变的度量，它表示单位应力引起材料的变形。

(三) 复杂粘弹性模型

Maxwell 模型和 Kelvin 模型的特点之一是它们只有单个松弛时间，因此只能描述具有单松弛时间的粘弹性现象。由于运动单元的多重性，真实聚合物实际有多个松弛时间 τ_i ，组成松弛时间谱，其粘弹性行为要复杂得多。图 4-14 给出一种天然橡胶的应力松弛实验曲线及用单松弛时间的 Maxwell 模型计算的理论曲线，可以看出理论曲线

与实际实验值差别较大。

图 4-14 一种天然橡胶的应力松弛实验与计算结果的对比

为了更好地描述实际聚合物的粘弹性行为，人们设计了许多复杂的模型。

并联 Maxwell 模型 将若干个分别具有不同松弛时间的 Maxwell 模型并联连接，形变时，各个 Maxwell 模型的应变相同，应力相加，总应力则为各模型应力之和，见图 4-15。

图 4-15 并联的 Maxwell 模型

用并联 Maxwell 模型描述真实高分子材料的应力松弛行为时，材料的松弛模量为各个 Maxwell 模型的模量之和：

$$E(t)=\sum_i \frac{\sigma_i(t)}{\varepsilon_0}=\sum_i \frac{\sigma_{0i}}{\varepsilon_0} e^{-\frac{t}{\tau_i}}=\sum_i E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

(4-41)

比如材料有三个松弛时间，其松弛模量则为：

$$E(t) = E_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + E_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + E_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}}$$

式中 E_1 , E_2 , E_3 分别是三个并联的 Maxwell 模型的弹簧模量 , τ_1 , τ_2 , τ_3 为其松弛时间。当迅速拉伸模型时 ($t=0$) , 三个模型的起始应力各不相同 , 总应力为三个模型应力之和。 随着时间的推移 , 各模型按照各自的松弛时间 τ_i 进行松弛 , 最后总应力逐渐松弛至零。作者曾用五个 Maxwell 模型并联的模型模拟图 4-14 中的应力松弛实验曲线 , 得到的理论计算结果与实验数据吻合很好 , 见图。

串联 Kelvin 模型 将若干个具有不同推迟时间的 Kelvin 模型串联连接 , 形变时 , 各个 Kelvin 模型所受的应力相同 , 总应变为各模型应变之和 , 见图 4-16。

图 4-16 串联的 Kelvin 模型

用串联 Kelvin 模型描述真实高分子材料的蠕变行为 , 得到材料的总蠕变柔量为各个 Kelvin 模型的柔量之和 :

$$J(t) = \sum_i J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right)$$

(4-42)

式中 τ_i 为各 Kelvin 模型的推迟时间, J_i 为各自的平衡柔量。

四元件模型 考察图 4-12 中典型线型高分子固体的蠕变曲线, 材料在受到外力发生变形时, 不仅有普弹变形 ϵ_1 , 也有推迟弹性变形 ϵ_2 和粘性流动 ϵ_3 。蠕变恢复时, 普弹变形 ϵ_1 瞬间恢复, 推迟弹性变形也能缓慢恢复, 而粘性流动 ϵ_3 不能恢复, 造成永久变形。这是大多数未交联聚合物的实际蠕变情况。

为了描述这种蠕变行为, 人们设计了四元件模型, 图 4-17。这实际可看成是一个 Kelvin 模型和一个 Maxwell 模型的组合, 分为三部分。设弹簧 1 的弹性模量为 E_1 ; Kelvin 模型为第 2 部分, 参数分别为 E_2 和 τ_2 ; 粘壶 3 的粘度为 η_3 。在 $t = 0$ 时加上负荷 σ_0 并保持不变, 弹簧 E_1 立即被拉长, 变形量是 σ_0 / E_1 , 相当于高分子链键长键角改变引起的普弹形变 ϵ_1 。随后是 E_2 和 τ_2 开始动作, 并逐渐带动粘壶 η_3 一起运动。 E_2 和 τ_2 的结合体现了高分子链段运动的粘弹性 (推迟弹性形变 ϵ_2), E_2 和 τ_2 的移动逐渐趋于平衡值 σ_0 / E_2 。再后是粘壶 η_3 以恒速移动, 相当于高分子链的不可逆相对位移 ϵ_3 , 即粘性流动。如果某一时刻后除去负荷, 弹簧 E_1 立即恢复其原始状态, 收缩量为 $\sigma_0 / E_1 = \epsilon_1$; 随后弹簧 E_2 也逐渐把粘壶 η_3 的活塞带回到原来状态; 而粘壶 η_3 的活塞不能回复, 留下永久变形 ϵ_3 。

图 4-17 四元件模型

用模型描写时，材料受外力作用发生的总形变 为三种形变之和：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$$

(4-43)

是该模型的推迟时间。材料的蠕变柔量则为：

$$J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0 = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{t}{\eta_3} = J_1 + J_{\infty} \Psi(t) + \frac{t}{\eta_3} \quad (4-44)$$

式中 J_1 称普弹柔量， J_{∞} 为平衡柔量， $\Psi(t)$ 为蠕变函数。

如果在图 4-17 的模型中去掉粘壶 η_3 ，则得到一种 三元件模型（图 4-18）。这种模型适合于描述交联高分子材料的蠕变和蠕变恢复行为。

与线型高分子固体的蠕变不同，交联高分子材料的蠕变只有普弹变形 ε_1 和粘弹性变形 ε_2 ，而后达到蠕变平衡，没有粘性流动 ε_3 。同样在蠕变恢复时，理想交联高分子材料可一直恢复到形变为零，不存在永久变形。

图 4-18 三元件模型

（四）动态变形下的力学损耗行为

聚合物另一种典型粘弹性行为是动态变形下的力学损耗行为。 这是在交变的周期性外力作用下， 由于应变与应力响应的不同步， 而造成变形能量损耗的力学松弛行为。 许多聚合物制品是在交变力作用条件下使用的，如汽车轮胎，防震阻尼材料等。研究材料的动态力学损耗，就能够了解在正常使用条件下， 制品因长期动态变形出现的性能变化和寿命长短，具有重要意义。

设被研究的高分子材料为线性体， 线性体的意义为当材料承受一定交变频率的应力（或应变）时，其应变响应（或应力响应）的变化频率与之相等。 又设交变应力、应变的振幅为小振幅，假设的目的是保证研究范围属于材料的线性粘弹性范围。

为讨论简捷起见， 采用复数形式描写交变物理量。 设在小振幅下，对试样施以正弦变化的应变：

$$\varepsilon^*(i\omega t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$$

(4-45)

式中 ε_0 为应变振幅， ω 为交变圆频率， 单位为 s^{-1} ； $e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t$ ， 则试样内的应力响应也是正弦变化的， 且频率相同。 只是由于材料是粘弹性的，应力与应变之间有一个位相差 δ 。应力响应记为

$$\sigma^*(i\omega t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

(4-46)

σ_0 为应力振幅。

若试样为纯弹性材料， $\delta = 0$ ；若为纯粘性材料， $\delta = \pi / 2$ ；对于粘弹性材料， $0 < \delta < \pi / 2$ ，即应变比应力落后一个位相差 δ ，见图 4-19。

图 4-19 粘弹性材料应力与应变响应的相位关系

仿照普通弹性体模量的定义，可以方便地定义粘弹性材料的复数模量为：

$$E^*(i\omega) = \sigma^* / \varepsilon^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \\ = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

(4-47)

其 实 部：

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$

(4-48)

称为材料的贮能模量，它描写应力、应变同相位的弹性形变；虚部：

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

(4-49)

描写应变落后应力 $\delta/2$ 相位的粘性形变，称为损耗模量。

两模量之比，

$$\tan \delta = E''(\omega) / E'(\omega)$$

(4-50)

称为损耗正切或阻尼因子，它与 $E''(\omega)$ 一样也描写了材料在动态变形

下的力学损耗行为。

类似地，仿照柔量的定义，定义复数柔量为：

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon^*}{\sigma^*} = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} e^{-i\delta} = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} (\cos \delta - i \sin \delta) \quad (4-51)$$

$$= J'(\omega) - iJ''(\omega)$$

其 实 部 ：

$$J'(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} \cos \delta \quad (4-52)$$

同样描写应力、应变同相位的弹性形变；虚部：

$$J''(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} \sin \delta \quad (4-53)$$

则描写应变落后应力 $\delta/2$ 相位的粘性形变。 $J''(\omega)/J'(\omega)$ 同样描写了材料在动态变形下的力学损耗。

要正确理解粘弹性材料在交变应力作用下产生力学损耗的现象，可以考察材料在一个拉伸-回缩周期中应力和应变的变化情况，见图4-20。假如材料为弹性材料，其应变完全跟得上应力的变化，应力、应变同位相（同时达到最大值，同时达到最小值， $\delta = 0$ ），则拉伸与回缩的 σ - ε 曲线重合在一起，拉伸-回缩一个周期材料不损耗能量。假如材料为粘弹性材料，由于应变滞后于应力，因此拉伸的 σ - ε 曲线上的应变值 ε_1^d 达不到与应力 σ_1 相对应的平衡应变值 ε_1 ($\varepsilon_1^d < \varepsilon_1$)；同样回缩曲线上的应变 ε_1^r 却大于与其应力相对应的平衡应变值 ε_1 ($\varepsilon_1^r > \varepsilon_1$)，拉伸与回缩的 σ - ε 曲线形成一个滞后圈。滞后圈的面积等于在一个周期中，单位体积材料所损耗的机械功，这部分功全部用于克服在交变

应力下链段运动的摩擦阻力（内摩擦），转化成热量使材料温度升高，产生动态力学损耗。

图 4-20 高分子材料在一个拉伸-回缩周期内的应力应变曲线

取应力、应变的虚部计算在一个拉伸-回缩周期（ $T=2/\omega$ ）中，材料损耗的机械功

$$\begin{aligned}\Delta W &= \int_0^{2\pi/\omega} \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) d(\varepsilon_0 \sin \omega t) \\ &= \int_0^{2\pi/\omega} \sigma_0 \varepsilon_0 \omega \sin(\omega t + \delta) \cos \omega t dt \\ &= \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta \\ &= \pi \varepsilon_0^2 E''\end{aligned}$$

（4-54）

由上式可见，材料在动态变形中损耗的机械功与损耗模量 E'' 及形变振幅的二次方成比例，由此也可以理解 E'' 称为损耗模量的意义。

（五）影响聚合物粘弹行为的因素

材料的粘弹行为是微观分子运动松弛过程在力学性能方面的反映，因此材料的结构与组分的变化对粘弹性有重要的影响。同时，力学松弛过程是一个时间进程的过程，它也与过程进行的条件（温度、压力等）有关。

应力松弛与蠕变 影响应力松弛与蠕变的最主要结构因素是看材料属线型聚合物还是交联聚合物。从图 4-10，4-12 可以看出，对于线型聚合物，应力松弛可以一直松弛到零；蠕变过程中则伴随粘性流动；形变恢复时存在永久变形。而交联聚合物，由于分子链间有化学键接，构成交联网络，应力松弛只能松弛到与网络变形相应的平衡应力值；蠕变时不存在分子链的相对移动，即不存在粘性流动；形变恢复时也没有永久变形。例如交联（硫化）橡胶与未交联橡胶相比，前者受力时形变程度小，形变速度较慢，不存在塑性变形和流动。热固性塑料如酚醛树脂、三聚氰胺树脂等，交联程度高，因此材料模量高、蠕变速率低、力学损耗小、制品尺寸稳定性好。

尽管高分子材料的分子运动具有运动单元复杂，运动模式多样化的特点，松弛时间的分布也十分宽广，但是与粘弹行为联系最密切的分子运动为链段的运动。无论在应力松弛或蠕变过程中，材料内部大分子链的移动、重排实际上都是通过链段的运动实现的。因此与链段运动相关的物理量，如分子链柔顺性、玻璃化温度等也与粘弹行为有关。通常分子链刚性好，玻璃化温度高（高于使用温度）的材料，蠕变和应力松弛程度小。

结晶和取向对粘弹性行为的影响是，结晶使链段的活动能力下降，蠕变和松弛速率比非晶材料低；微晶如同交联点，微晶的存在使材料的抗蠕变性提高。在取向方向上，链段因高度取向也使蠕变和松弛速率降低。如高度取向的纤维，取向方向的模量比未取向的高一个数量级；双向拉伸（取向）的薄膜，其蠕变和应力松弛都小。

材料处于硬玻璃态时 ($T < T_g$), 分子量对蠕变和应力松弛的影响不大。但温度接近或大于玻璃化转变温度时, 随着分子量增大, 材料的松弛模量增大, 蠕变柔量减小。当分子量超过分子链发生缠结的临界分子量时, 分子链移动困难, 蠕变速率下降。

填充和增强改性的高分子复合材料, 由于填料、纤维与分子链的相互作用, 也由于填料等占据部分自由体积, 使链段活动能力下降, 材料模量提高, 尺寸稳定性提高。前提是填料与高分子的两相粘接性良好。如聚甲醛、尼龙、ABS 树脂, 聚氯乙烯等, 加入 30-40% 纤维, 松弛模量明显提高, 抗变形能力已接近热固性树脂。而增塑剂的加入会使分子链活动性增强, 易于发生蠕变。

高分子材料的蠕变能力与环境温度的关系十分密切, 温度升高, 大分子链活动能力增加, 蠕变速率增加。相反, 环境压力增大, 使自由体积减小, 材料蠕变柔量变小。聚乙烯在 340.5 个大气压下, 其蠕变柔量减为常压下的十分之一。

高分子材料的蠕变速率还与所受应力大小有关, 对聚苯乙烯的拉伸试验表明, 应力增加两倍左右, 蠕变速率增加 20 倍。除应力大小外, 蠕变能力还与应力作用时间有关, 一般应力作用时间越长, 蠕变柔量越大。如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等, 在室温和 10.3MPa 应力作用下, 作用时间每增加 10 倍, 柔量约增大 20%, 但有些聚合物如聚碳酸酯、聚苯醚、聚砒及矿物填充的酚醛树脂, 即使应力作用 10000 小时, 其尺寸稳定性仍然很好。

高分子材料的抗蠕变性质, 是设计高分子产品结构的十分重要的

参数，只有知道蠕变柔量的大小及其随外力作用时间的变化，才能合理地选用材料，确保制品的尺寸精确度，延长其有效使用寿命。

动态力学性能 高分子材料的动态力学性能与材料的结构及环境温度 and 外力作用频率有关。与结构的关系可以从材料的动态力学损耗-温度（或频率）曲线得知（参看图 4-5，4-6）。由这些谱图可以看出，高分子材料发生主转变（玻璃化转变、结晶和熔融）和次级转变时，材料的内耗均出现峰值。这些转变与分子链各级结构单元的运动状态相联系，在这些转变处，总有某种结构单元的运动处于“冻结-释放”的变化之中，运动阻力大，消耗能量多。

研究表明，发生主转变时，动态力学损耗值很大，这与非晶区链段的松弛运动、材料的结晶度及晶区的完善性等因素有关。另外带有侧基的高分子比没有侧基的高分子内耗大，侧基体积大的比体积小的内耗大，极性大的比极性小的内耗大。所有这些都与不同层次的材料结构在动态应力作用下的松弛响应速率有关。侧基的数目对内耗的影响尤为显著，侧基数目越多，链段运动的阻力越大，内耗就越大。例如丁基橡胶每一个结构单元都含有两个侧甲基，虽然甲基体积比苯基小，极性比氰基弱，但丁基橡胶的内耗却比丁苯橡胶和丁腈橡胶大。

接枝共聚 ABS 树脂的动态力学损耗-温度曲线如图 4-21 所示，图中在 80℃，-5℃，-80℃ 位置出现三个损耗峰，分析得知，它们分别相应于苯乙烯、丙烯腈、丁二烯链段的运动。

图 4-21 接枝共聚 ABS 树脂的动态力学损耗 -温度曲线

内耗受环境温度或外力作用频率的影响是相关的。图 4-22 给出内耗与温度的关系示意图。图中可见，在玻璃化转变区和粘流温度以上，高分子材料的动态力学损耗大，其它温区的内耗小。在玻璃化转变区，由于链段刚开始运动而体系的粘度还很大，链段运动时受到摩擦阻力较大，形变落后于应力的变化，相位差较大，因此内耗大。当温度超过粘流温度，材料处于粘流态，整个大分子链开始运动，由于分子之间相互滑移，内摩擦大，因而内耗也急剧增加。

图 4-22 高分子材料的形变、内耗与环境温度的关系

内耗与外力作用频率的关系如图 4-23 所示。在一定温度下，外力作用频率很低时，高分子链段的运动能够跟得上动态应力的变化，链段运动摩擦小，内耗很小，此时高分子材料处于相当于橡胶高弹态的状态。当外力作用频率很高，致使链段运动完全跟不上外力的变化，链段运动被“冻结”，此时内耗也很小，材料显示出玻璃态特征。当外力作用频率处于中间范围时，链段开始运动但运动状态还跟不上外力的变化，此时内摩擦很大，内耗出现峰值。这个范围正相当于由玻璃

态向高弹态过渡的玻璃化转变区。

图 4-23 聚合物的内耗与外力作用频率的关系

研究高分子材料在动态条件下产生内耗的规律，是我们选择材料，进行制品设计的重要依据之一。不同的制品对内耗的要求是不一样的。对轮胎来说，由于行驶中受到周期性的压缩、恢复作用，特别速度超过 80km h^{-1} 的高速行驶中，橡胶强烈发热，轮胎温度可达 100°C ，既加速了橡胶老化，降低轮胎的使用寿命，又使耗油量增加，因此希望轮胎材料的内耗越小越好。但对于防震、吸声等阻尼材料而言，则希望材料在一定的温度范围或频率范围内有较大的内耗值，使之可以吸收或消耗掉更大的能量。测量和研究高分子材料内耗与温度、频率的关系也是研究材料多重转变的最有效手段之一。

（六）叠加原理及其应用

时间 - 温度等效原理及应用

原理表述：对粘弹性材料的力学松弛性能而言，时间和温度的影响等效，只要改变时间尺度，就能使不同温度下的材料性能相互等价。

例如，根据公式（4-44）求得线型聚合物的蠕变柔量总曲线如图

4-24 所示。可以看出，在两个不同温度下求得的同一材料柔量曲线形状相同，只是位置有偏移。高温下的曲线偏向短时间段，低温下的曲线偏向长时间段。换句话说，一种聚合物在高温短时间内表现的粘弹性质，在低温长时间下也能表现出来，这就是时-温等效的意义。这种等效性在高分子材料许多其他性质中也同样适用。

图 4-24 线型聚合物蠕变柔量总曲线及时-温等效性

时间-温度等效原理的重要性在于，它使我们可以利用在有限温度和（或）有限时间内测量的材料性质，通过等效原理推广得知在更宽的宽度和时间范围内材料的性能。利用时间-温度等效原理也能帮助我们将一种实验或工艺，设计在比较容易达到的温度或时间尺度范围内进行，提高工作效率。图 4-25 介绍一种利用时间-温度等效原理求材料松弛模量总曲线的方法。由于聚合物分子量多分散性和运动单元的多重性，使其松弛时间跨越范围很宽，从 10^{-14} - 10^5 秒。但实际上 $t < 10^{-2}$ 秒和 t 的测量都是很难进行的。利用时-温等效原理，我们可以在不同温度下，在同一时间段内（如 10^{-2} - 10^2 秒）测量材料的松弛模量，得到如图左边的各线段。然后通过恰当位移，将这些线段叠合成一条光滑的跨越十多个时间数量级的松弛模量总曲线，见图右方，从而了解材料在极广时间范围内的松弛特性。

图 4-25 不同温度下聚异丁烯的应力松弛曲线及 25 叠合曲线

叠合时需要选择一个参考温度 T_s (图中选 $T_s=25$), 其他温度下的线段均向参考温度线段叠合。显然, 不同温度的各线段的位移距离不等, 可用位移因子 a_T 来表示。位移因子 a_T 可借助 WLF 方程求得:

$$\lg a_T = \lg \frac{t_T}{t_{T_s}} = \frac{-C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (4-55)$$

式中 t_T 和 t_{T_s} 分别为温度 T 和 T_s 时的实验观察时间。若选择 $T_s = T_g$, 式中两个常数 $C_1 = 17.44$, $C_2 = 51.6$, 该式适用的温度范围是 $T_g \sim T_g+100$ 。若选择 $T_s = T_g+50$, 则式中常数 $C_1 = -8.86$, $C_2 = 101.6$ 。在适用温度范围内, 由 WLF 公式计算的位移因子值的精度是很高的。

由图 4-22、4-23 给出的聚合物内耗与温度和外力作用频率的关系说明了内耗也遵从时-温等效性原理。在外力作用频率确定的条件下, 聚合物的内耗值随温度变化, 与内耗峰值相应的温度范围为玻璃化转变区, 由此可确定玻璃化转变温度。同样在确定温度下, 聚合物的内耗值随外力作用频率发生变化, 出现峰值的区域也是玻璃化转变区, 与峰值相应的频率可称玻璃化转变频率。由此我们得知, 对同一

聚合物在不同外力作用频率下测得的 T_g 是不相同的。例如用动态力学谱仪测硫化天然橡胶的玻璃化转变温度，当频率为 10 r min^{-1} 时，测得 $T_g = -62$ ；频率增至 100 r min^{-1} 时， $T_g = -52$ 。这也说明在考虑橡胶制品的耐寒性时，必须考虑橡胶制品动态工作情况。假如只根据静态条件下测得的 T_g 去估计材料的耐寒性，可能会得到错误的结论。

玻尔兹曼 (Boltzmann) 叠加原理

原理表述：对于时间序列中一系列阶跃应变（或应力）的输入，体系在即时 t 的应力（或应变）响应，可以表示为不同时刻 $t_i (t_i < t)$ 的一系列个别响应的线性叠加。

按照该原理，聚合物试样中的应力（或应变）是全部形变历史（或受力历史）的函数，每一步形变（或应力）对材料最终应力（或应变）产生独立的贡献，总应力（或应变）为各步独立形变（或应力）贡献之和。

例如设分别在不同的时刻 t_1 、 t_2 、 t_3 、 $t_4 \dots$ 对试样施加形变 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 、 $\epsilon_4 \dots$ ，按照玻尔兹曼叠加原理，试样在 t 时刻的总应力等于

$$\sigma(t) = E(t-t_1)\epsilon_1 + E(t-t_2)\epsilon_2 + E(t-t_3)\epsilon_3 + E(t-t_4)\epsilon_4 + \dots \quad (4-56)$$

式中 $E(t-t_i)$ 为材料的松弛模量，它是时间间隔 $(t-t_i)$ 的函数。