

## 第二节 聚合物的高弹性

聚合物特有的、基于**链段运动**的一种力学状态

**小应力**作用下**很大的可逆形变**

区别于其他材料的优异性能，重要的使用价值。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

1

### 2.模量随温度升高而增大

橡胶的模量随**绝对温度**升高而升高；

金属材料的弹性模量随绝对温度升高而降低。

(温度↑ 分子热运动加剧，弹性回缩的作用力↑，即维持相同形变所需的作用力↑，弹性模量 $E↑$ )

### 3.橡胶具有热弹性效应

橡胶**拉伸时放热**，温度上升；而金属材料温度下降。

橡胶**回缩时会吸热**。

热弹性效应: 橡胶拉伸时热效应随伸长率而增加的现象。

源自高弹形变的熵弹性本质

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

4

### 4.具有明显的松弛特性

橡胶的高弹形变是靠分子链段运动来实现的，要克服分子间的作用力和内摩擦力，一般情况下**形变总是落后于外力**，所以橡胶的形变及回复都是松弛过程。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

7

### 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，弹性响应符合虎克定律；

➤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。

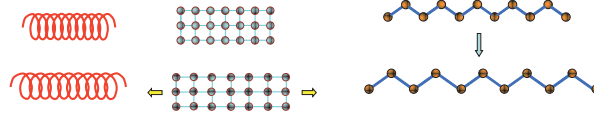
2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

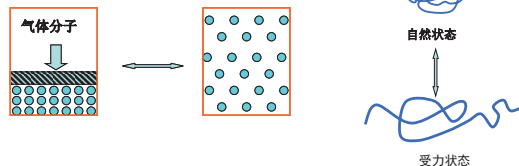
2

两种弹性：

**能弹性**：以降低能量为动力的弹性



**熵弹性**：以熵增为动力的弹性



2017/5/7

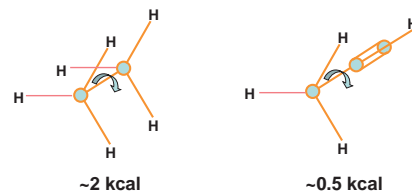
高分子课程教学 授课：陈涛

5

## 二. 高弹性的高分子结构特征

### 1. 分子链的柔性

橡胶类聚合物都是内旋转比较容易、位垒低的柔性高分子，分子链具有足够的柔顺性，玻璃化转变温度远低于室温。



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

8

## 一. 聚合物高弹性的特征

### 1.形变大，可逆，模量小

➤ 铜、钢等金属材料的普弹形变不超过1%；

(外力作用下键长、键角发生的瞬间形变，服从虎克定律)

➤ 橡胶**高弹形变**：1000%，模量比其它物质小一万倍以上。

(链段运动导致构象发生变化，外力只需克服很小的构象改变能即能产生很大的形变)

➤ 形变可逆

(拉伸使分子链构象从热力学稳定卷曲态转变为热力学不稳定的伸展态)

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

3

$$dQ = T \cdot \Delta S$$

$dQ$ ：体系的吸热量

拉伸时对外放出的热量来源于**三方面**：

- 在外力作用下，橡胶分子链由卷曲状态变为伸展状态，熵减小，放热，
- 分子摩擦放热，
- 拉伸诱导结晶，放热

当外力移去后，由于热运动，分子链自发地趋向熵增大的状态，同时晶区熔融，吸热。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

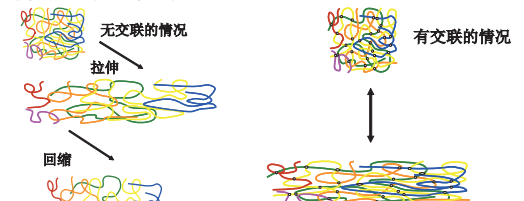
6

### 2. 分子间的相互作用

分子间作用力较小的非极性聚合物。极性聚合物分子间作用力大，不易形变和回复。

### 3. 分子间的交联

在使用条件下无分子间相对滑动，控制一定的**交联密度**对于获得高弹性是十分重要的。



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

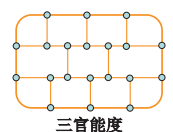
9

物理交联：玻璃区或晶区作为交联点

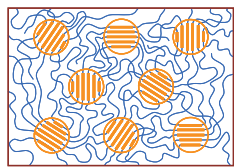
化学交联最常见



四官能度



三官能度



Polystyrene Polybutadiene Polystyrene

P:323

官能度 $\phi$ ：交汇于一个交联点的网链数

理想网络：完整的网络，无悬挂链、悬挂环

网链：交联点之间的链

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

10

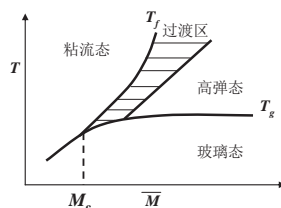
## 5. 聚合物的分子量

当高分子的链段开始运动，而整个分子链尚不能运动时，聚合物呈高弹性。

非晶态聚合物高弹性的温度范围是 $T_g$ 和 $T_f$ 之间，这个温度范围通常随分子量的增加而逐渐加宽。

低温下使用的橡胶希望 $T_g$ 较低；

高温下使用的橡胶希望 $T_f$ 较高。



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

13

体系对外所做的功 $dW$ 包括两方面：

①拉伸过程中橡胶体积变化所做的膨胀功 $PdV$ ；

②拉伸过程中外界对系统所做的伸长功 $-fdl$ ，

即： $dW = PdV - fdl$

则： $dU = TdS - PdV + fdl$  (1)

实验证明，橡胶在拉伸过程中，体积几乎不变，

$dV \approx 0$ ，得： $dU = TdS + fdl$

或

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (2)$$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

16

交联密度的描述方法

(1)网链密度( $N/V$ )：单位体积内所含网链数

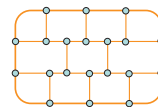
(2)网链分子量：重量除以网链摩尔数

$$M_c = \frac{W}{N/\bar{N}} = \frac{\rho \cdot V \cdot \bar{N}}{N} = \frac{\rho \cdot \bar{N}}{N/V}$$

(3)交联点密度( $\mu/V$ )：单位体积中的交联点数， $\mu$ 为交联点总数

网链数与交联点数的关系

$N$ 个网链有 $2N$ 个链端，每 $\phi$ 个链端结合为一个交联点，故 $\mu = 2N/\phi$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

11

## 三. 橡胶的弹性理论

第一步：对橡胶的弹性进行热力学分析；

第二步：用统计方法定量地计算高分子链的末端距和熵；

第三步：把孤立分子链的性质用于交联网络结构的体系，用定量的方法表示网络结构高聚物的高弹性。

### 1. 橡胶弹性的热力学

高弹形变可分为平衡态形变（可逆）和非平衡态形变（不可逆）两种，平衡态形变可用热力学第一定律和第二定律来进行分析。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

14

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

物理意义：

外力作用在橡胶上，一方面使橡胶的内能发生变化，另一方面使橡胶的熵发生变化。或者说：橡胶的张力是由于内能的变化和熵的变化引起的。

用 $f_u$ 表示内能变化引起的弹性力， $f_s$ 表示熵引起的弹性力，则

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

为了验证上式，先要把不能被直接测量的 $\left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$ 加以变换：

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

17

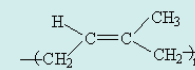
## 4. 结晶与结晶度

常温下不易结晶的柔性大分子链才具有橡胶弹性。

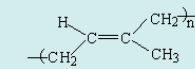
聚乙烯、聚甲醛等， $T_g$ 低于常温，但因高度结晶，常温下链段难以运动，不呈现高弹性。

天然橡胶和古塔波胶：

前者具有顺式结构，在室温下不易结晶，具有优良的高弹性能，是一种综合性能优良的橡胶。而后者具有反式结构，容易结晶，是没有弹性的树脂状物质。



天然橡胶



古塔波胶

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

12

### (1) 橡胶的热力学方程



假定恒温下，长度为 $l_0$ 的橡胶试样，在外力 $f$ 的作用下伸长 $dl$ ，由热力学第一定律可知，体系内能的变化 $dU$ 等于体系吸收的热量 $dQ$ 减去体系对外所做的功 $dW$ ，即：

$$dU = dQ - dW$$

由热力学第二定律可知，在等温可逆过程中：

$$dQ = T \cdot dS$$

$$dU = T \cdot dS - dW$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

15

根据Gibbs自由能的定义： $G = H - TS = U + PV - TS$

对于微小的变化：

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

将自由能表达式(1)  $dU = TdS - PdV + fdl$

代入得： $dG = fdl + VdP - SdT$

由上式可得：

$$\left( \frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T,P} = f$$

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

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

18

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

物理意义：定伸长下熵的变化可表示为张力的负温度系数。

在试样长度 $l$ 和体积 $V$ 维持不变的情况下，试样张力 $f$ 随温度 $T$ 的变化可以直接从实验测得。

所以 (2)  $f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$  可写成：

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

橡胶的热力学方程式

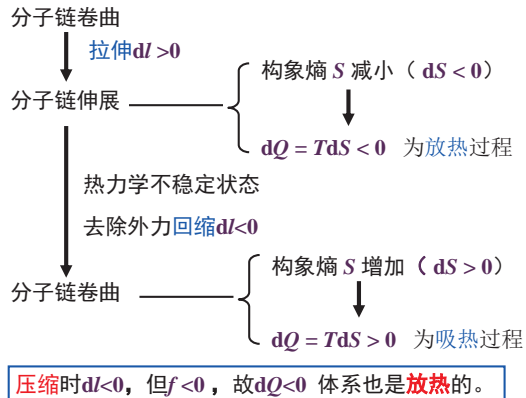
实验测定内能和熵变的基础

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

19

解释橡胶拉伸时放热的道理。  $f dl = -T dS = -dQ$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

22

## 2. 橡胶弹性的统计理论

从热力学分析的结果知道，对于理想弹性体来说，其弹性是熵弹性，形变时回缩力仅仅由体系内部熵的变化引起，因此有可能用统计方法计算体系熵的变化，进而推导出宏观的应力-应变曲线，研究高弹形变应力~应变定量关系。



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

25

在实验时，将橡皮在等温下拉伸到一定长度 $l$ ，然后测定不同温度下的张力 $f$ 。

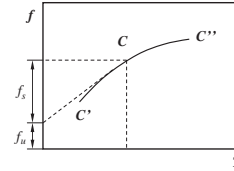
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$$

因为上式是按平衡态热力学处理得到的，实验改变温度时，必须等待足够长的时间，使张力达到平衡值为止。为了验证是否到达平衡态，一般还分别做升温 and 降温对照。

以 $f$ 对绝对温度作图

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

斜率： $f_s = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

20



思考：  
在橡皮下悬一砝码，升温时橡皮伸长还是回缩？

温度升高，橡胶要回缩。

热弹效应

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，所以橡胶要回缩。

2017/5/7

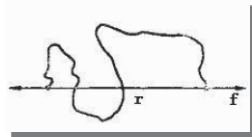
高分子课程教学 授课：陈涛

23

### (1) 孤立柔性链的熵

对于一个孤立的柔性高分子链，可以按等效自由结合链来处理，看作是含有 $n_e$ 个长度为 $l_e$ 的链段自由结合链，各单元键的旋转完全自由，分子链的所有构象具有相同的内能。

考虑一维情况，分子链一端固定在原点，其末端在到 $r$ 时几率分布函数 $P$ 为：



$$P(r) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right) e^{-\beta^2 r^2}$$

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

2017/5/7

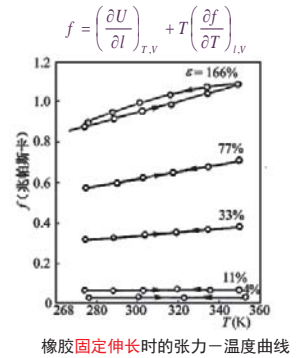
高分子课程教学 授课：陈涛

26

以不同拉伸长度 $l$ 做平行实验，在相当宽的伸长范围和温度范围内， $f$ 与 $T$ 保持良好线性关系，直线斜率随伸长率增加而增加，各直线外推到 $T=0$ 时几乎都通过坐标原点，即：

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

拉伸时，内能几乎不变，主要引起熵的变化。熵弹性本质



橡胶固定伸长时的张力-温度曲线

$$f dl = -T dS = -dQ$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

21

### (2) 热弹效应

指橡胶弹性与热或温度有关的现象。主要表现在以下两方面：

- ① 橡胶在恒定负荷下处于拉伸状态时，通过加热可使其发生收缩。即加热时橡胶的回弹力增大，若欲维持原来的伸长率，则必须增加负荷。
- ② 橡胶在拉伸时放热，而回缩时吸热。

2017/5/7

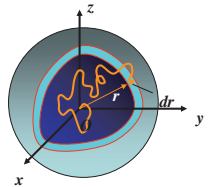
高分子课程教学 授课：陈涛

24

对于三维空间，如果把链的一端固定在直角坐标的原点，另一端落在距原点距离为 $r$ 的点 $(x, y, z)$ 处的几率度可以用高斯分布函数来描述为：

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

$$\beta^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{n_e l_e^2} = \frac{3}{2r_0^2}$$



一个孤立的柔性高分子链的构象熵为：

$$S = k \ln \Omega = C - k \beta^2 r^2$$

$$C = k \ln \left(\beta / \pi^{1/2}\right)^3 \quad r^2 = (x^2 + y^2 + z^2)$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

27

## (2) 橡胶网络形变时的熵变

真实的橡胶交联网是复杂的，为了理论处理的方便，要采用一个理想的分子交联网代替实际的橡胶交联网。这个理想的交联网模型假定：

- 只考虑熵的贡献，不考虑构象能，系统内能与链的构象无关，即  $G = -TS$
- 网链的构象熵具有加和性，即交联网的构象熵为各网链构象熵之和。
- 只考虑弹性，不考虑粘性(即不考虑塑性流动)
- 每个交联点由四个有效链组成，两交联点间的网链可看作是独立的、自由连接的高斯链，末端距符合高斯分布；

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

28

第*i*个网链形变前构象熵为：

$$S_{i0} = C - k\beta^2(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)$$

形变后构象熵为：

$$S_{i1} = C - k\beta^2(\lambda_1^2 x_0^2 + \lambda_2^2 y_0^2 + \lambda_3^2 z_0^2)$$

形变时网络链的构象熵的变化为：

$$\Delta S_i = S_{i1} - S_{i0} = -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)x_0^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_0^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_0^2]$$

如果试样的网链总数为*N*，总熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum \Delta S_i \\ &= -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)\sum x_{0i}^2 + (\lambda_2^2 - 1)\sum y_{0i}^2 + (\lambda_3^2 - 1)\sum z_{0i}^2] \end{aligned}$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

31

Helmholtz自由能定义：

恒温过程，外力对体系所做的功等于体系自由能的增加，即  $-\Delta W = \Delta A$ 。外力对体系所作的功作为体系的能量被储存起来，因此也称  $\Delta A$  为储能函数，称  $\Delta W$  为形变功。

交联网变形时体积不变：  $\Delta W = PdV - fdl = -fdl$

又  $\Delta A = -\Delta W = fdl$

因而  $A = A^0 + \Delta A \quad \lambda = l/l_0$

$$f = \left( \frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial (\Delta A)}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial l} \right)_{T,V} \xrightarrow{\Delta A = \frac{1}{2} NkT \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)} f = \frac{NkT}{l_0} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

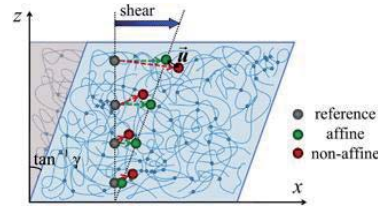
2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

34

拉伸过程体积不变

交联网中的交联点在形变前后都是固定在其平均位置上的，符合“仿射”/相似变形(Affine Deformation)的假定，即发生与橡胶宏观形变相同比例的移动。



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

29

勾股定理：

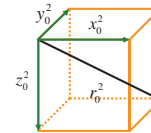
$$\sum_i r_i^2 = \sum_i x_{0i}^2 + \sum_i y_{0i}^2 + \sum_i z_{0i}^2$$

由各向同性假设：

$$\sum_i x_{0i}^2 = \sum_i y_{0i}^2 = \sum_i z_{0i}^2 = \frac{1}{3} \sum_i r_{0i}^2 = \frac{N}{3} \overline{r_0^2}$$

将上式代入得：

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\frac{1}{3} Nk\beta^2 \overline{r_0^2} [(\lambda_1^2 - 1) + (\lambda_2^2 - 1) + (\lambda_3^2 - 1)] \\ \xrightarrow{\beta^2 = \frac{3}{2n_e l_e^2} = \frac{3}{2r_0^2}} \Delta S &= -\frac{1}{2} kN (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \end{aligned}$$

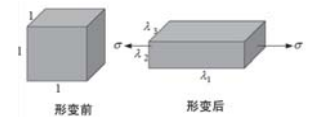


2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

32

如果橡胶试样形变前在*x, y, z*方向上每边长为1, 1, 1，形变后的长度为  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  (主伸长比率)。



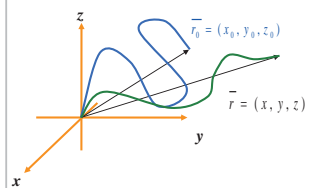
如果交联网中第*I*个网链的一端固定在坐标原点，另一端形变前在点(*x*<sub>0</sub>, *y*<sub>0</sub>, *z*<sub>0</sub>)处，形变后应在点(*x, y, z*)处

拉伸前末端距矢量为

$$\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$$

拉伸后末端距矢量为

$$\vec{r} = (x, y, z)$$



变形前后的坐标关系为  $x = \lambda_1 x_0, y = \lambda_2 y_0, z = \lambda_3 z_0$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

30

## 3. 橡胶网络形变功

形变过程中，交联网的内能几乎不变

则Helmholtz自由能 ( $A = U - TS$ ) 的变化为：  $\Delta U = 0$

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

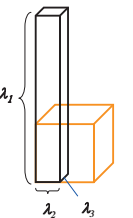
橡胶拉伸时体积膨胀很小，单位立方体有对于单轴拉伸情况，

假定在*x*方向上单轴拉伸，  $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3$ ；

由于拉伸时体积不变，则  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ ，

因而：  $\lambda_2 = \lambda_3 = (1/\lambda)^{1/2}$

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



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

33

如果试样的起始截面积为*A*<sub>0</sub>，体积*V*<sub>0</sub>=*A*<sub>0</sub>*l*<sub>0</sub>，单位体积网链数  $N_0 = N/V_0$ ，则拉伸应力为：

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

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

交联橡胶的状态方程，描述了交联橡胶的应力~应变关系

表明橡胶伸长变形时，弹力与绝对温度*T*成正比，与单位体积中网络链的数目*N*<sub>0</sub>成正比，而与化学组成无关。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

35

对于一般的固体物质：

$$\sigma = E\epsilon = E \cdot \frac{l - l_0}{l_0} = E(\lambda - 1) \quad \leftarrow \text{虎克定律}$$

交联橡胶的状态方程所描述的应力-应变关系不符合虎克定律但：

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{l}{l_0} - 1 = \lambda - 1 \quad \rightarrow \quad \lambda = 1 + \epsilon$$

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

$\epsilon$  很小时，略去高次项，  $\lambda^{-2} = 1 - 2\epsilon$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

36



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

$\downarrow$ 
 $\leftarrow$ 
 $\lambda = 1 + \varepsilon$

$$\sigma = 3 N_0 kT (\lambda - 1) = 3 N_0 kT \varepsilon$$

就是说，当形变很小时，交联橡胶的应力-应变关系符合虎克定律。

根据杨氏模量定义：
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3 N_0 kT$$
 (3)

由于橡胶变形时体积几乎不变，则： $\nu = 0.5$ ，杨氏模量与剪切模量的关系为 
$$E = 2 G (1 + \nu) = 3 G$$
 (4)

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3 N_0 kT \\ E &= 2 G (1 + \nu) = 3 G \end{aligned} \right\} \boxed{G = N_0 kT} \quad (5)$$

说明橡胶的弹性模量、剪切模量随温度的升高和网链密度的增加而增大。

因此，橡胶的状态方程也可写成：

$$\sigma = N_0 kT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = G \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{E}{3} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

橡胶的应力-应变关系与高聚物的化学结构无关

对于理想网络，单位体积内的网络链的数目 $N_0$ 可用交联点间链的平均分子量 $\bar{M}_c$ 和高聚物的密度 $\rho$ 表示，

$$N_0 = \frac{\rho}{\bar{M}_c} \cdot \tilde{N}$$

则

$$G = N_0 kT = \frac{\rho kT}{\bar{M}_c} \cdot \tilde{N} = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c}$$

$$\sigma = G \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

## 橡胶状态方程总结

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

橡胶状态方程1

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

橡胶状态方程2

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

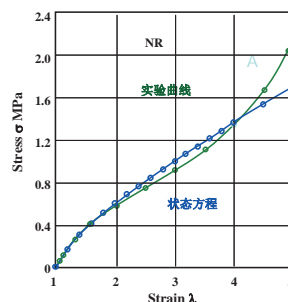
橡胶状态方程3

### (4) 橡胶状态方程的修正

$\lambda < 2$ ，理论与实验符合得较好，理论较好地反映了交联橡胶开始变形时的实际情况；

$\lambda > 2$ ，出现较大的偏离，

在变形适中的部位，实测的应力值往往小于理论值；  
形变较大的部位，实测的应力值急剧上升，大大超过理论值。



造成偏差的原因：

- ①在大形变交联网中，网链已接近它的极限伸长比，不符合高斯链的假定；
- ②大形变下，分子链取向有序排列导致发生结晶，即所谓应变诱发结晶，而晶粒可起物理交联作用，使交联网的模量增加，因此应力急剧上升。
- ③在统计理论的推导过程中，采用了许多理想化的假设。

如：拉伸时体积不变，内能对高弹性没有贡献，交联网是理想的，网链的末端距符合高斯分布，仿射变形等。

## 四. 橡胶网络的结构与溶胀

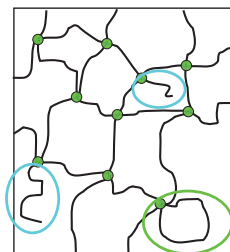
### 1. 橡胶网络的结构与缺陷

实际的网络并不是理想的，存在着各种缺陷

- ①橡胶在拉伸时体积会发生变化，变化数量级约为 $10^{-4}$ 。
- ②由于分子内和分子间相互作用，分子链的内旋转是不自由的。分子链间的物理缠结，限制了链的可能构象数，起着类似化学交联的作用，这种缺陷将增加橡胶的模量。

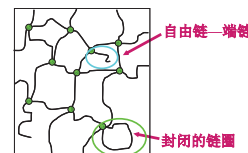
此外，各种构象的位能不相等，发生分子链伸展的构象变化时，不可避免地要引起内能的变化。精确的实验结果表明，实际高弹体的内能对拉伸力是有贡献的。

- ③线形高聚物交联形成交联网的过程中，不可能形成完美的理想交联网。除了形成对弹性有贡献的网链之外，还可能形成一些端链或封闭的链圈，对网络的弹性是没有贡献的。



### A. 有效网链修正/缺陷校正

端链，封闭的链圈，对弹性没有贡献；由于自由链段的存在，单位体积内的网链数 $N_0$ 必须修正。



因为每个线型分子链交联后都有两个末端形成自由链，因此单位体积内的有效网络链数为：

$$N_0' = N_0 - 2 N_{end} = \frac{\tilde{N} \rho}{\bar{M}_c} - \frac{2 \tilde{N} \rho}{\bar{M}_n} = \frac{\tilde{N} \rho}{\bar{M}_c} \left( 1 - \frac{2 \bar{M}_c}{\bar{M}_n} \right)$$

$\bar{M}_n$ ：交联前橡胶的数均分子量。

剪切模量

$$G = \boxed{N_0} kT = \frac{\bar{N} \rho kT}{\bar{M}_c} \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n}\right) = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c} \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n}\right)$$

橡胶状态方程

$$\sigma = G \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c} \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n}\right) \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

46

## 混合偏摩尔自由能

根据Flory-Huggins的晶格模型理论:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G^m} &= \Delta \mu_1^m = \left( \frac{\partial \Delta G^m}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \\ &= RT \left[ \ln(1 - \varphi_2) + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \right] \end{aligned}$$

当交联度不太大时, 交联聚合物在良溶剂中的溶胀比 $Q$ 可以大于10, 因此  $\varphi_2 = 1/Q \approx 0.1$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \ln(1 - \varphi_2) &\approx -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} \\ \overline{\Delta G^m} &= -RT \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \varphi_2^2 \end{aligned}$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

49

求 $\chi_1$ 、 $\bar{M}_c$

若已知聚合物与溶剂的相互作用参数 $\chi_1$ , 则从交联聚合物的平衡溶胀比 $Q$ 可求得交联点间的网链平均分子量 $\bar{M}_c$ ; 反之若某一聚合物的 $\bar{M}_c$ 已知, 也可求得参数 $\chi_1$ 。

## 求内聚能密度和溶解度参数

利用溶胀平衡法可近似估计交联聚合物的内聚能密度和溶解度参数。

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

52

## 2. 橡胶网络的溶胀

溶胀中两种作用力在相互竞争: 一是溶剂力图渗入聚合物内部使其体积膨胀, 另一个是由于交联聚合物膨胀导致网状分子链向三维空间伸展, 使交联网受到应力而产生弹性回缩。当这两种竞争的作用相互抵消、达到平衡时溶胀结束, 称达到了溶胀平衡。

### (1) 平衡溶胀度 (溶胀比) $Q$

交联高聚物在溶胀平衡时的体积与溶胀前体积之比称为溶胀比 $Q$ , 与温度、压力、高聚物的交联度及溶质、溶剂的性质有关。

$$Q = \frac{1}{\varphi_2}$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

47

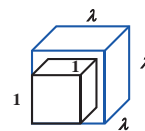
## 弹性形变偏摩尔自由能

$$\text{由橡胶弹性自由能方程} \quad \Delta G^{el} = \frac{NkT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

$$\text{溶胀各向同性: } \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda \quad \Delta G^{el} = \frac{3}{2} NkT (\lambda^2 - 1)$$

干网络体积为1, 溶胀总体积为 $V$ ,  $V = \lambda^3$

$$\frac{1}{V} = \varphi_2$$



体系中含 $n_1$ 摩尔溶剂, 其摩尔体积为 $\bar{V}_1$ :

$$\begin{aligned} \lambda^3 &= \frac{1}{\varphi_2} = 1 + n_1 \bar{V}_1 \\ \lambda^2 &= (1 + n_1 \bar{V}_1)^{2/3} \end{aligned}$$

代入自由能公式

$$\Delta G^{el} = \frac{3}{2} NkT [(1 + n_1 \bar{V}_1)^{2/3} - 1]$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

50

## 课堂讨论



2017/5/7

53

## (2) 平衡溶胀方程

从热力学角度考虑, 溶胀平衡时, 溶胀体内溶剂的化学位与溶胀体外溶剂的化学位相等, 即 $\Delta \mu_1 = 0$ 。

而溶胀过程中体系自由能的变化由两部分组成:

- ① 聚合物与溶剂的混合自由能 $\Delta G^m$ ,
- ② 交联网变形的弹性形变自由能 $\Delta G^{el}$ ,

溶胀平衡时有:

$$\Delta \mu_1 = \Delta \mu_1^m + \Delta \mu_1^{el} = \overline{\Delta G^m} + \overline{\Delta G^{el}} = 0$$

$\begin{matrix} \boxed{<0} & \boxed{>0} \end{matrix}$

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

48

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G^{el}} &= \frac{\partial \Delta G^{el}}{\partial n_1} = NkT \bar{V}_1 (1 + n_1 \bar{V}_1)^{-1/3} \\ \lambda^3 &= \frac{1}{\varphi_2} = 1 + n_1 \bar{V}_1 \longrightarrow (1 + n_1 \bar{V}_1)^{-1/3} = \varphi_2^{1/3} \end{aligned}$$

$$\overline{\Delta G^{el}} = NkT \bar{V}_1 \varphi_2^{1/3} = \frac{\rho_2 RT}{\bar{M}_c} \bar{V}_1 \varphi_2^{1/3} \quad \rho_2 \text{ 是聚合物密度, } \bar{M}_c \text{ 为网链平均分子量}$$

溶胀平衡时

$$\overline{\Delta G^m} + \overline{\Delta G^{el}} = RT \left[ \frac{\rho_2 \bar{V}_1}{\bar{M}_c} \varphi_2^{1/3} - \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \varphi_2^2 \right] = 0$$

$$\longrightarrow \frac{\rho_2 \bar{V}_1}{\bar{M}_c} \varphi_2^{1/3} = \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \varphi_2^2 \xrightarrow{Q = \frac{1}{\varphi_2}} \boxed{Q^{5/3} = \frac{\bar{M}_c}{\rho_2 \bar{V}_1} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right)}$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

51

1. 聚合物的高弹性有什么特征?
2. 具有什么结构特征的分子才可能具有高弹性?
3. 外力作用在橡胶上会使哪些热力学参数发生变化?
4. 什么是橡胶的热弹效应? 如何解释?
5. 为什么有顺丁橡胶却无反丁橡胶?
6. 什么是理想高弹体? 为什么称理想高弹体的弹性为熵弹性?
7. 简述理想橡胶网络模型的特点。
8. SBS是热塑性的, 却具有橡胶的高弹性, 为什么?

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

54