

第六章 橡胶高弹性

引言

橡胶的种类

- 天然橡胶
 - 聚丁二烯
- 合成橡胶
 - 聚异丁烯(不透气)
 - 氯丁橡胶(耐油)

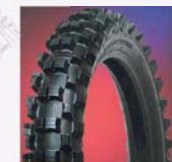
Hevea Brasiliensis 橡胶树



Goodyear Tire



Dunlop Tire

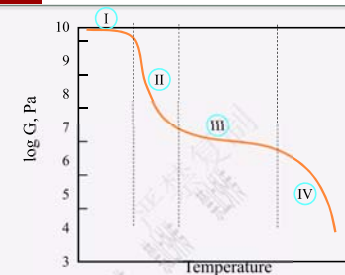


Michelin Tire

美国材料协会标准(ASTM-AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) 规定:

20-70摄氏度下,1min可拉伸2倍的试样,当外力除去后1min内至少回缩到原长的1.5倍以下或者在使用条件下,具有 10^6 - 10^7 Pa的杨氏模量者称为橡胶。

引言



III区为一段平台,呈橡胶的模量、橡胶的力学状态,故称橡胶平台

CHRISTOPHER COLUMBUS
哥伦布 (1451-1506)



海地的印地安人土著人用一种类似牛奶的白色乳液放在木制的模子中,用烟熏的方法,蒸发掉水份来固化制成球做游戏。

THE DEFINITION OF RUBBER

施加外力时发生大的形变、外力除去后可以恢复的弹性材料称为橡胶

Rubber is a polymer which exhibits rubber elastic properties, i.e. a material which can be stretched to several times its original length without breaking and which, on release of the stress, immediately returns to its original length.

高弹性的本质

高弹性是由熵变引起的,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,当外力除去后,由于热运动,分子链自发地趋向熵增大的状态,分子链由伸展再回复卷曲状态,因而形变可逆。

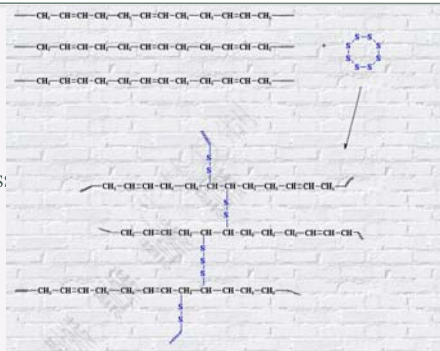
- 天然橡胶: 异戊二烯顺式1, 4加成结构, T_g 为 -72°C , 弹性良好;
- 异戊橡胶(合成天然橡胶):
- 丁苯橡胶(SBR): 比天然胶有良好的耐磨性、耐透气性, 弹性、耐寒性、耐撕裂性差, 耐油性、和耐非极性溶剂差。
- 顺丁橡胶(BR): 丁二烯聚合产物。比天然橡胶弹性好, T_g 为 -105°C , 耐磨性好, 非极性橡胶柔性好, 耐油、耐溶剂性差。



- 丁基橡胶(IIR): 异丁烯和少量异戊二烯共聚合而得。结晶性非极性橡胶。气密性好, 耐热性、耐候性、耐化学腐蚀性良好, 电绝缘性良好, 减震性良好, 拉伸强度较高; 硫化速度慢, 加工型差, 常温弹性低, 耐油性差, 卤化改性。
- 乙丙橡胶(EPM): 非晶饱和和非极性橡胶。耐老化性、电绝缘性好于丁基橡胶, 弹性和耐寒性接近于天然橡胶, 耐油性差, 硫化速度慢, 自粘性和互粘性差。
- 硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯、氯醚橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯橡胶。



PB CROSS
LINKED



缠结点?????

- 1) 缠结点如何通过限制分子链的滑移起到临时交联点的作用?
- 2) 缠结点为什么只能在一定的温度范围内限制分子链的滑移?
- 3) 缠结点为什么只能在一定的时间范围内限制分子链的滑移?
- 4) 不同结构的聚合物的橡胶态温度与时间范围有何不同?
- 5) 不同分子量的聚合物的橡胶态范围有何不同?
- 6) 临时橡胶的运动特征和“永久”橡胶有何不同?



- 氯丁橡胶(CR): 氯丁二烯乳液聚合而得。物理力学性能良好, 耐热、耐臭氧氧化, 耐燃、耐油、粘合性良好, 气密性良好, T_g 为 -40°C , 绝缘性差; 低温结晶, 加工对温度敏感, 贮存易变质。
- 丁腈橡胶(NBR): 非晶极性不饱和橡胶, 耐油性好, 耐热性优于天然和丁苯胶, 耐磨性提高, 气密性良好, 耐化学腐蚀性优于天然胶, 极性基团导致弹性、耐寒性、耐区挠性、抗撕裂性差, 耐寒性比通用橡胶均差, 电绝缘性最差, 耐老化性差, 加工性能差, 成本高于氯丁胶。



构成橡胶弹性体的三个必要条件:

- (1) 必须由长链聚合物构成
- (2) 聚合物链必须具有高度柔性
- (3) 聚合物链必须为交联网络-适度交联



橡胶态的聚合物是否满足作为橡胶的条件??

橡胶的条件: 长链、柔性、适宜交联。

- 橡胶态的聚合物: 1) 分子量高于某临界值——长链
2) 温度高于 T_g 链段可运动——柔性
3) 交联点何在??



缠结点

缠结点受聚合物分子量和温度的限制!!!!



橡胶态的本质?????



临时弹性体——橡胶态（高弹态）

小分子物质三态：固态、液态和气态

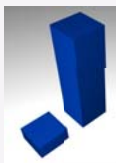
高分子物质？？态：固态、液态——内聚能

无定形低聚物：玻璃态、粘流态——无高弹态

无定形高聚物：玻璃态、橡胶态、粘流态



橡胶材料特性究竟是属于固体、液体还是气体？



固体

一定外观形状，尺寸稳定，小形变时符合虎克定律



液体

橡胶的膨胀系数比一般固体大一个量级，等温压缩系数与液体类似，Poisson Ratio近似等于0.5



气体

形变的应力随温度升高而增加



弹性形变量大且是可逆的



橡胶弹性模量随温度升高而增大



金属模量随温度升高而降低



橡胶（弹性体）的特点：

- 尺寸稳定，小形变时，弹性响应符合胡克定律——类似固体；
- 热膨胀系数和等温压缩系数与液体具有相同的数量级——其分子间作用力与液体相似；
- 形变的应力随温度升高而增加——与气体的压强随温度升高而增加有类似性。

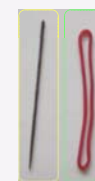


高弹性的主要特征——熵弹性的特点

- 1) 可逆形变可高达1000%，金属为<1%
- 2) 弹性模量仅 $10^2 \sim 5 \text{ N/M}^2$ ，金属却高达 $10^{10} \sim 11 \text{ N/M}^2$
- 3) 弹性模量随温度升高而增加，金属却相反
- 4) 快速绝热拉伸温度升高，回缩时温度降低，而金属恰恰相反



弹性模量小且随温度升高而增大



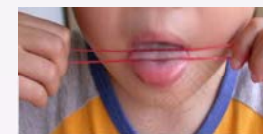
橡胶高弹模量约为 10^5 N/m^2

$$E = \sigma / \lambda$$

金属的弹性材料的模量可达 $10^{10} \sim 11 \text{ N/m}^2$



形变有热效应



橡胶伸长率和伸长热的关系

伸长率(%)	100	200	300	400	500	600	700	800
伸长热 (KJ/Kg)	2.1	4.2	7.5	11.1	14.6	18.2	22.2	27.2



热效应原因

橡胶伸长变形时，分子链段由混乱排列变成比较规律，此时熵减少；同时，由于分子间的内摩擦而产生热量；另外，由于分子规则排列而发生结晶，在结晶过程中也会放出热量。由于上述三种原因，使橡胶拉伸时放出热量。而金属材料在快速拉伸时（绝热过程）正好相反，其温度减小。



世间万物可以分为固体、液体、气体，而橡胶的特殊之处在于它三者兼顾。



熵弹性



由于高聚物特有的分子链柔性造成了橡胶固、液、气三者兼顾的特性



橡胶弹性的本质

高弹性是由熵变引起的，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，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，分子链由伸展再回复卷曲状态，因而形变可逆。



弹性：形变可恢复的性质

能弹性

熵弹性



高弹与普弹性的根本区别

高弹：大分子链段运动，与时间有关。其**内能几乎不变**，主要由**构象熵变化**引起。

普弹：分子键长、键角变化，与时间几乎无关，主要由**内能变化**引起。



橡胶弹性的本质：熵弹性



未施加任何力的作用，凝聚分子将呈球形，原因：

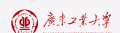
- 1) 就任何液体而言，是表面能最低的形状；
- 2) 对长链分子而言，是熵最大的形状，具有最大的构象数。

聚合物呈无规线团状



能弹性的特点：

- 1) 应力和应变之间保持单值、唯一的关系，与加载路径无关，符合虎克定律，可称能弹性材料为虎克弹性体；
- 2) 弹性形变与时间无关，即弹性形变是瞬时达到的；
- 3) 弹性变形量小，一般在0.1%~1%之间；
- 4) 弹性模量较大，可达 10^5 MPa；
- 5) 绝热伸长时变冷（吸热），回复时放热。



能弹性

晶体材料变形时，原处于平衡结点上的原子沿应力方向伸长，原子间的引力加大，内能增加。载荷去除后内能自发减小的过程将使变形回复。由于晶体材料变形时微观有序度基本不变，则熵值基本不变。



本章的教学内容、要求和目的

教学内容：

- (1) 橡胶弹性的特点；
- (2) 橡胶弹性热力学分析；
- (3) 橡胶状态方程。

重点及要求：

掌握橡胶弹性的特点、本质及在受力状态下的应力、应变、温度和分子结构之间相互关系。

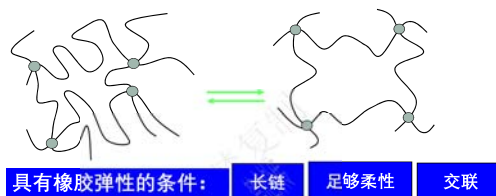
教学目的：通过本章的学习，可以全面理解和掌握橡胶弹性产生的原因、条件及特点，建立和使用橡胶状态方程，指导橡胶的使用和加工。

35

橡胶定义：施加外力时发生大的形变，外力除去后可以回复的弹性材料



37



柔性很好的链，必定会形成高弹性的材料？

Conclusion: 在常温下不易结晶的由柔性分子链组成的交联聚合物才具有高弹性

39

熵弹性的特点（与能弹性相反）：

- 1) 应力和应变之间不保持单值、唯一的关系，与加载路径有关；
- 2) 弹性形变与时间有关，即弹性形变不是瞬时达到的；
- 3) 弹性变形量大，一般在100%~1000%之间；
- 4) 弹性模量较小；
- 5) 绝热伸长时变热（放热），回复时吸热。



高聚物力学性能的特点

- (1) 高分子材料具有所有材料中范围最宽的力学性质。

PS制品很脆（脆性）；尼龙制品坚韧不易变形不易破碎（韧性）；轻度交联橡胶（弹性）；胶泥变形后保持新的形状（粘性）。

- (2) 高聚物力学性能同时具有高弹性和粘弹性

高弹性：小的应力作用下可发生很大的可逆形变，链柔性在性能上的表现。

粘弹性：高聚物材料不但具有弹性材料的特性，还具有粘性流体的特性，高聚物的粘弹性表现在它有突出的力学松弛现象。

36

橡胶高弹性

高弹态是高聚物所特有的，是基于链段运动的一种力学状态，处于高弹态的高聚物表现出独特的力学性能——高弹性。在T_g以上的非晶态聚合物处于高弹态，典型的代表是各种橡胶。

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

38

橡胶高弹性的本质：熵弹性

橡胶弹性是由熵变引起的，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，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，分子链由伸展再回复卷曲状态，因而形变可逆。

气体弹性的本质也是熵弹性。

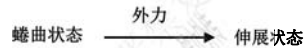
40

橡胶高弹性的特点

(1) 弹性形变大, 可达1000%, 金属<1%

为什么橡胶的形变是一种高弹形变?

1) 它是由线形的长链分子组成



2) 链柔性好, 分子间吸引力小, 受力时分子链易变形

主链由N个单键组成的高分子链在外力作用下的最大高弹性拉伸比

$$\lambda_{\text{max}} = l_{\text{max}} / \sqrt{l_0^2} \propto N / \sqrt{N} \propto \sqrt{N}$$

41

(3) 形变时伴随着热效应: 橡胶急速拉伸或压缩时放热, T升高, 形变恢复时吸热。金属材料相反。

(4) 形变需要时间—力学松弛特性:

链段的运动需要克服分子间的内摩擦力, 达到平衡位置需要一定的时间。

未交联的橡胶发生的是不可逆的形变。

43

受力方式与形变类型



45

Numerical values of Young's modulus

Material	E (Pa)
Copper	1.2×10^{11}
Polystyrene	3×10^9
Soft rubber	2×10^6

1 Pa = 1 N/m² = 10 dynes/cm² = 1.02×10⁻⁶ kgf/cm²

(2) 弹性模量 (E) 很小且随温度的升高而增大

例如: $E = \sigma / \epsilon$
钢铁: $1.96 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ σ — 应力
PS: $2.5 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ ϵ — 形变
NR: $0.2 \sim 1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ 弹性模量表征抵抗外力产生形变的能力

E随着温度升高而增大, $E \propto T$
而金属材料的E相反, $E \propto 1/T$

温度升高, 链段运动加剧, 回缩力增大, 抵抗变形的能力升高。

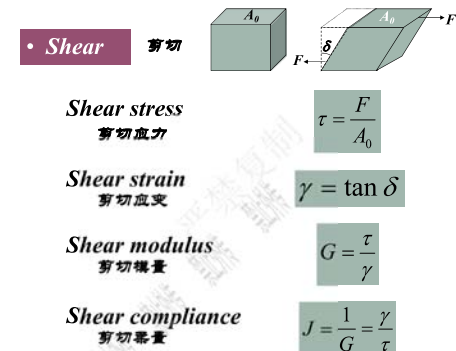
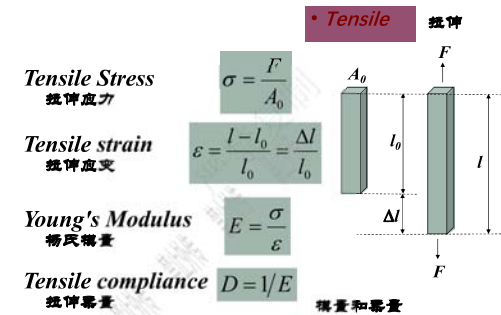
6.1 形变类型及表征力学性能的基本物理量

应变: 当材料受到外力作用时材料的几何形状和尺寸将发生变化, 这种变化就称为应变 (strain)。

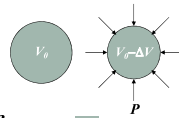
应力: 单位面积上的附加内力 (外力) 称为应力 (stress)。

附加内力: 材料发生宏观变形时, 其内部分子间及分子内各原子间的相对位置和距离发生变化使原来的引力平衡被破坏, 因而产生恢复平衡的力。

6.1.1 Modulus and compliance



• Compression 压缩



Hydrostatic pressure
流体静压力

$$P$$

Volume shrink
体积收缩率

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V_0}$$

Bulk modulus
体积模量

$$B = \frac{P}{\Delta V/V_0}$$

Compressibility
可压缩度

$$\frac{1}{B} = \frac{\Delta V/V_0}{P}$$

• Relationships Between E, G, B, and ν

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

For elastomer, $\nu = 0.5$

$$E \approx 3G$$

6.1.4 Complex modulus 复数模量

Complex modulus
复数模量

$$E^* = E' + iE''$$

Simplified
definition of
 E' and E''

E' : storage modulus
储能模量

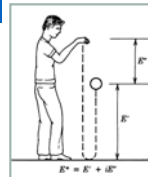
$$E' = |E^*|$$

E'' : loss modulus
损耗模量

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta$$

$\tan \delta$: loss tangent
损耗角正切, 损耗因子

Similar definitions hold for G^* , η^* ,
and other mechanical quantities



热力学第一定律 First law of thermodynamics

$$dU = \delta Q - \delta W$$

dU - 体系内能 Internal energy 变化

δQ - 体系吸收的热量

δW - 体系对外所做功



PdV 膨胀功
 $-f dl$ 拉伸功

$$\delta W = PdV - f dl$$

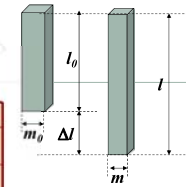
热力学第二定律

$$\delta Q = TdS$$

6.1.2 Poisson's Ratio 泊松比

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

泊松比



Values of Poisson's ratio

Value	Interpretation	解释
0.5	No volume change during stretch	不可压缩或拉伸中无体积变化
0.0	No lateral contraction	没有横向收缩
0.49-0.499	Typical values for elastomers	橡胶的典型数值
0.20-0.40	Typical values for plastics	塑料的典型数值

6.1.3 Viscosity 粘度

Shear stress
切应力

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Shear strain
切应变

$$\gamma = \frac{dx}{dy}$$

Shear rate
切变速率

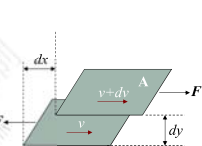
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dy}$$

Newton's law

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

η : Melt viscosity

1 Pa·s = 10 poise (泊)



6.2 橡胶弹性的热力学分析



l_0 - Original length dl - extended length

f - tensile force P - 所处大气压 dV - 体积变化

$$dU = TdS - PdV + fdl$$

橡胶在等温拉伸中体积不变, 即 $dV=0$

$$dU = TdS + fdl$$

对 l 求偏导

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

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

内能变化 熵变化

难以测量,
要转换成实
验中可以测
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变化, 另一方面使橡胶的熵改变。或者说, 橡胶的张力是由于变形时内能变化和熵变化引起的。

$$G=H-TS$$

H 为系统的焓是一种热力学函数，对任何系统：

$$H=U+PV \longrightarrow G=U+PV-TS$$

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

$$dU=TdS-PdV+fdl$$

$$dG=VdP-SdT+fdl$$

Discussion

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

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

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

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

等温等容条件下

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

—橡胶的热力学方程

•橡胶弹性是熵弹性，回弹动力是熵增

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

外力作用下，橡胶分子链由蜷曲状态变为伸展状态，熵值由大变小 $\Delta S < 0$ ，终态是不稳定的体系，当外力除去后，就会自发的回复到初态—橡胶的高弹形变可恢复，高弹性的本质是熵弹性

由熵弹性可解释高弹形变特点：

- (1) E 小，形变大：因熵的变化是通过构象的重排实现的，克服的是次价力。
- (2) 形变可逆。
- (3) 温度升高， E 增大 $f \propto T \quad T \uparrow, f \uparrow, E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \uparrow$
- (4) 热效应

热力学分析小结

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

橡胶的热力学方程

•橡胶弹性是熵弹性，回弹动力是熵增。

•橡胶在拉伸过程中放热，回缩时吸热。

$$dG=VdP-SdT+fdl$$

(1) 恒温恒压，i.e. T, P 不变， $dT = dP = 0$

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

(2) 恒压恒长，i.e. P, l 不变， $dP = dl = 0$

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

$f-T$ Curve

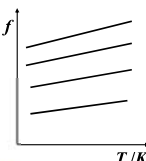
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{T,V}$$

将橡皮在等温下拉伸 l ，测定不同温度下的张力 f ，由 f 对 T 做图，得到一直线，($dV=0$)

$$\text{直线斜率: } \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,l}$$

$$\text{直线截距: } \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V}$$

结果：各直线外推到 $T=0K$ 时，几乎都通过坐标的原点



外力(张力)随温度升高而增大。

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

橡胶拉伸过程中的热量变化

$$\begin{aligned} dU &= 0 \\ dV &= 0 \end{aligned} \quad dU = TdS - PdV + fdl = 0$$

$$fdl = -TdS \quad \delta Q = TdS$$

$$-\delta Q = fdl$$

拉伸 $dl > 0, dS < 0, \delta Q < 0$

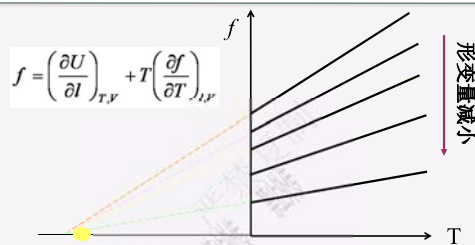
拉伸放热

回缩 $dl < 0, dS > 0, \delta Q > 0$

回缩吸热

实验证明，绝热条件下橡皮拉伸500%时，温度可升高10°C

$f-T$ 拉伸力对温度的曲线



绝对零度 $T=0K$

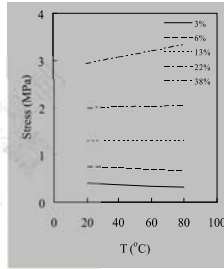
各直线外推到 $T=0$ 时，几乎都通过坐标的原点

$$(dU/dl)_{T,V} \approx 0$$

伸长率小于10%

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,P} = \frac{1}{T} \left[f - \left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,P} \right]$$

在定伸、恒压条件下测量张力随温度的变化可发现，在低伸长率 (<10%) 时斜率为负值，高伸长率时斜率为正值，这种现象称为热弹转变。



Stress-temperature relationship of nature rubber on fixed length

Thermoelastic behavior of various polymers

Polymer	f_u/f
Natural rubber	0.12
trans-Polyisoprene	0.17
cis-Polybutadiene	0.10
Polyethylene	-0.42
Poly(ethyl acrylate)	-0.16
Poly(dimethyl siloxane)	0.15

等温等容条件下: $f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$

$$dU = TdS - PdV + fdl \quad dV=0 \quad dU=0$$

$$fdl = -TdS = -dQ$$

恒温可逆时: $dQ = TdS$

拉伸 $dl > 0$, $dS < 0$ $dQ < 0$ 拉伸放热

回缩 $dl < 0$, $dS > 0$ $dQ > 0$ 回缩吸热

解释橡胶拉伸时放热，回缩时吸热

统计理论的基本内容

交联网络应力与应变之间的定量关系

分子运动机理

橡胶高弹性的本质

无规线团的伸展

熵弹性

构象统计理论

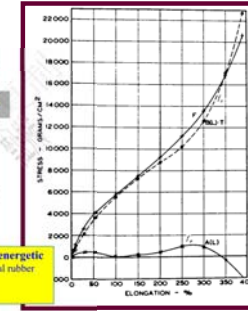
拉伸过程中应力和应变的关系

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

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

$$\frac{f_u}{f} = 1 - \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln T}\right)_{l,V}$$

The total retractive force and its entropic, f_u , and energetic components, f_e , as a function of elongation. Natural rubber vulcanized with 8% sulfur; values at 20°C



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

$$(dU / dl)_{T,V} \approx 0$$

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

外力作用引起熵变:

$$f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \quad (6-17)$$

• 橡胶弹性是熵弹性

• 回弹动力是熵增

橡胶在拉伸应力作用下导致系统熵值减小，外力解除以后熵值增加的自发过程使其恢复原来状态。

广东工业大学

6.3 橡胶弹性的统计理论

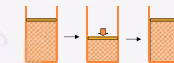
热力学分析 $\rightarrow$ 热力学函数的变化得出宏观物理量的关系

统计理论 $\rightarrow$ 微观结构参数得出高分子链熵值的定量表达式，导出应力-应变关系。

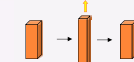
广东工业大学

橡胶状态方程-相似模型

理想气体状态方程: $PV = nRT$



虎克弹性体状态方程: $\sigma = E\varepsilon$



橡胶弹性体状态方程: $\sigma = XXX\varepsilon$



广东工业大学

基本思路

- 一个孤立的柔性高分子链的构象数 $w \sim S$
- 一个网络链的构象熵 $\sim S$ ----- 整个交联网形变时的构象熵 (包含了分子尺寸末端距)
- $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ 体系自由能的变化
- $W = \Delta F$ 体系自由能的变化 由外界做功引起
- 建立应力-应变关系—橡胶状态方程

1. 单个线形柔性分子链的构象熵

对孤立柔性高分子链, 按等效自由结合链即高斯链处理, 由 Z 个长度为 b 的链段组成的。将其一端固定在坐标的原点 $(0, 0, 0)$, 其另一端出现在坐标 (x, y, z) 处小体积 $dx dy dz$ 内的几率为:

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

$$\beta^2 = 3/(2zb^2)$$

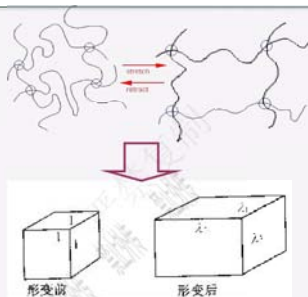
z 链段数目, b 链段长度

$$W(x, y, z) = \beta^3 \pi^{-3/2} e^{-\beta^2(x^2 + y^2 + z^2)}$$

2. 理想交联网模型的构象熵

采用理想的“仿射网络模型”, 该模型须同时满足下列4个条件:

- ① 每个交联点由4个彼此连接的链段构成
- ② 两交联点间的链为高斯链
- ③ 交联网络的构象总数是所有单个链段构象数的乘积
- ④ 形变为仿射形变
- ⑤ 拉伸过程中体积不变



橡胶状态方程—形变过程中应力和应变的关系

$$\sigma = N_1 k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

橡胶状态方程1

$$\sigma = \frac{\rho R T}{M_e} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

橡胶状态方程2

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

橡胶状态方程3

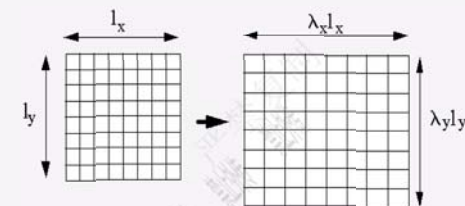
由于链的构象数 Ω 和几率密度 W 成比例, 根据 Boltzmann 定理:

$$S = k \ln \Omega \quad k \text{ 是 Boltzmann's 常数}$$

一个孤立柔性高分子链的构象熵为:

$$S = C - k \beta^2 (x^2 + y^2 + z^2) \quad C - \text{常数}$$

仿射形变



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。

设: 主伸长比率 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$

形变前, (x_i, y_i, z_i)

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

形变前构象熵 $S_{i,u} = C - k \beta_i^2 (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$

形变后构象熵 $S_{i,d} = C - k \beta_i^2 (\lambda_1^2 x_i^2 + \lambda_2^2 y_i^2 + \lambda_3^2 z_i^2)$

$$\Delta S = S_{i,d} - S_{i,u}$$

$$\Delta S_i = -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2]$$

整个网链的构象熵变化—N个链段构象的加和（假定3）

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

每个交联网络的末端距不等，取平均值，N为网链数

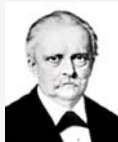
$$\Delta S = -kN\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)\bar{x}^2 + (\lambda_2^2 - 1)\bar{y}^2 + (\lambda_3^2 - 1)\bar{z}^2]$$

3. 交联网络的状态方程

Helmholtz自由能定义 $F = U - TS$

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U - T\Delta S \\ &= \frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad \text{忽略内能变化} \end{aligned}$$

假设橡胶态聚合物交联网络发生形变过程中热力学能不改变，则恒温恒容过程中，体系Helmholtz自由能 ΔF 的减少等于对外界所做的功 ΔW ——外力做功储存在发生形变的橡胶中。



$$\Delta F = W_{\text{形变}} \quad \text{储能函数}$$

Hermann von Helmholtz
(1821~1894), Germany  广东工业大学

对于单轴拉伸: $\lambda_1 = \lambda \quad \lambda_2 = \lambda_3$

拉伸过程体积不变: $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$

所以: $\lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\lambda}$

则: $\Delta W = -\frac{1}{2}NkT(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)$

又因为: $dW = fdl \rightarrow f = -\left(\frac{dW}{dl}\right)_{T,P} \quad \left. \begin{aligned} &f = -\frac{1}{l_0}\left(\frac{dW}{d\lambda}\right)_{T,P} \\ &\lambda = l/l_0 \rightarrow dl = l_0 d\lambda \end{aligned} \right\}$

另外: N_1 可用交联点间链的平均分子量 M_c 表示

$$N = \frac{\rho \cdot 1 \cdot N_A}{M_c} \quad \frac{N_1}{N_A} \overline{M_c} = \rho$$

橡胶状态方程2:

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

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2 = \frac{1}{3} \bar{r}^2 \quad \text{h}^2 \text{为网链均方末端距}$$

$$\bar{h}_0^2 = 3b^2 = \frac{3}{2\beta^2} = \bar{r}^2$$

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

热力学状态函数

拉伸比

形变过程中内能不变（小形变），外力对体系的功等于体系自由能增加，即：

$$W_{\text{形变}} = \Delta F = \frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

——储能函数关系式

N: 单位体积的网链数

在外力作用下，单位体积橡皮在形变过程中所储存的能量，是形变参数、结构参数N以及T的函数。

$$f = \frac{1}{l_0} NkT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

应力 $\rightarrow \sigma = \frac{f}{A_0} = \frac{1}{A_0 l_0} NkT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$ 拉伸比

橡胶状态方程1:

$$\sigma = N_1 kT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

其中: $N_1 = N/(A_0 l_0)$ - 单位体积内的网链数

对于一般固体物质符合虎克定律:

$$\sigma = E\varepsilon = E \frac{(l - l_0)}{l_0} = E(\lambda - 1)$$

当 $\varepsilon \ll 1$ 时: $\lambda = 1 + \varepsilon$

$$\lambda^2 = (1 + \varepsilon)^2 \approx 1 + 2\varepsilon + 3\varepsilon^2 \dots$$

$$\sigma = N_1 kT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \Rightarrow \sigma = 3N_1 kT \varepsilon$$

$$E = 3N_1 kT$$

形变很小时，交联橡胶的应力-应变关系符合虎克定律

橡胶形变时体积不变，泊松比 ν 为0.5

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

状态方程1改写为:

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

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

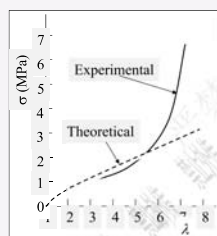
E - 初始杨氏模量; G - 初始剪切模量

$$G = NkT = \frac{\rho RT}{M_c}$$

-橡胶状态方程3



理论曲线和实际曲线的比较



对于应变在50%以下, 或 $\lambda < 1.5$ 时, 理论和实验结果一致; 高应变时, 由于网链被拉伸, 另外可能引起结晶, 所以试验与理论偏离。



Chapter 6

6.5 Some Refinements to Rubber Elasticity 橡胶弹性的一些修正

(1) 前因子修正 (非高斯链修正)

$$\sigma = N_1 kT \left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$\overline{h^2} / \overline{h_0^2}$ - Prefactor 前因子

Let $G_0 = N_1 kT \left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}} \right) \rightarrow \sigma = G_0 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$

橡胶状态方程一形变过程中应力和应变的关系

$$\sigma = N_1 kT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

橡胶状态方程1

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

橡胶状态方程2

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

橡胶状态方程3



例题1:

某硫化橡胶试样, 其网链平均分子量为10000, 密度为 1g/cm^3 . 试问 25°C 拉长一倍需要多大的应力? ($R=8.314\text{J/K}\cdot\text{mol}$)

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \lambda - 1 \quad \lambda = 2$$

$$\sigma = \frac{1\text{kg} \cdot 10^{-3} / 10^{-6}\text{m}^3 \cdot 8.314\text{J} / (\text{K} \cdot \text{mol}) (273 + 25)\text{K}}{10000 \cdot 10^{-3}\text{kg} / \text{mol}} \left(2 - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\sigma = 4.33 \cdot 10^5 \text{J} / \text{m}^3 = 4.33 \cdot 10^5 \text{N} \cdot \text{m} / \text{m}^3 = 4.33 \cdot 10^5 \text{N} / \text{m}^2 = 4.33 \cdot 10^5 \text{Pa}$$



Non Gaussian Statistics Refinement 非高斯链校正

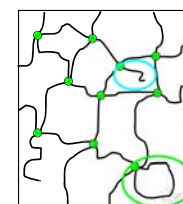
• 高斯链假设, 当形变较大时就不再成立

实际尺寸

$$\sigma = N_1 kT \left(\frac{\overline{h^2}}{\overline{h_0^2}} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

高斯链尺寸

(2) 自由末端修正



Ideal network

$$N_1 = \frac{\rho}{M_c} N_A$$

$$N_{\text{end}} = 2 \frac{\rho}{M} N_A$$

交联前橡胶的数均分子量

假定每个线形分子链交联后都有两个末端形成自由链

修正后的单位体积内的有效网链数 N'

$$N' = N_1 - N_{end}$$

$$N' = \frac{N_A \rho}{M_c} \left[1 - \frac{2M_c}{M_n} \right]$$

$$\sigma = \frac{N_A k T \rho}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

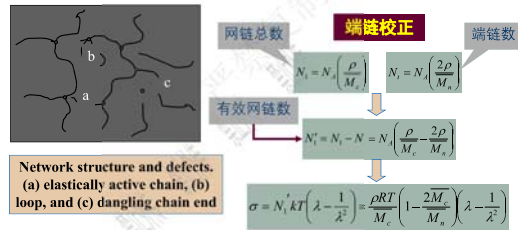
$$= \frac{\rho R T}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

模量

$$G = \frac{\rho R T}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right)$$

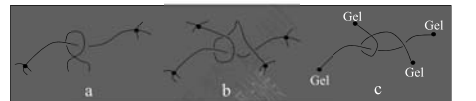
6.5.3 Network Defects Refinement 交联网缺陷校正

- 理想交联网（即每个网有4条链，交联点无规分布）假设，因实际交联网存在端链、封闭链圈等而出现误差



6.5.5 Trapped Entanglements Refinement 缠结校正

- 除了化学交联点外，还有各种形式的物理交联点



Three types of trapped entanglements: (a) The Bueche trap, (b) the Ferry trap, and (c) the Langley trap. The black circles are chemical cross-link sites.

$$\sigma = (N_c + N_p) k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

化学交联点数 N_c 物理交联点数 N_p

6.5 橡胶弹性的影响因素

6.5.1 交联与缠结效应

6.5.2 溶胀效应

6.5.3 其他因素（网链极限伸长、应变诱发结晶、填料）

6.5.2 Swelling Refinement 溶胀校正

- 交联网在被溶剂溶胀后，网链密度降低，末端距增加，从而使弹性下降

$$N'_1 = N_1 \varphi_2$$

$$h'^2 = h^2 \varphi_2^{-2/3}$$

$$\sigma = N_1 k T \varphi_2^{1/3} \left(\frac{h^2}{h_0^2} \right) \left(\lambda_s - \frac{1}{\lambda_s^2} \right)$$

溶胀后干胶体积分数 φ_2

溶胀试样的拉伸比 λ_s

6.5.4 Volume Changes Refinement 体积校正

- 实际交联网在形变时体积是要变化的，变化率 $\sim 10^{-4}$

$$\sigma = N_1 k T \left(\lambda - \frac{V}{V_0} \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

拉伸后体积 V

拉伸前体积 V_0

例题2

有一根长4cm，截面积为0.05cm²的交联橡胶，25℃时被拉伸到8cm，已知橡胶的密度为1g/cm³，未交联时的数均分子量为 5×10^6 ，交联后网链平均分子量为 1×10^4 。试用橡胶弹性理论（经过自由末端校正）计算拉伸模量。（ $R = 8.314 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ ）

$$G = \frac{\rho R T}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right)$$

$$= \frac{1 \times 10^{-3} \text{ kg} / 10^{-6} \text{ m}^3 \times 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) (273 + 25) \text{ K}}{1 \times 10^4 \times 10^{-3} \text{ kg} / \text{mol}} \left(1 - \frac{2 \times 1 \times 10^4}{5 \times 10^6} \right)$$

$$= 2.468 \times 10^5 \text{ Pa}$$

拉伸模量

$$E = 3G = 7.4 \text{ Pa}$$

◆ 溶胀效应

溶剂分子进入橡胶交联网络，溶胀体系平均末端距增加，模量降低。

交联橡胶的溶胀过程包括两部分：



溶剂分子与大分子链混合，熵增，有利于溶胀

$$\longrightarrow \overline{\Delta G_m} < 0$$

分子链拉长，储存弹性能，熵减，不利于溶胀

$$\longrightarrow \overline{\Delta G_e} > 0$$

$$\text{达到溶胀平衡: } \Delta G = \Delta G_M + \Delta G_{el} = 0$$

$$\Delta\mu_{1,M} = RT[\ln\phi_1 + (1-\frac{1}{x})\phi_2 + \chi_1\phi_2^2]$$

$$\phi_2 \ll 1 \quad \ln\phi_1 = \ln(1-\phi_2) \approx -\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2^2 - \dots$$

$$1 - \frac{1}{x} \approx 1$$

$$\Delta\mu_{1,M} = -RT(\frac{1}{2} - \chi_1)\phi_2^2$$

$$\Delta\mu_{1,el} = \frac{\partial\Delta G_{el}}{\partial n_1} = \frac{\partial\Delta G_{el}}{\partial\lambda} \frac{\partial\lambda}{\partial n_1} \Rightarrow \Delta\mu_{1,el} = \frac{\rho_2 RT V_{m,d}}{M_c} \phi_2^{1/3}$$

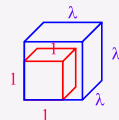
干网络体积为1，溶胀后总体积为V， $V = \lambda^3$

试样在凝胶中的体积分数：

$$1/V = \phi_2 \quad V = 1/\phi_2$$

体系中含 n_1 摩尔溶剂，其摩尔体积为 V_1 ，溶胀后凝胶的体积：

$$\lambda^3 = \frac{1}{\phi_2} = 1 + n_1 V_1 \quad \lambda^2 = (1 + n_1 V_1)^{2/3}$$



6.6 热塑性弹性体简介

热塑性橡胶（即热塑性弹性体thermoplastic elastomer, TPE）是一种兼具塑料和橡胶特性、被称为第3代橡胶的新型弹性材料。

其在常温下显示橡胶的高弹性，在高温下又可很方便地塑化成型，并不需要像传统橡胶那样硫化。

即溶胀体内部溶剂的化学位和溶胀体外部化学位相等：

$$\frac{\partial\Delta G}{\partial n_1} = \frac{\partial\Delta G_M}{\partial n_1} + \frac{\partial\Delta G_{el}}{\partial n_1} = 0$$

$$\Delta\mu_{1,M} + \Delta\mu_{1,el} = 0$$

根据路 **Flory-Huggins** 平均场理论：

$$\Delta\mu_{1,M} = \left[\frac{\partial\Delta G_M}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = RT[\ln\phi_1 + (1-\frac{1}{x})\phi_2 + \chi_1\phi_2^2]$$

弹性自由能：

$$\Delta F_{el} = \frac{1}{2} NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

理想交联网等温等压拉伸过程中内能不变

$$\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$$

$$\Delta G_{el} = \frac{3}{2} NkT(\lambda^2 - 1) = \frac{3}{2} \frac{\rho_2 RT}{M_c} (\lambda^2 - 1)$$

$$\Delta\mu_{1,M} = -RT(\frac{1}{2} - \chi_1)\phi_2^2$$

$$\Delta\mu_{1,el} = \frac{\rho_2 RT V_{m,d}}{M_c} \phi_2^{1/3}$$

$$\Delta\mu_{1,M} + \Delta\mu_{1,el} = 0$$

溶胀比Q $Q = \frac{1}{\phi_2}$

$$\frac{\overline{M_c}}{\rho_2 V_{m,1}} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) = Q^{5/3}$$

哈金斯参数（渗透压、光散射、溶胀法）：

交联点间平均分子量 $\overline{M_c}$ ：交联度低， $\overline{M_c}$ 大，溶胀度大；

建立溶胀平衡时的橡胶的体积分数和弹性模量的关系。

○ 嵌段共聚型TPE

○ 共混型TPE

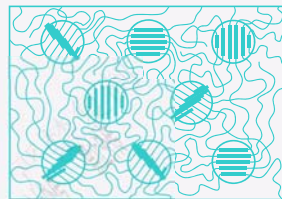
1. 嵌段共聚型TPE

嵌段共聚型TPE包括苯乙烯系、聚氨酯系、聚酯系和聚硅橡胶系等系列。

其中玻璃化温度较低、为材料提供弹性、构成材料连续相的组分称为“橡胶段”或“软段”，如SBS中的丁二烯B段

而玻璃化温度较高、为材料提供韧性和强度、构成材料分散相的组分称为“塑料段”或“硬段”，如SBS中的苯乙烯S段

物理交联，玻璃区或晶区作为交联点



Polystyrene Polybutadiene Polystyrene

6.6 热塑性弹性体 - TPE

交联为弹性体（橡胶）具有高弹性的条件之一，如果交联点为物理交联，则形成热塑弹性体。

热塑弹性体：兼有橡胶和塑料两者的特性，在常温下显示高弹，高温下又能塑化成型。

生产方法

聚合方法：嵌段共聚物如SBS

机械共混法：弹性体与塑料的共混物如乙丙橡胶/PP

聚氨酯弹性体

由长链二醇、二异氰酸酯、短链二醇或二胺合成

软段或橡胶段：Tg较低，显示橡胶特性

硬段或塑料段：Tg或Tm较高，形成物理交联点

软段和硬段发生相分离

2. 共混型TPE

以热塑性乙丙橡胶为典型代表

共混型

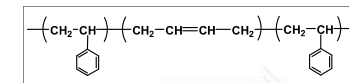


EPDM硫化乙丙橡胶/PP聚丙烯

粘度大

粘度小

SBS: Styrene-Butadiene-Styrene



Hard Soft Hard



SBS: 高温下能流动，可用注塑方法进行加工而不需要硫化的橡胶，称为热塑性弹性体（牛筋底），

练习题

1. 如果加一重物于交联橡皮筋，保持恒定的张力，当加热该橡胶时，重物位置如何变化？
A. 升高 B. 降低 C. 不变
2. 有关橡胶高弹性的描述正确的是（ ）？
A. 弹性模量低 B. 形变量较小 C. 能弹性 D. 压缩时放热
3. 产生高弹性的分子结构特征是（ ）？
A. 分子链具有一定柔性
B. 分子之间具有强烈的相互作用
C. 分子链之间化学键连接 D. 常温下能够结晶
E. 相对分子质量足够大

思考题：在橡胶下悬一砝码，保持外界不变，升温时会发生什么现象？

小结

1. 概念：应力，应变，弹性模量，热塑性弹性体
2. 橡胶弹性的特点与本质
3. 高弹性与分子链结构的关系
4. 橡胶弹性的热力学分析及意义
5. 了解交联橡胶弹性的状态方程