

Chapter 7 橡胶弹性

- 一、橡胶高弹性（ Rubber Elasticity ）的特点（掌握）
- 二、橡胶高弹性的本质（掌握通过热力学分析）
- 三、统计方法得到的橡胶状态方程。（了解）
- 四、橡胶和热塑性弹性体结构与性能关系（熟习）
- 五、溶胀效应（了解）

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。

Chapter 7 橡胶弹性

The definition of rubber

- 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
- 橡胶、塑料、生物高分子在 $T_g \sim T_f$ 间都可表现出一定的高弹性

高分子材料力学性能的最大特点

高弹性

粘弹性

Chapter 7 橡胶弹性

一、形变的类型及描述力学行为的基本的物理量:

本讲内容:

描述力学行为的基本物理量

应力与应变

模量与泊松比

Chapter 7 橡胶弹性

应变：当材料受到外力作用，几何形状和尺寸发生变化，这种变化叫应变。

应力：材料单位面积上的附加内力叫应力。

附加内力：材料发生宏观的变形时，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。

应变按照受力方式的不同可以分为三种：张应变，切应变，体应变

Chapter 7 橡胶弹性

基本的形变

拉伸
Tensile

单轴拉伸

Uniaxial elongation

简单拉伸

双轴拉伸

biaxial elongation

等轴

非等轴

简单剪切
Shear

形状改变而体
积不变

本体压缩（或
本体膨胀）

体积改变而形
状不变

Chapter 7 橡胶弹性

(1) 简单拉伸

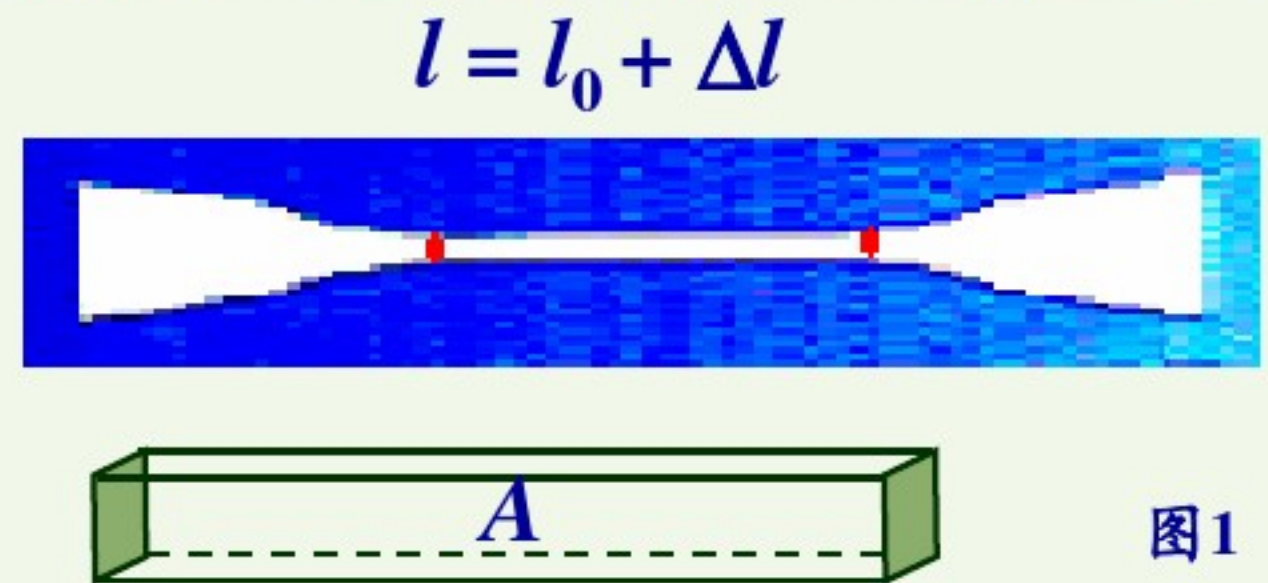
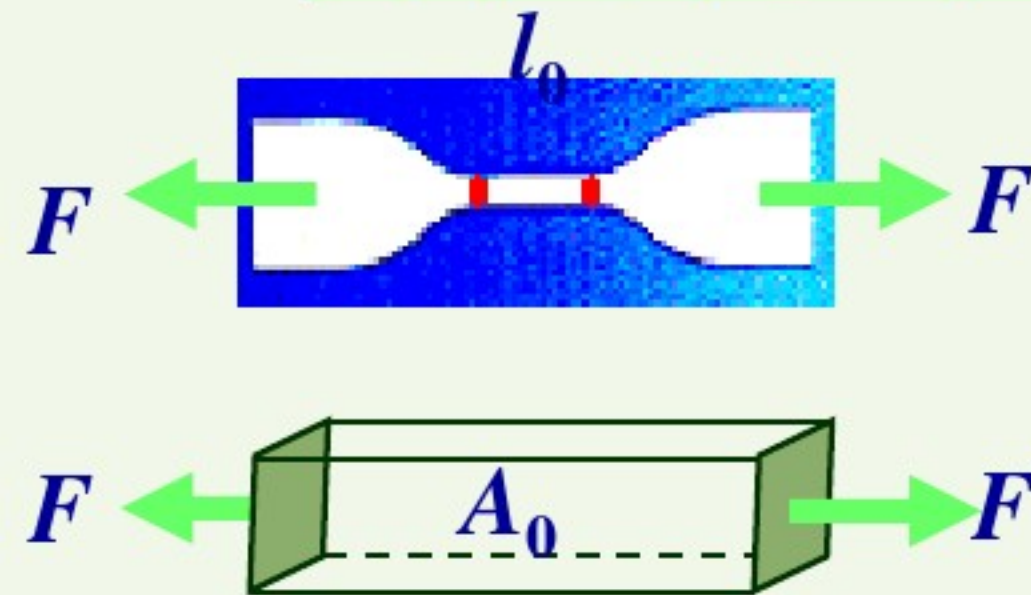


图1

应变

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

应力

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

$$\text{杨氏模量 } E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}}$$

真应变

$$\delta = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0}$$

真应力

$$\sigma' = \frac{F}{A}$$

Chapter 7 橡胶弹性

(2) 简单剪切

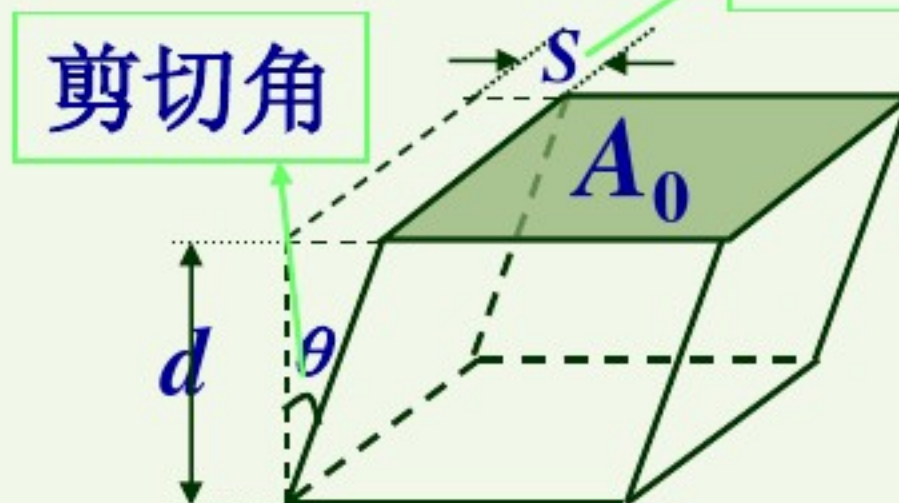
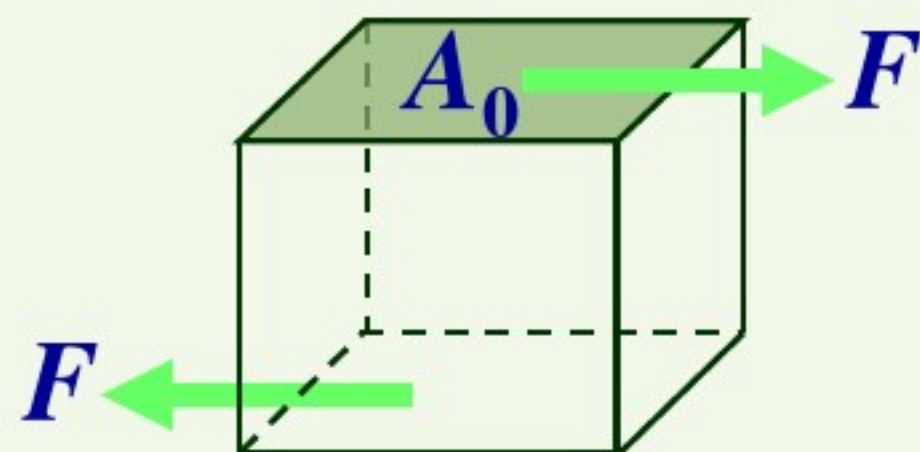


图2

切应变

$$\gamma = \frac{S}{d} = \tan \theta$$

切应力

$$\tau = \sigma_s = \frac{F}{A_0}$$

$$\text{切变模量 } G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F}{A_0 \tan \theta}$$

Chapter 7 橡胶弹性

(3) 均匀压缩-流体静压力的作用

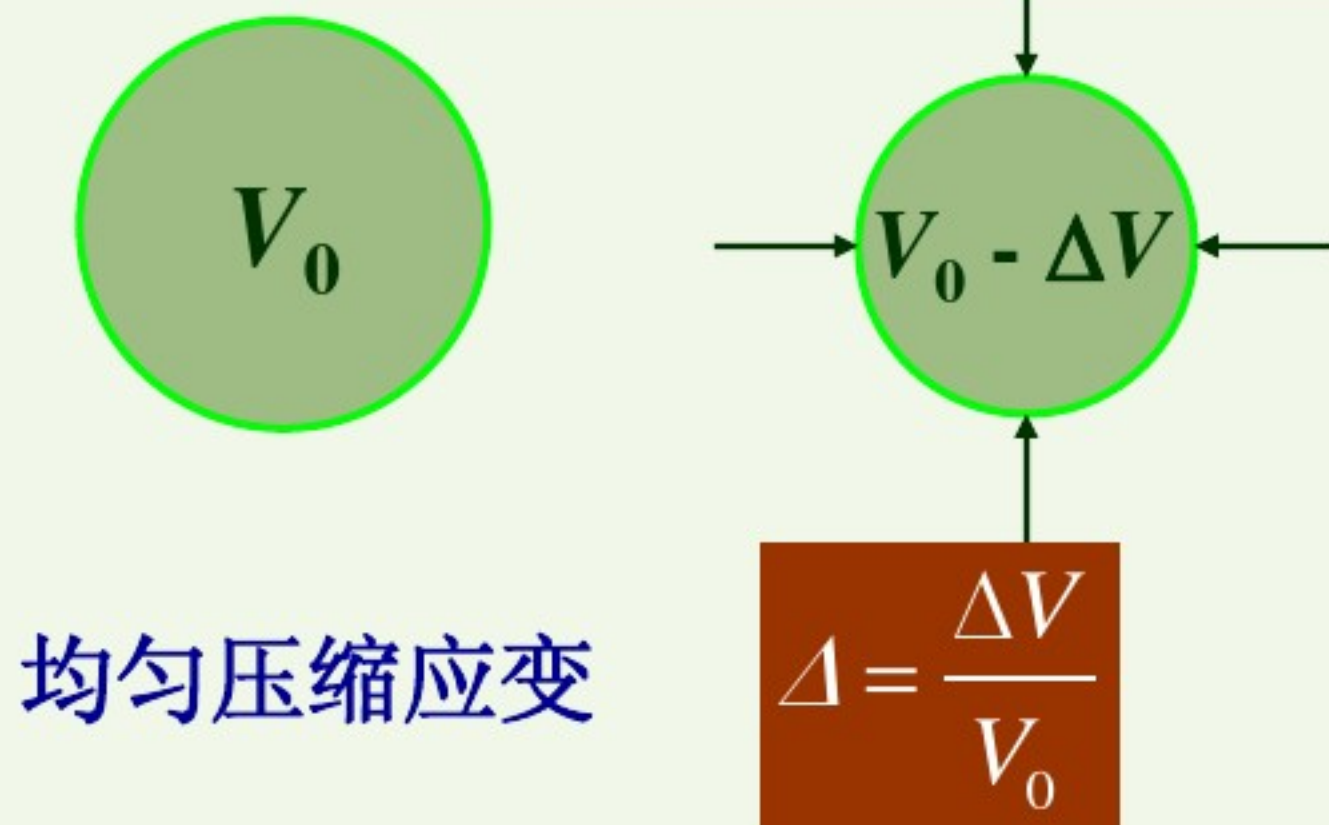


图3

体积模量

$$B = \frac{P}{\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)}$$

Chapter 7 橡胶弹性

(4) 三种弹性模量间的关系

- 弹性模量是表征材料抵抗变形能力的大小，其值的大小等于发生单位应变时的应力

各向同性材料

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

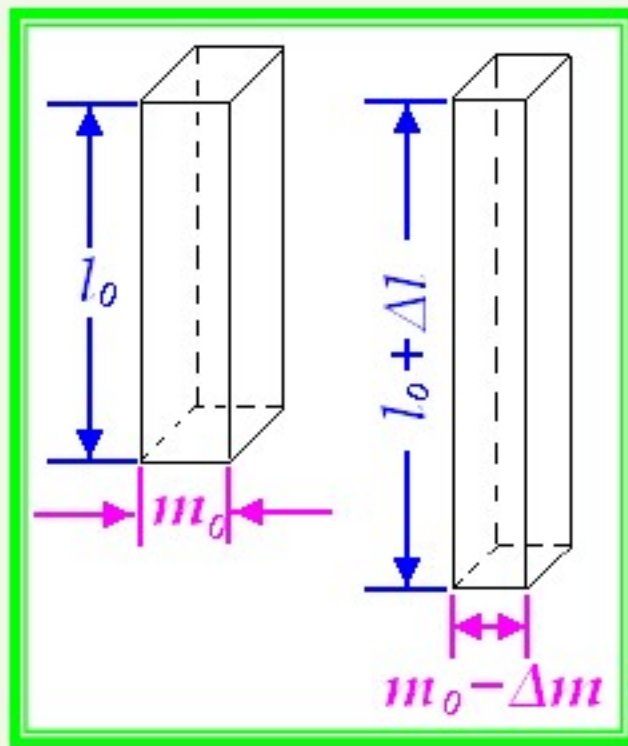


图4

ν : *Poisson's ratio* 泊松比

泊松比: 在拉伸实验中, 材料横向应变与纵向应变之比值的负数

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

Chapter 7 橡胶弹性

表1 常见材料的泊松比

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

Chapter 7 橡胶弹性

二、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

蜷曲状态 $\xrightarrow{\text{外力}}$ 伸展状态

2) 链柔性好，分子间吸引力小，即分子间的约束力小，受力时分子链就易变形

Chapter 7 橡胶弹性

2.弹性模量小，E很小

例如：

钢铁： $1.96 \times 10^9 \text{N/m}^2$

PS： $0.25 \times 10^8 \text{N/m}^2$

NR： $0.2 \sim 1 \times 10^4 \text{N/m}^2$

$$E = \sigma / \varepsilon$$

σ - - 应力

ε - - 形变

弹性模量是指单位形变所需要的应力。抵抗外力产生形变的能力

E随着温度升高而增大，而金属材料的E则相反

Chapter 7 橡胶弹性

3. 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。

4. 形变时伴随着热效应，橡胶急速拉伸时伴随着热效应，并且随着伸长率的增加而增加。

5. 泊松比较大， $\nu = 0.49$ ，接近液体，拉伸时体积保持不变。

6. 未交联的橡胶发生的是不可逆的形变。

问题：以分子运动的观点解释橡胶具有高弹性的原因

Chapter 7 橡胶弹性

三. 橡胶弹性的热力学分析

Thermodynamical analysis of rubber elasticity

橡胶的弹性理论的发展分为三步:

第一步: 对rubber的弹性进行热力学分析, 得出
高弹性的本质

第二步: 用统计法定量的计算分子链的末端距和熵, 从而
对分子的弹性做出完整的解释

第三步: 把孤立的分子链性质用于交联网的结构体系中,
用定量法描述rubber的高弹性

Chapter 7 橡胶弹性

形变

平衡态——可逆形变。橡胶的高弹形变，可用热力学第一定律和第二定律进行分析

非平衡态——松弛过程形变

Chapter 7 橡胶弹性

假定长度为 l_0 的橡胶试样，在等温进行拉伸，受力为 f ，形变为 dl ，由热力学第一定律：

$$dU = dQ - dW \text{ --- (1)}$$

被拉伸时体系做功包括两部分：一部分是拉伸过程中体积变化所作的膨胀功 PdV ，另一部分是外力对体系所作的功 $-fdl$

$$dW = PdV - fdl \text{ --- (2)}$$

由热力学第二定律：等温可逆过程体系所得到的热量为：

$$dQ = TdS \text{ --- (3)}$$

Chapter 7 橡胶弹性

将(2),(3)代入(1)得到 $dU = TdS - PdV + fdl$ --- (4)

由泊松比知,橡胶在伸长过程中体积几乎不变, $dV = 0$

$dU = TdS + fdl$ 或者 $fdl = dU - TdS$

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \text{ --- (5)}$$

上式表明 f 的作用克分为两部分:一部分用于体系内能的

变化 $\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V}$, 另一部分用于熵的变化 $\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$.

普弹性

高弹性

结论是否正确呢? 靠实验来验证. 后部分不能直接测定
需作一变换.

Chapter 7 橡胶弹性

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

对于微小的变化：

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

将(4)式代入得到：

$$dG = fdl + VdP - SdT \quad (6)$$

$$dT = 0, dP = 0 \text{ 时: } \left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{T,P} = f$$

$$dl = 0, dP = 0 \text{ 时: } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{l,P} = -S$$

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

Chapter 7 橡胶弹性

(5)式可以变为:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V} \text{ --- (7)}$$

橡胶热力学
状态方程

解释现象

该式的物理意义: 当 l 和 V 保持不变时,外力(张应力)随着温度的变化。

如将橡胶试片等温拉伸到某一定长度,测定不同温度下的张力,那么以张力对 T 作图,在形变不太大的时得到不同拉伸比的直线.直线的斜率为

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

Chapter 7 橡胶弹性

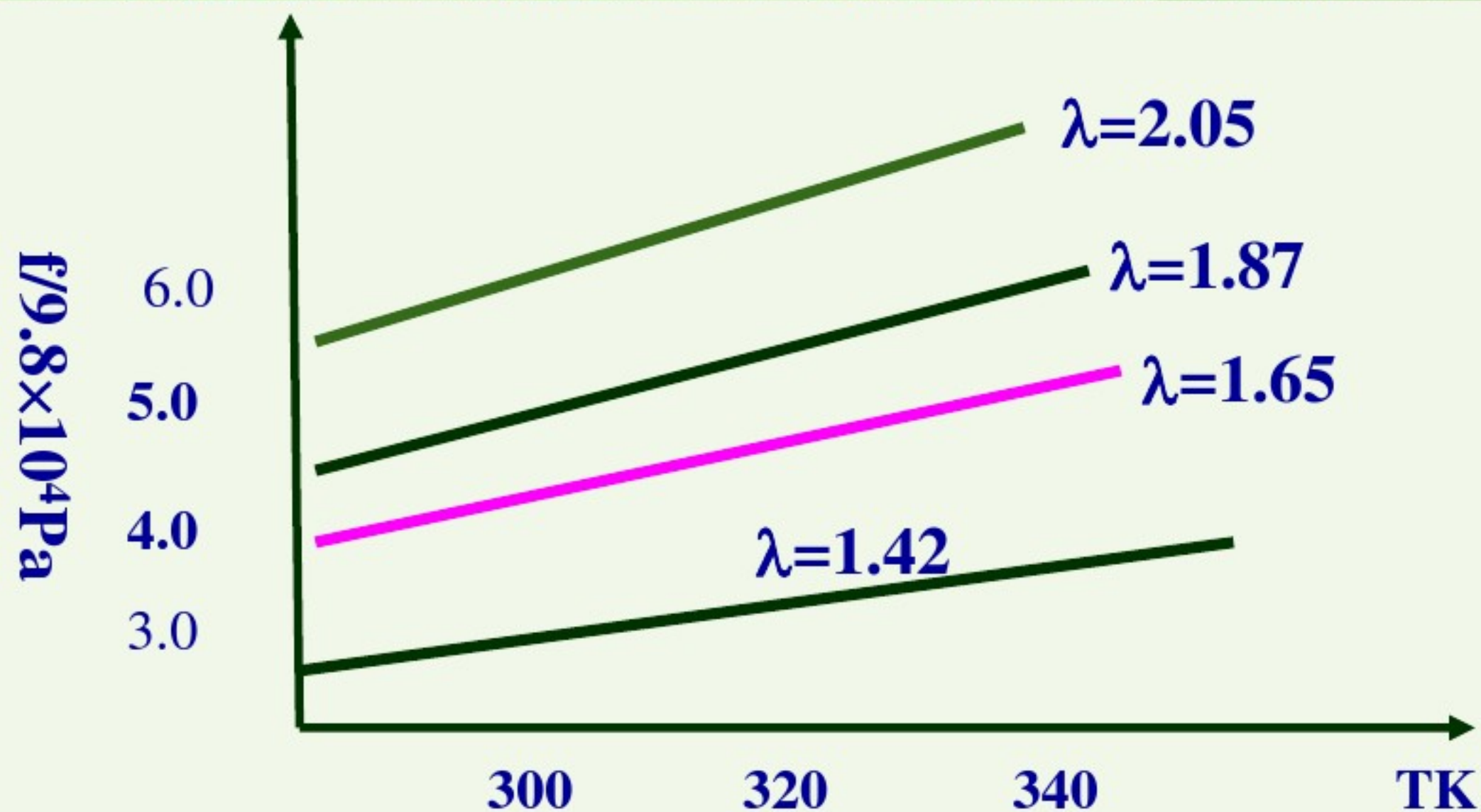


图5 天然橡胶在不同拉伸比下的张力-温度关系

Chapter 7 橡胶弹性

由图可得到如下的结果:

(1)不同拉伸比的直线的斜率并不相同,拉伸比增大时,斜率也增大.表明形变增大时,张力的温度敏感性变大.同时由于

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

所以在形变增大时,单位长度增加所引起的熵下降也变大.

(2)不同拉伸比所得到的直线外推至0K时,截距几乎都为0.

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

Chapter 7 橡胶弹性

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

$$\text{有} f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad \text{---(8)}$$

只能对理想橡胶成立,因为其泊松比接近0.50,所以形变时体积变化很小,恒V困难,只是在恒P条件下,并且直线是在拉伸比一定的条件下测得,,然而试片的起始长度随着T变化而变化,所以真要拉伸比恒定就要修正l.

由(8)得到的结论:

橡胶在T和V不变的情况下,伸长或者回缩不会引起内能的变化,只会引起熵值的改变.

Chapter 7 橡胶弹性

这就是说在外力作用下，橡胶的分子链由原来的蜷曲状态 (S_1) 变为伸展状态 (S_2)，熵值由大变小

$$\Delta S = S_1 - S_2 > 0$$

说明形变终态是个不稳定的体系，当外力除去后，就会自发的回复到初态，这说明为什么橡胶的高弹形变可恢复。同时说明高弹性主要是由橡胶内熵的贡献

——高弹性的本质是熵弹性

气体弹性的本质也是熵弹性

Chapter 7 橡胶弹性

(3) 在拉伸的过程中, 内能不变, 在 V 不变下

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

当拉伸时 $dl > 0$, $\therefore dQ < 0$ 体系是放热

当压缩时 $dl < 0$, $f < 0$, $\therefore dQ < 0$ 放热

过程进行的快, 体系来不及与外界进行热交换, 拉伸功使橡胶升温.

(4) E 小: 形变大, 应力小, 因熵的变化是通过构象的重排实现的, 克服的是次价力。

Chapter 7 橡胶弹性

热力学分析小结

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

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出热量, 回缩时吸收热量.

Chapter 7 橡胶弹性

四、高弹性和分子链结构的关系

材料之所以呈现高弹性，是由于链段运动能比较迅速的适应所受外力而改变分子链的构象。

这就要求链在常温下能够充分显示出柔性

那么，结论：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聚合物才具有高弹性

Chapter 7 橡胶弹性

五、橡胶的使用温度范围

1、改善高温耐老化性，提高耐热性：

在高温下很快发生臭氧龟裂、氧化裂解、交联或其他物理因素的破坏，很少在120 °C以上保持其物理性能

Chapter 7 橡胶弹性

措施

● 改变橡胶的主链结构

Eg: 乙丙橡胶、AN-丙烯酸酯橡胶、丁基橡胶远优于NR、SBR

● 改变取代基的结构

氯橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶、NR和SBR

● 改变交联的结构

Chapter 7 橡胶弹性

2、降低Tg，避免结晶，改善耐寒性

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

表2

Chapter 7 橡胶弹性

三元乙丙是乙烯、丙烯和非共轭二烯烃的三元共聚物。二烯烃具有特殊的结构，只有两键之一的才能共聚，不饱和的双键主要是作为交链处。另一个不饱和的不会成为聚合物主链，只会成为边侧链。三元乙丙的主要聚合物链是完全饱和的。这个特性使得三元乙丙可以抵抗热，光，氧气，尤其是臭氧。三元乙丙本质上是无极性的，对极性溶液和化学物具有抗性，吸水率低，具有良好的绝缘特性。在所有橡胶当中，EPDM具有最低的比重。它能吸收大量的填料和油而影响特性不大。因此可以制作成本低廉的橡胶化合物。

Chapter 7 橡胶弹性

六 热塑性弹性体

Thermoplastic elastomer - 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。

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

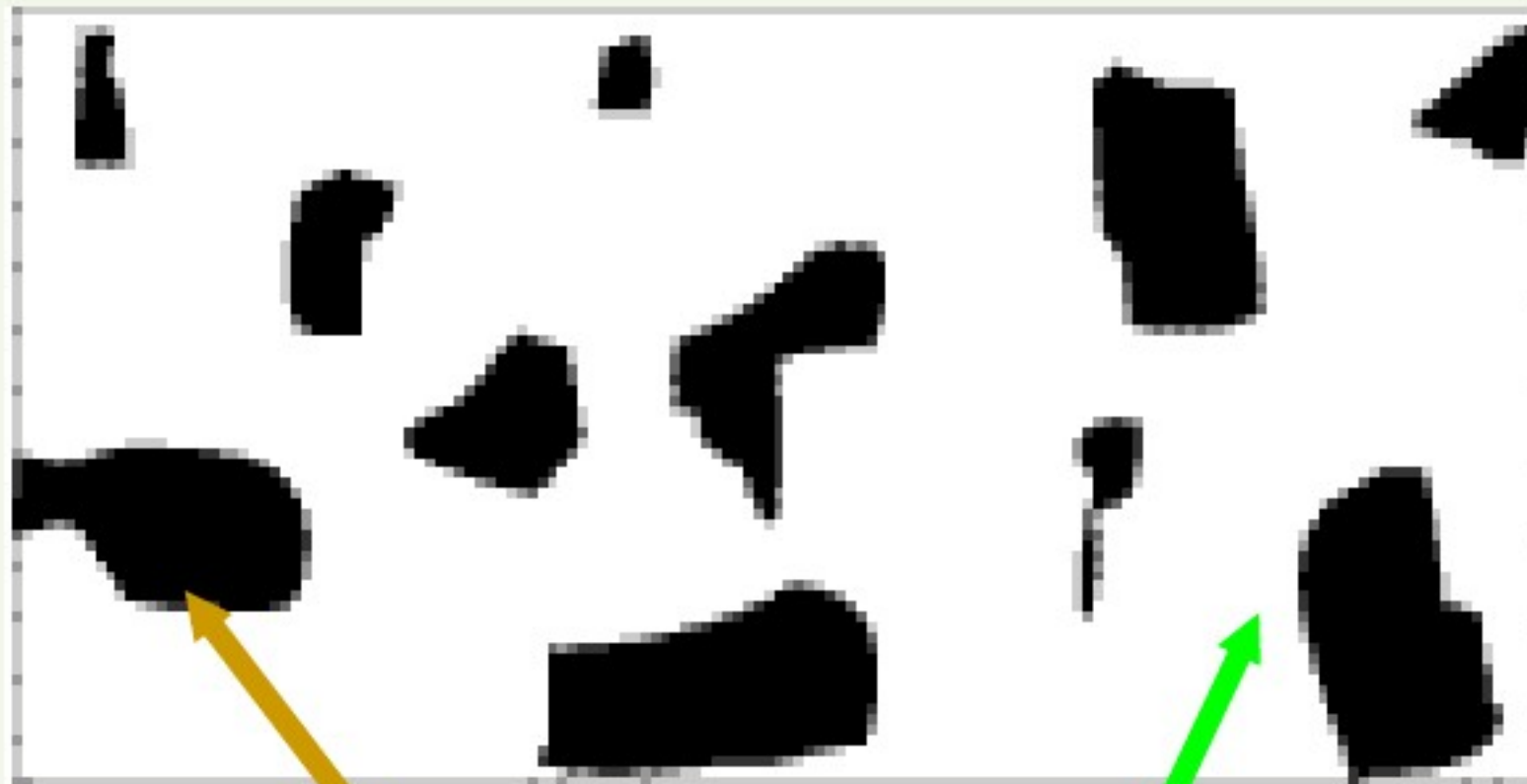
聚合方法 - 嵌段共聚物, TPE

机械共混法 - 共混物

Ethylene propylene rubber/PP

Chapter 7 橡胶弹性

共混型TPE



EPDM硫化乙丙橡胶/PP聚丙烯

图7

Chapter 7 橡胶弹性

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



硬段

软段和硬段发生微相分离

Chapter 7 橡胶弹性

思考题

1. 根据已知的结构与性能的关系的知识, 写出8种以上可用作rubber的polymer实例及其制备的单体和聚合方法.
2. 在乙丙橡胶的制备中常加入一定量的丙烯酸酯与之共聚, 用意何在?

Chapter 7 橡胶弹性

乙烯丙烯酸甲酯橡胶AEM/Vamac具有良好的耐热性和耐候性，具有良好的耐热-耐油平衡性。它主要用于汽车部件，如轴密封、冷却剂和动力操作管、高温火花塞保护罩、自动波纹管的恒速连接器等；也可用于电线电缆，如制作引火线护套等。

Chapter 7 橡胶弹性

3.两种组成基本相同的乙烯-丙烯共聚物,一种适于rubber,而另一种适于plastics.推测其原因,如何验证你的推测?

解: 前者是无规共聚物, 丙烯上的甲基在分子链上是无规排列的, 这样在晶格中难以堆砌整齐, 所以得到一个无定形的橡胶状的透明聚合物。

后者是乙烯和有规立构聚丙烯的嵌段共聚物, 乙烯的长嵌段堆砌入聚乙烯晶格, 而丙烯嵌段堆砌入聚丙烯晶格。由于能结晶从而是硬而韧的塑料, 且不透明。

Chapter 7 橡胶弹性

4、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

解：（1）不受外力作用，橡皮筋受热伸长是由于正常的热膨胀现象，本质是分子的热运动。

（2）恒定外力下，受热收缩。分子链被伸长后倾向于收缩卷曲，加热有利于分子运动，从而利于收缩。其弹性主要是由熵变引起的， $Tds = -f dl$ 中， $f = \text{定值}$ ，所以，

$dl = -T ds / f < 0$ 即收缩，而且随 T 增加，收缩增加。

Chapter 7 橡胶弹性

5、在橡胶下悬一砝码，保持外界不变，升温时会发生什么现象？

解：橡胶在张力（拉力）的作用下产生形变，主要是熵变化，即蜷曲的大分子链在张力的作用下变得伸展，构象数减少。熵减少是不稳定的状态，当加热时，有利于单键的内旋转，使之因构象数增加而卷曲，所以在保持外界不变时，升温会发生回缩现象。