

高分子化合物的粘-彈性能及其與結構的關係(II)

錢 保 功

(中國科學院應用化學研究所)

III. 粘-彈性能的温度依賴關係及分子機構

高分子化合物的粘-彈性能具有強烈的溫度依賴性。研究粘-彈性能的温度依賴關係具有三方面的意義。首先是在實用方面的意義：橡膠、纖維、塑料等高分子材料，通常都是在各種不同的溫度下使用的。例如橡皮輪胎在地面上係在 -40° 至 $+60^{\circ}$ 間使用，而在高空或宇宙中時則使用的溫度範圍將更寬；塑料會遇到各式各樣的溫度；纖維需在較高溫度下清洗及燙熨。因此對於這些材料的全部規格，就不能僅限於在室溫時所測得的數據。

其次是在科學實驗上的意義。如前曾提及，粘-彈性能的時間尺度是可以與溫度相當的，因而溫度的變化也就相當於時間尺度的變化。一般的講，溫度每增高 10° ，則轉變時間在對數時間($\log t$)的坐標上將減低 $1/2$ 至 2 個單位。因此如果在實驗中改變時間尺度(如改變交變作用力的頻率)有困難，則可採用改變溫度的辦法來進行；反之，若是在室溫時採用高頻率，則便可測得用靜態法在低溫時才能測得的性能。

再則，最重要的是從溫度對粘-彈性能的影響中，可獲得高分子化合物在形變時分子過程的知識。這對化學家特別重要，因為可以從而改良某一特殊材料的性質。當然，關於分子運動機構的完整概念並不能僅藉這種宏觀的方法就能獲得的，而尚需藉改變高分子化合物的化學組成等方法才能獲得。

形變的分子過程。 對於高分子化合物的形變，在熱力學上所提出的問題是：在等溫形變中：所儲藏的彈性能 ($\Delta A_{e.l.a.}$) 中的哪一部分是使內能 (ΔE) 增加的？哪一部分是使熵 (ΔS) 減低的？因在恆溫時， $\Delta A_{e.l.a.} = \Delta E - T\Delta S$ 。

如果內能對材料的彈性是主要的，那末在形變時將導致位能的增加，例如鋼鐵及玻璃在形變時即將位能儲藏起來。這在分子過程中便需要改變分子內的力或使價角扭變並使原子間距離改變。高分子化合物的普通彈性形變，與其他材料的彈性形變一樣，係屬於這一過程的。

如果熵的減低對彈性是主要的，那末這就意味着分子的可能構型數目的減低或序態的建立。在金屬及晶體中很難設想這種構型改變的機構，但在高分子化合物中則因存在着由柔順大分子鏈蜷曲而成的、位能幾乎相等的各種構型的可能性，故高分子化合物的高度彈性，與普通彈性不同，應歸之於這種大分子鏈的柔順性，而高彈形變便是在應力方向的鏈的取向過程。

根據對化學結構不同的多種高分子化合物的粘-彈性能的研究結果，證實了若改變某一化學取代基，則可改變原子間的力(普通彈性，內能為主)或可改變分子的柔順性(高度彈性，熵為主)。

在粘-彈材料的彈性部分外，尚有粘性部分。在前面已經提及，流動是一種不可逆的過程，其對形變的貢獻常在高溫時或長時間作用下才發生。在熱力學上，流動意味着許多構型不同的狀態的顯現，而所有這些構型的自由能應該相等。因而，這些不同構型的狀態不可能是原子

間距離的改變或分子蜷曲的改變所致，而應是分子重心的相對位置的不同所致。這也就是說，高分子化合物的流動是大分子或鏈的位移過程。

總的說來，高分子化合物的粘-彈形變係由三種不同的分子機構所組成：內能的增加承擔普彈形變，熵或分子構型數目的減低承擔高彈形變，而分子的位移則承擔着流動。

熱-機械狀態的轉變。 在圖 5 中，表示了楊氏模量的對數 ($\log E$) 隨溫度改變的許多轉變，每一種轉變應與某一方式的分子過程相聯系。在某一轉變溫度以下的溫度時，某一方式的

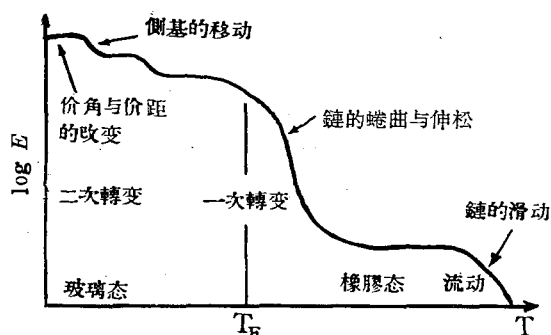


圖 5 非晶態綫型高分子化合物的楊氏模量的溫度行程

分子過程被“凍結”。當溫度上升到轉變溫度附近時，該方式的分子運動即開始貢獻出相應的形變機構，並減低形變的阻力或模量。當高過轉變溫度時，該分子過程即完全參加到形變過程中。同樣，在對數時間坐標（如圖 2 及 3）上的每一轉變也相當於分子過程的改變，因此增高溫度也就是相當於增加作用時間或降低頻率。

在極低溫度時，僅有的形變是普彈形變。這種形變不依賴於時間，所有的形變能都儲作位能，因而在力學（機械）上是可逆的（外力除去

後，形變能全部回復），並且在熱力學上也是可逆的（在應力-應變週期中無能量消耗）。因為普彈形變是由於價角或價距的微小改變所致，故需較大的力來改變，這樣便導致較高的模量 (10^{11} — 10^{12} 達因/厘米²)。

當溫度增高時，在圖 5 中所顯現的一次轉變及二次轉變是依賴於時間的，即需要一些時間才能到達平衡並以同樣長的時間回復。這在力學上是可逆的，但由於依賴於時間的關係，在熱力學上遂是不可逆的。在這種情況中，形變能量的一部分儲作自由能，用以保持力學可逆性；另一部分則在形變中作為熱消耗掉。

最近在硬固區域（仍係玻璃態）中所發現的二次轉變是在轉變至橡膠態以前的一種轉變，其模量保持在 10^{10} 達因/厘米² 左右。這種轉變是由於分子鏈上側基運動的激發；但 C—C 鏈的自由轉動或阻礙轉動仍強烈地被遏制着。因此整個分子鏈仍是僵硬的。

從模量為 10^{10} 達因/厘米² 的硬固狀態轉變為橡膠態（模量 = 10^6 — 10^8 達因/厘米²）的一次轉變（亦有稱為二級轉變者），以玻璃化溫度或軟化溫度為其特徵。這是由於長鏈分子主鏈的自由轉動的激發所致，因此大分子的蜷曲-伸鬆過程遂成為可能。無外力作用時，長鏈分子是不伸長而是蜷曲着的，因為這種構型是最可幾的構型；當施加外力時，最可幾的狀態將是伸鬆的與取向的狀態，這樣就能在施加外力的方向發生高度的形變。分子鏈的這種蜷曲-伸鬆過程，應是一種微布朗運動。

當溫度更加增高時，開始產生流動。流動在力學上與熱力學上都是不可逆的。其時所有的形變能量皆消耗為熱能；在形變後也無構型自由能留存，因此也就不能回復。這

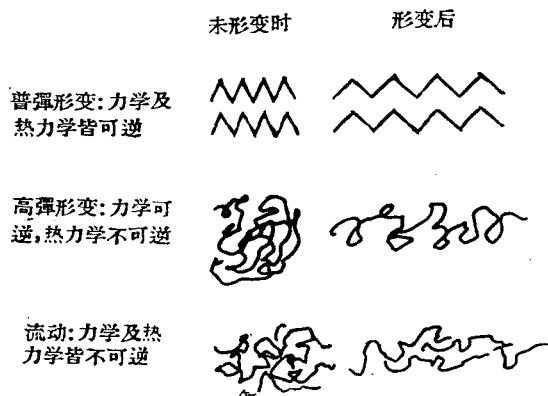


圖 6 形變的分子機構示意圖

就是分子鏈互相間的滑動或位移,這應是一種宏布朗運動。當分子鏈間具有化學勾聯時便不能發生流動;如鏈分子間的勾聯是結晶性的,則當結晶熔化時即能突然產生流動。

上述三種主要的形變機構示意於圖 6 中。

IV. 粘-彈性能與分子結構間的關係

關於高分子化合物的粘-彈性能,前面已經從現象的處理開始,經過機械模型的模擬並進入高分子機構的討論。若不考慮到粘-彈性能與分子結構之間的定量關係,那末對粘-彈性能的認識將是不完全的。

在最近十幾年來,發展着從分子結構出發的各種理論,有的說明蠕變、有的說明應力鬆弛、有的說明動態機械性能。在各種分子理論中,最好是將鬆弛譜或推遲譜作為共同的東西,這樣可使於與實驗結果相對證,同時亦可將各種理論相比較。

鬆弛譜及推遲譜的分子結構解釋。 在前面已經提到過,鬆弛時間或推遲時間應是一種分佈函數。如果用光譜相比擬,則這種時間譜可以用離接的譜來表示,也可以用連續的譜來表示。現僅擬說明連續的鬆弛譜及推遲譜的表示方法。

在前面曾經提到過,式(12)中的 $G(\tau')$ 或式(9)中的 $J(\tau)$, 可用以分別表示在鬆弛過程或推遲過程中單位時間間隔內在鬆弛時間 τ' 或推遲時間 τ 附近對普彈模量或平衡柔量的貢獻,這時 G 及 J 各為 τ' 及 τ 的綫性時間函數。現若將時間標尺改為對數時間標尺,則可將 $H(\ln \tau')$ 及 $L(\ln \tau)$ 分別稱為**對數鬆弛譜**及**對數推遲譜**,

$$\left. \begin{aligned} H(\ln \tau') &= \tau' \cdot G(\tau') \\ L(\ln \tau) &= \tau \cdot J(\tau) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

而 $H(\ln \tau') \cdot d \ln \tau'^*$ 即為在 $\ln \tau'$ 至 $(\ln \tau' + d \ln \tau')$ 這一對數鬆弛時間間隔中對普彈模量的貢獻,也就是**連續(對數)鬆弛譜**的表示方法。同樣, $L(\ln \tau) \cdot d \ln \tau$ 為在 $\ln \tau$ 至 $(\ln \tau + d \ln \tau)$ 這一對數推遲時間間隔中對平衡柔量的貢獻,可用以表示**連續(對數)推遲譜**。

圖 7 即為對聚異丁烯(粘均分子量 = 1.35×10^6 , 折合至 25°C) 實驗所得的 $\log H$ 及 $\log L$ 分別對 $\log \tau'$ 及 $\log \tau$ 所作的分佈曲綫。與各種時間區域相適應的機械狀態亦註明在時間坐標上。

由圖 7 中的 H 曲綫可見: 在極短的鬆弛時間時有一主高峯,隨後為一漸傾的斜坡,接着是一個平台,至時間極長時則為較陡的斜坡。

從分子結構的觀點講,短的鬆弛時間反映着由鏈段的短程序組合所導致的構型改變,而長的時間則反映着長程序組合。在 H -曲綫的主高峯附近,即當鬆弛時間極短促時,反映了鏈段的組合是在極短的程序中進行的或非常局部的,這說明了這種組合係取決於鏈段的立體化學特徵及分子間的力,也就是說應當取決於細緻的化學結構。在主高峯右面的斜坡區域,鏈段的組合包括着離得比此數遠的鏈段,並與化學結構的關係較少,因此當 H 值降至 10^7 — 10^6

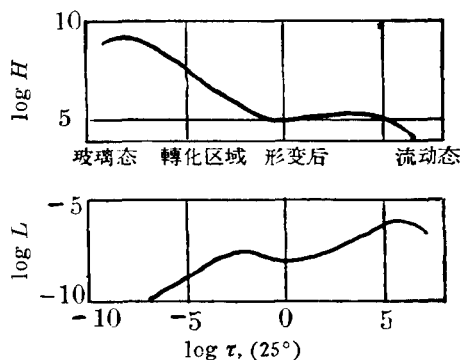


圖 7 聚異丁烯的鬆弛譜(H)及推遲譜(L)對時間的雙對數曲綫(實驗結果)

* 因 $d \ln \tau' = \frac{d\tau'}{\tau'}$, 故 $H(\ln \tau') \cdot d \ln \tau' = \tau' \cdot g(\tau') \cdot \frac{d\tau'}{\tau'} = g(\tau') d\tau'$,

達因/厘米²時，對於所有的高分子化合物及其溶液的 H -曲線都具有相同的形狀。在坪台區域，鏈段的組合有時尚包括比一個分子還大的長程序組合在內，這似乎是由於某一大分子與其相隣的大分子間存有偶然的但相當牢固的勾聯所致。這種效應僅在分子量相當高的情況下才發生，故坪台的寬度與分子量有關，對溶液則與濃度有關。最後，最長的鬆弛時間表示極長程序的組合，超越了這種極長程序時則將不能貢獻出彈性。當接近最長的鬆弛時間時， H 即急劇下降，表示已轉變至流動區域，其時 H 曲線的傾斜度主要係決定於分子量的分佈。

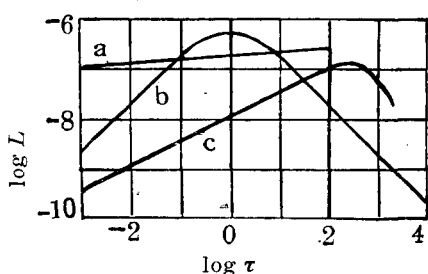
同樣的分子結構解釋也可應用 L -曲線方面。

粘-彈性能分子理論。 對於上述 H -曲線或 L -曲線，在分子結構方面的定量解釋是從十幾年前才開始的，此後經過不斷的修正與發展而逐漸接近於實驗結果。但迄今為止，各個理論尚僅能說明 H 或 L -曲線的某一區段。從理論發展的年代來看，早期的理論尚不能全部用分子參數來描述粘-彈性能，而近幾年來則已能達到這一要求。

(1) **早期理論。** 在十幾年前，首先企圖將粘-彈性能與分子結構聯繫起來的是對於非交聯高分子化合物的蠕變形為的解釋。按照這一理論，認為承擔蠕變的是各種長度的分子鏈段其構型改變的總和。蠕變的連續推遲譜可用下式表示之，

$$L = 3(C \ln \tau - D) \quad (14)$$

式中推遲時間 τ 被認為是聚合度 (Z) 的指數方根函數，即 $\ln \tau = f(\sqrt{Z})$ ； C 為溫度 (T) 的倒數函數， D 為與溫度有關的常數。根據式 (14) 的 $\log L$ 對 $\log \tau$ 的曲線見圖 8-(a)，其形狀基本上與圖 7 中 L -曲線的第二個高峯相似，但上升得太慢而下降得太突然。按照這一理論，因 $\ln \tau \propto \sqrt{Z}$ ，故基本上能預料在推遲時間 τ 甚短時 L 值不依賴於分子量；而在某一臨界 τ 值



(在其前， τ 值隨分子量而增高) 時，即當 $C \ln \tau = D$ 時 L 即消失。再則因 $C = f(1/T)$ ，故當變更溫度時 L -曲線即表現為在對數時間 ($\ln \tau$) 標尺的移動。

其後，對於交聯高分子化合物的推遲譜，根據在柔順的大分子鏈的末端施加交變應力而發生的擴散運動，提出了如下的公式，

$$L = J(\tau/\tau_m)/(1 + \tau/\tau_m)^2 \quad (15)$$

圖 8 分子結構理論所預測的推遲譜

a) $L = 3(C \ln \tau - D)$

b) $L = J(\tau/\tau_m)/(1 + \tau/\tau_m)^2$

c) $L = (1/\pi^2 A^{1/2}) \cdot \tau^{1/2}$

式中 J 為平衡柔量，決定於交聯鏈段的長度 (Z_c) 並與溫度成反比，即 $J = f(Z_c/T)$ 。 τ_m 為推遲時間的極大值，決定於交聯鏈段的長度 (Z_c) 及鏈節的阻力係數 ($\mathcal{C}_0$)，並與溫度 (T) 成反比，即 $\tau_m = f(Z_c \cdot \mathcal{C}_0/T)$ 。從圖 8-(b) 所預測到的 L 值 (當交聯鏈段的分子量為 50,000 時)，接近於低度交聯橡膠的實驗值。當推遲時間 τ 甚短時或當 $\tau/\tau_m \ll 1$ 時， L 即與 τ 成正比；其時式 (15) 變為 $L = f(\mathcal{C}_0)$ ，即不再與交聯度 (Z_c) 有關，而僅與阻力係數 ($\mathcal{C}_0$) 有關 (見下節)。在中等 τ 區域， τ_m 與 Z_c 及 $\mathcal{C}_0$ 皆成比例；而在長的 τ 區域，若 $\tau/\tau_m \gg 1$ 則 L 與 τ 成反比。這樣便成為圖 8-(b) 的形式。溫度對 L -值的影響，通過阻力係數的溫度依賴關係而仍表現為在時間標尺的移動。

在這一理論中，開始提出了阻力係數 $\mathcal{C}_0$ 。這是在分子理論中的一個基本參數，在以後的理論中還會遇到。所謂阻力係數係指將大分子鏈中的一個鏈節以單位速率自其周圍移出所需的力。這種阻力係數決定着推遲譜或鬆弛譜在時間坐標上的位置；以及溫度對 L 或 H 的影響，這表現為時間標尺的移動。當推遲時間甚短時，例如當 $\tau < 10^{-5}$ 秒時 (圖 7) 時，鬆弛譜的位置

應僅與化學結構有關而與分子量及交聯度無關。這也反映了在鏈段的短程序組合中,因大部分的鏈節遠離分子的兩端或交聯點,故阻力係數應與聚合度(分子量)及交聯度無關。

(2) 近代理論。在最近三、四年來所發展的理论中,有兩種理論從不同的分子模型出發而得到了類似的結果,即 H 係與 $(\tau')^{-1/2}$ 成比例而 L 係與 $\tau'^{1/2}$ 成比例,並成功地將 τ (或 τ') 全部都用分子參數表達出來。 L 與 $\tau'^{1/2}$ 的雙對數曲綫近似於圖 8-(c), 比較更接近實驗結果。

第一種理論是從稀溶液中柔順大分子鏈的鬆弛出發的。當高分子化合物的溶液承受應力時,假定兩個鏈段之間連結點的運動速率應等於該點處溶劑速率與鏈運動速率的向量和。當所有的鏈段都同時運動時,即形成一系列的鏈段的組合方式。每一種組合方式相當於一個彈簧-粘壺的串聯單位(鬆弛模型)。從而計算所得的鬆弛譜 H 與鬆弛時向 τ' 之間的關係是

$$H = A(\tau')^{-1/2} \quad (16)$$

式中 A 為包括鍵長(a)、聚合度(Z)、單位體積內的分子數(n),以及阻力係數($\mathcal{C}_0$)與溫度(T)的數值, $A = \frac{a^2 n}{2\pi} \left(\frac{\mathcal{C}_0 h T}{6} \right)^{\frac{1}{2}}$; 而每種鬆弛時間則可表示為 $\tau'_p = \frac{a^2 z^2 \mathcal{C}_0}{6\pi^2 p^2 h T}$, 其中 p 為指數, 在式(16)中 $\tau' < \tau'_s$ 。兩式中的 h 皆為 Boltzmann 常數。

同時,現已證明 $H = 1/\pi^2 L$, 故

$$L = \frac{1}{\pi^2 A} \tau'^{1/2} \quad (17)$$

即 H 及 L 各與 $(\tau')^{-1/2}$ 及 $\tau'^{1/2}$ 成比例。這理論對於稀溶液的粘-彈性能的實驗結果極相符合,對於濃溶液及非交聯高分子化合物則大致上可預測出玻璃態與橡膠態之間轉變區域的時間譜(圖 7)。

對於交聯的高分子化合物,另一分子模型係以按 90° 連結三向的曲折型表示之。每三個互相垂直的連結組成一個鏈段,其作用有如橡膠彈簧。按照這種模型所表示的鏈段的組合,根據計算而得的兩種時間譜是:

$$\left. \begin{aligned} H &= \sqrt{2} A (\tau')^{-1/2} \\ L &= \frac{1}{\pi^2 \sqrt{2} A} \tau'^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

即此兩式各與式(16)及(17)所表示的結果相同,但 H 大 $\sqrt{2}$ 倍而 L 小 $\sqrt{2}$, 這一理論對於在玻璃態至橡膠態轉變區域中低度交聯的高分子化合物的粘-彈性能頗為適合。由於 A 與 $(\tau')^{-1/2}$ 相乘後不再包括分子量(Z)這一因素,故在這一轉變區域中的粘-彈性能應與交聯的存在及分子量無關,而實驗結果也表明這一區域中的 H -曲綫的位置與形狀對所有高分子化合物都是相同的。

根據這兩種理論,尚能預測高分子化合物的溶液粘度或本體粘度,但僅能與個別的實驗結果相符。

但上述兩種理論都還不能預測圖 7 中 H -曲綫的坪台區域。也曾企圖從分子阻力方面去考慮,但對坪台的高度及寬度仍不能解決。此外,對於 H 曲綫上主高峯的位置、形狀與高度則尚需更進一步的理論上加以解決。

(3) 因此,總的說來,關於粘-彈性能的分理论還祇能算是開始。目前的情況是對於玻璃態至橡膠態這一轉變區域以及流動區域的實驗結果已能逐步接近。至於在玻璃態及橡膠態這兩個區域中的粘-彈性能,皆尚未能完全從理論上加以解決。而對於整個粘-彈性能的統一

理論的建立,則應是結構-性能理論研究的最主要方向之一。

結 語

對於高分子化合物的性能及其與結構之間關係的研究,在理論上與實際上皆具有深刻的意義。

關於高分子化合物的粘-彈性能,現已基本上建立了機械形變的鬆弛(或推遲)理論,並闡明了鬆弛(或推遲)現象的分子機構,這總結在表 4 以及圖 5 及 6 中。

至於粘-彈性能的鬆弛(或推遲)時間分佈的分子理論,則正在建立與發展中。

表 4 高分子化合物的粘-彈性能及其分子機構

溫度	機械狀態	形變方式	模量(達因/厘米 ²)	時間 依賴性	可 逆 性		分 子 機 構	分 子 結 構
					力 學	熱力學		
低 ↓ 高	玻璃態	普彈形變	10^{11} — 10^{12}	不依賴	可逆	可逆	價角及價距的改變	決定於化學結構
	二次轉變		10^{10}				側基的移動	
	一次轉變						C—C 鍵自由轉動的激發	漸與化學結構無關
	橡膠態	高彈形變	10^8 — 10^6	依賴	可逆	不可逆	分子鏈的捲曲與伸鬆	漸與分子量有關
	流動態	粘(塑)性形變		依賴	不可逆	不可逆	分子鏈的滑動	與分子量分佈有關

參 考 文 獻

- [1] T. Alfrey, "Mechanical Behavior of High Polymers." Interscience, New York, 1948. 第 2 章.
- [2] И. П. Кобеко, "Аморфные вещества." Изд. АН СССР, Москва, 1952. 第 6 章.
- [3] H. A. Stuart, editor, "Theorie und Molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen." Springer, Berlin, 1956. 第 1 章——本文的主要參考材料.

專 門 名 詞 及 符 號

粘-彈性能	Viscoelastic Behavior	Вязко-эластичные поведения	
~, 靜態	~, Static	~, Статические	
~, 動態	~, Dynamic	~, Динамические	
形變	Deformation	Деформация	
~, 普彈	~, Ordinary elastic	~, Упругая	
~, 高彈	~, Highly elastic	~, Высокэластичная	
~, 粘性, (塑性)	~, Viscous, (Plastic)	~, Вязкая, (Пластическая)	
熱-機械狀態	Thermo-mechanical state	Термо-механическое состояние	
玻璃態	Glassy state	Стеклообразное состояние	
橡膠態	Rubbery state	Каучукообразное состояние	
流動態	Flow state	Текучее состояние	
蠕變	Creep	Крип, ползучесть	
應力鬆弛	Stress relaxation	Релаксация напряжения	
應力	Stress	Напряжение	
~, 切	~, Shear	~, Сдвига	σ
應變	Strain	Деформация	
~, 切	~, Shear	~, Сдвига	γ
切變速率	Shear rate	Скорость, Сдвига	$d\gamma/dt$
柔量	Compliance	Комплиэнс	
~, 普彈	~, Ordinary elastic (Shear)		J_0
~, 平衡	~, Equilibrium (Shear)		J
~, 蠕變	~, Creep (Shear)		$J(t)$
模量	Modulus	Модуль	
~, 普彈	~, Ordinary elastic, (in Shear)		G_0
~, 平衡	~, Equilibrium, (in Shear)		G
~, 應力鬆弛	~, Stress relaxation, (in Shear)		$G(t)$
粘度	(Shear) Viscosity	Вязкость	η
推遲函數	Retarded elasticity function	Функция замедленной эластичности	$\psi(t)$
推遲時間	Retardation time	Время замедления	τ
推遲譜	Retardation spectrum		$J(\tau)$
對數推遲譜	Logarithmic retardation Spectrum		$L(\ln \tau)$
連續推遲譜	Continuous retardation Spectrum		$Ld(\ln \tau)$
鬆弛函數	Relaxation function	Функция релаксации	$\phi(t)$
鬆弛時間	Relaxation time	Время релаксации	τ'
鬆弛譜	Relaxation spectrum		$g(\tau')$
對數鬆弛譜	Logarithmic relaxation Spectrum		$H(\ln \tau')$
連續鬆弛譜	Continuous relaxation spectrum		$Hd(\ln \tau')$