

# 高分子化合物的粘-彈性能及其與結構的關係 (I)

錢 保 功

(中國科學院應用化學研究所)

## 前 言

在近代生活中，高分子化合物的重要性首先表現在其作為工程材料或工藝材料的應用。這種應用是多方面的：有用作彈性材料的橡膠，用作結構材料的塑料，用作紡織材料的纖維，以及用作塗料、軟片、膠粘劑、滑潤油等等。

這種廣泛的應用，是基於各式各樣的高分子化合物具有多種多樣的物理-機械性質。這些性質，首先聯系到固態高分子化合物的物理-機械性能——即在外在因素作用下的行為，而這又取決於大分子本身的結構以及在聚集狀態時的結構。因此，為了擴展高分子化合物的應用範圍、延長其使用壽命、改進其加工過程、特別是為了創造具有指定性質的新型高分子化合物，就必須研究高分子化合物的物理-機械性質和性能，以及其與分子結構和聚態結構之間的關係。

對於高分子化合物的性能與結構間關係的研究工作，隨着最近二、三十年來高分子工業的迅速發展與各門科學的交互作用，得以逐漸開展，並在高分子化學—分子物理—固體力學的境界處生長成一門新的學科。這門新興的學科，直到近年來才進行了初步的總結（見參考材料）：闡明了現象上的一些基本規律，並從結構上提供了初步的說明。至於進一步的發展，則還有待於對結構與性能之間的關係問題進行更深入的研究。

因此，在本文中也僅能對這一問題作初步的介紹，並祇預備介紹高分子的機械性能及其與結構間的關係這一部分。現擬先從高分子化合物的機械狀態及結構因素對機械性質的影響開始。

**固體高分子化合物的機械狀態** 對於高分子化合物的應用，普通都是在室溫時利用其固體的機械性質。按照固體高分子化合物在室溫時的機械性質和性能，可以分作橡膠、塑料與纖維三大類機械狀態，如表 1 所示。

由表 1 可看出：橡膠能拉伸至其原長度的 10 倍或以上，但起始拉伸的彈性模量則較低，即可用較小的力即能拉動之；在釋去應力後即能完全恢復至原來的形狀，但在低溫時即不能顯現其高度彈性。纖維的機械性質則處於另一極端，彈性模量高而伸長率低，這與高度的結晶傾向與較大的分子間耦合力有關。塑料則為介乎橡膠與纖維之間的中間機械狀態。

現尚需進一步指出：在機械性質中最主要的性質是粘性（或塑性）和彈性，因為這兩種性質決定着在外力作用下形狀的改變或形變性能。高分子化合物的形變與低分子化合物的形變有着顯著的區別，這首先表現在彈性形變方面。例如鋼鐵及普通結構材料的形變尚不到原樣的 1/100，而橡膠的高度彈性形變則可達 1000% 或為鋼鐵形變的 1000 倍。其次還表現在特殊的粘性或塑性流動——不可逆的形變方面；以及因粘性及彈性重疊在一起而導致的推遲彈性方面。因此，高分子化合物的粘-彈性能，就成為整個機械性能中的最根本的性能，需從多方面

表 1. 高 分 子 化 合 物 的 機 械 狀 態

|                                | 橡 膠                                | 塑 料                                | 纖 維                                  |
|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 起始的彈性模量,<br>達因/厘米 <sup>2</sup> | 約 10 <sup>6</sup> —10 <sup>7</sup> | 約 10 <sup>8</sup> —10 <sup>9</sup> | 約 10 <sup>10</sup> —10 <sup>11</sup> |
| 極限伸長率, %                       | 約 1000                             | 約 100—200                          | 約 10—20                              |
| 在外力作用下的形變<br>性能                | 完全的、可逆的與推遲<br>的長程彈性形變              | 可逆的彈性形變與不<br>可逆的塑性形變               | 即時的與推遲的彈性形變,<br>不可逆的塑性形變             |
| 機械性質的溫度依賴<br>關係                | 在低溫時變脆且不能<br>拉伸                    | 直接依賴於溫度                            | 在 -50—+ 150°C 間幾<br>不依賴於溫度           |
| 結晶傾向                           | 極低                                 | 中等                                 | 極高                                   |
| 分子間耦合力,<br>千卡/克分子              | 1—2                                | 2—5                                | 5—10                                 |
| 代表物                            | 天然橡膠<br>聚異丁烯<br>聚氯丁二烯              | 聚苯乙烯<br>聚氯乙稀<br>聚乙稀                | 纖維素<br>聚酰胺(耐綸)<br>聚 酯(織綸)            |

——流變學、熱力學、動力學及結構方面研究之。

結構因素對固體高分子化合物機械性質的影響      橡膠、塑料與纖維等高分子化合物的機械性質,受大分子結構因素的影響極大,其間重要的關係有如表 2 所示。

表 2. 大分子結構因素對機械性質的影響

| 機械性質<br>結構因素 | 高彈模量 | 極限抗張強度 | 致斷伸長率 | 極限抗撞強度 | 表面硬度 |
|--------------|------|--------|-------|--------|------|
| 平均分子量        | —    | +      | +     | +      | +    |
| 支化程度         | +    | —      | —     | —      | —    |
| 鏈的柔順性        | —    | —      | +     | +      | —    |
| 偶極的存在        | +    | +      | —     | —      | +    |
| 交聯橋的存在       | +    | +      | —     | —      | +    |
| 結晶性          | +    | +      | —     | —      | +    |
| 晶體的取向        | +    | +      | —     | +      | ?    |

+——結構因素的增加使機械性質增高;  
———結構因素的增加使機械性質減低;  
?——關係不明。

由表 2 可見到:在所有的結構因素中,首先要求大分子的長度——分子量達到一定程度後始能使高分子化合物具備顯著的機械強度,而分子愈長則愈易拉伸,即高彈模量愈低。以支化的大分子與線型大分子相較,其固體的機械性質一般較差,即支化的效應與分子長度的效應適相反。分子鏈的柔順性取決於其化學本性,大分子愈柔順則固體愈柔軟,即高彈模量、抗張強度與硬度應愈低,但不易拉斷或撞斷。大分子間的力亦決定於分子鏈的化學本性,若鏈上具有偶極基團、或鏈間有交聯橋、或鏈結晶時,當使分子間力增高,即相對的使分子的柔順性減低,因而這種結構因素對機械性質的影響適與柔順性的影響相反。晶體取向的效應與結晶的效應大致相同,但晶體雜亂排列時是易被撞斷的。

由此尚可見到,這些結構因素當可歸結為分子鏈本身的柔順性與分子鏈間的力這兩類因

素。因而,在研究結構因素對機械性能的影響時,更應從分子的運動機構,即分子本身構型的改變(微布朗運動)以及分子間位置的改變(宏布朗運動)兩方面來考察。一般的講,分子構型的改變與分子的柔順性有關,而分子位置的改變當與分子間的力有關,

### I. 線性粘-彈性能及其現象學處理

許多物質如麵團、柏油、糖蜜以及塑料、橡膠、纖維等都具有粘性與彈性相結合的性能,即在迅速形變時呈現彈性、而在穩恆施加應力時則呈現粘性或塑性。例如生麵團,用手打拍時能感覺到彈性,而用力捏塑時則變形。這種粘-彈性能為所有的物質所共有,但對高分子化合物則特別重要。過去若干古典物理學家曾企圖建立粘-彈形變的理論;至近代,由於多方面的綜合研究,對於高分子化合物的粘-彈性能的現象規律及分子運動機構則日益明瞭。而在近幾年來則更能從分子結構方面進行初步的、定量的理論說明。

**應力與應變: Hook 定律與 Newton 定律** 當物體受外力作用時,其形狀或大小即發生改變或形變。物體在幾何形狀上的改變稱作應變,在物體內部與外力相平衡的力稱為應力。

對於理想彈體如晶體或彈簧稱,聯系應力( $\sigma$ )與應變( $r$ )的關係是 Hook 定律,即

$$\sigma = G \cdot r, \quad (1)$$

式中  $G$  為表示物體剛性的模量或模數,具有抵抗形變的意義。其因次為單位面積的力,單位為  $\text{千克/厘米}^2 = 9.81 \times 10^5 \text{達因/厘米}^2$ 。如應力為切應力時,則當發生切應變,而模量亦當為切變模量( $G$ )\*; 應力除切應力外尚有拉應力及壓應力兩種;相應的模量為 Young 模量( $E$ )及本體模量( $K$ )。

與理想彈體相反,理想流體如水或氣體是不能承受切應變或拉應變的,即流體對於無限小的形狀改變是沒有阻力的,但若形狀改變時伴有一定的速率,則能發生切應力。按照 Newton 定律,切應力( $\sigma$ )與切變速率( $\frac{dr}{dt}$ )之間的關係是

$$\sigma = \eta \cdot \frac{dr}{dt}, \quad (2)$$

式中  $\eta$  為粘度係數,用以表示流動的阻力。其因次為單位面積的力乘時間,單位為  $\text{泊} = \text{達因-秒/厘米}^2$ 。

上述描寫彈性形變的 Hook 定律是古典彈性理論的基本定律,描寫粘性流動的 Newton 定律是古典流體力學的基礎。

**靜態粘-彈性能:蠕變與應力鬆弛** 高分子化合物的形變性能,與 Hook 彈體或 Newton 粘流之間有極大的不同,這主要是在時間因素方面。如對於理想的彈性形變,應力與應變之間是不依賴於時間的。但對於高分子化合物的形變,則不依賴於時間的應力能產生一隨時間而增加的形變;或者不依賴時間的形變能使應力隨時間而變化。前一現象稱為蠕變,例如我們久站在泥沼地上會逐漸下陷、門窗上的玻璃經極長年代後會變得上薄下厚那樣;後一現象稱為應力鬆弛,有如拉緊的橡皮筋會逐漸鬆下去那樣。

(1) 蠕變——當非晶態線型高分子化合物承受恆定的應力( $\sigma_0$ )而發生形變( $r$ )時,根據其

\* 通常在說明切應力、切應變與切變模量等名詞時,可將“切”字略掉。

對時間( $t$ )或溫度的依賴關係可分作三種本質不同的組分(圖 1):

$$r(t) = r_1 + r_2 + r_3, \quad (3)$$

其中 $r_1$ 稱為**普(通)彈(性)形變**，一般物體所共有，實際上係遵守 Hook 定律的形變。這種形變發展得極快，按聲速的速率進行，故可認為與時間無關。這種形變與應力的比例常數若用柔量  $J = r/\sigma = 1/G$  表示時( $J$  與表示物體剛性的  $G$  相反，係表示物體的柔性)，則：

$$r_1 = J_0 \cdot \sigma. \quad (1')$$

其時  $J_0$  即稱為**普彈柔量**。對於所有的高分子化合物及固體，其值甚低，數量級約在  $10^{-12}$ — $10^{-10}$  厘米<sup>2</sup>/達因之間。因之，高分子化合物的普彈形變極小，不會超過原樣的百分之幾。

其次，粘(塑)性形變  $r_3$  係用以表示 Newton 粘流，與

$$r_3 = \sigma_0 \cdot t/\eta. \quad (2')$$

高分子化合物與低分子化合物在流動性能方面的區別僅在數量級方面，前者的粘度( $\eta$ )約在  $10^5$ — $10^{15}$  泊的範圍內，後者則在  $10^{-2}$ — $10^{+4}$  泊之間。

上述  $r_1$  及  $r_3$  這兩種形變都不是高分子化合物所特有的，其所特有的形變性能是在**高(度)彈(性)形變( $r_2$ )**方面，例如橡膠能拉伸至原樣的 10 倍以上。這種形變係與應力成比例並為時間的某一函數，

$$r_2 = \sigma_0 \cdot J \psi(t), \quad (4)$$

這裏用**推遲(彈性)函數**  $\psi(t)$  來描寫高彈形變，因形變與應力作用時間是不相一致的。 $\psi(t)$  的特徵是  $\psi(0) = 0$  而  $\psi(\infty) = 1$ 。即當應力作用至極長時間後形變即趨於平衡，其時的柔量  $J$  也就可稱為**平衡柔量**。高分子化合物的  $J$  的數值遠較普彈柔量( $J_0$ )的值為高，其數量級在  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  厘米<sup>2</sup>/達因之間。故當時間足夠到達平衡時，高彈形變( $r_2$ )能達普彈形變( $r_1$ )的 100—10,000 倍。如能在幾秒鐘內即能顯現高彈形變的高分子材料，即可稱為橡膠。

根據上述，以式(1')、(2')及(4)代入式(3)，則線型高分子化合物的形變可總起來表示如下：

$$r(t) = \sigma_0 [J_0 + J \psi(t) + t/\eta], \quad (5)$$

或在恆定應力下的蠕變柔量( $J(t) = r(t)/\sigma_0$ )亦可分作三個部分，

$$J(t) = J_0 + J \psi(t) + t/\eta, \quad (5')$$

如用雙對數坐標表示時，則  $\log J(t)$  對  $\log t$  的曲線即可用以描寫高分子化合物的蠕變(圖 2)。

由圖 2 可見：在極短時間內的形變是普彈形變，其時材料的性能有如玻璃或堅硬的固體，故可稱作**玻璃態**。在轉變時間的附近，高彈形變開始發生，並在形變中佔主要地位，其時材料開始變得柔軟。當高彈形變達到平衡後，蠕變柔量即保持恆定，這時的材料顯示得非常柔軟並具有高度彈性，這可稱作**橡膠態**。在更長的時間後，線型高分子化合物由於流動的顯現而能發生進一步的形變。

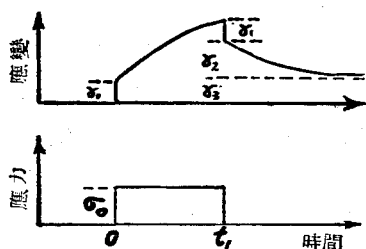


圖 1 在蠕變及回復實驗中應力及應變的時間函數

應力及其作用的時間成比例，即

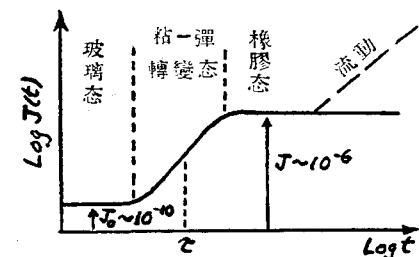


圖 2 高分子化合物的蠕變柔量與時間的雙對數線。  
虛線——線型高分子化合物  
實線——交聯高分子化合物

當流動形變最後佔優勢時,材料有如極粘的液體,此時即稱作流動態。但交聯的高分子化合物則不能顯示流動而僅停留在橡膠態。

由此可見,按照實驗的時間標尺、轉變時間  $\tau$  的不同,某一種高分子化合物可以是彈性的固體,也可以是橡膠,也可以是粘性液體。橡膠與熱塑塑料之間的區別,主要就是轉變時間  $\tau$  的位置。對於橡膠,其在室溫時的轉變時間比之實驗時間是極短的,而對於塑料則極長。

轉變時間  $\tau$  具有強烈的溫度依賴性,這是高分子化合物粘-彈性能另一顯著特徵,這在以後還會討論到。

在上述三種形變中,尚應注意到其中的兩種彈性形變——即普彈形變( $r_1$ )及高彈形變( $r_2$ )是可逆的,即當應力釋去後能恢復至原來的形狀,但  $r_1$  是立即恢復的而  $r_2$  是逐漸恢復的。至於流動形變  $r_3$  則是不可逆的,即當應力釋去後不能恢復至原狀而發生永久形變。因此,在工藝中即利用粘(塑)性形變以塑料或橡膠加工成型,而在使用時當不希望再發生永久形變。

(2) 應力鬆弛——與蠕變相對應的是應力鬆弛。蠕變是在定應力下的應變隨時間而改變的函數,而應力鬆弛則是在定應變下應力隨時間而改變的函數。如在時間為零時對試樣施以恆定的形變( $r_0$ ),那末用以維持這種恆定形變的應力( $\sigma$ )將隨時間而降低,即

$$\sigma(t) = r_0 G(t), \quad (1'')$$

式中  $G(t) = \sigma(t)/r_0$  稱為應力鬆弛模量。 $G(t)$  隨時間而降低的方式可表示為

$$G(t) = G + G_0[1 - \phi(t)], \quad (6)$$

$\phi(t)$  稱為鬆弛函數: $\phi(0) = 0, \phi(\infty) = 1$ 。當時間甚短時,因  $G_0 \gg G$ , 故

$$G(0) = G + G_0 \approx G_0, \quad (6')$$

$G_0$  為普(通)彈(性)模量,相當於  $1/J_0$ 。對於所有的高分子化合物及固體,  $G_0$  值在  $10^{10} - 10^{12}$  達因/厘米<sup>2</sup>之間。當時間甚長時,

$$G(\infty) = G, \quad (6'')$$

$G$  為平衡模量,決定着平衡時的應力。對於沒有流動的交聯高分子化合物,  $G = 1/J$ , 其數量級在  $10^6 - 10^8$  達因/厘米<sup>2</sup>之間,遠比  $G_0$  值為低;而對於具有流動性能的高分子化合物,  $G = 0$ , 即應力可以一直鬆弛到零。

在  $\log G(t)$  對  $\log t$  的雙對數曲線上(圖 3),顯示在極短時間內的模量極高,材料的性能有如玻璃。在轉變時間  $\tau'$  附近開始軟化,隨後一直轉變到橡膠態。此後,交聯的高分子化合物保留在橡膠態,而線型的則轉變為流動態。

由於時間對數可與溫度相當,自玻璃態轉變為橡膠態的轉變期可相當於一個轉變溫度範圍,這個溫度範圍約為  $30 - 60^\circ\text{C}$ 。與彈性模量開始降落前相適應的溫度即為玻璃化溫度( $T_g$ );至於工藝上所測得的脆折點( $T_b$ ),係指高分子材料不能再抵抗突然的衝擊而不脆裂的溫度,一般比  $T_g$  高  $10 - 15^\circ\text{C}$ 。

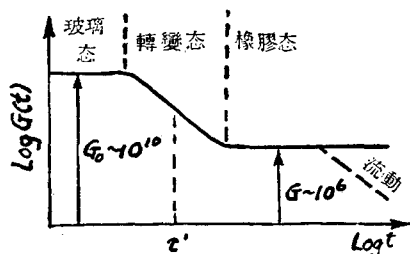


圖 3 高分子化合物的應力鬆弛,模量與時間的雙對數曲線。  
虛線——線型高分子化合物  
實線——交聯高分子化合物

## II. 粘-彈性能的模式理論

**模型理論:推遲歷程與鬆弛歷程** 關於高分子化合物的粘-彈性能的歷程,可用機械模型簡單來表示,即可用彈簧~粘壺的各種組合來表示之。以彈簧表示彈性或在形變時能量的

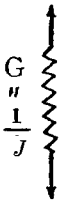
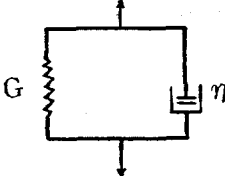
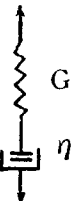
儲蓄,而以粘壺表示粘性或在形變時能量的消耗。

現首先假定可用彈簧表示 Hook 形變的歷程,用粘壺表示 Newton 流動的歷程,如表 3 中的(a)及(b)。對於粘-彈形變的複合:可將彈簧與粘壺相並聯(如(c)),用以表示恆定應力下的形變歷程;也可將彈簧與粘壺相串聯(如(d)),用以表示恆定形變下的應力變化歷程。

(1) 推遲模型——在並聯的模型中,當施加外力時,彈簧的形變因受粘壺阻力的牽制而不能即時發展,而係遲緩發展,也就是說形變的時間需推遲一個時候才能達到平衡。所推遲的時間決定於粘壺的阻力與彈簧的彈性之比。如以粘度( $\eta$ )對模量( $G$ )之比—— $\eta/G = \tau$ ,  $\tau$ 具有時間因次——稱作推遲時間,那末這種模型所表示的在定應力( $\sigma_0$ )下的形變情形為(見表 3-(c)),

$$\gamma(t) = \sigma_0 \cdot J(1 - e^{-t/\tau}), \quad (7)$$

表 3 粘-彈形變的簡單機械模型

| (a) 彈 簧                                                                           | (b) 粘 壺                                                                           | (c) 彈簧-粘壺並聯模型                                                                                                                                                   | (d) 彈簧-粘壺串聯模型                                                                                                                                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |                                                                                |                                                                                     |
| Hook 定律<br>$\sigma = G \gamma = \frac{1}{J} \gamma$                               | Newton 定律<br>$\sigma = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt}$                             | 應力的加和<br>$\sigma = G \gamma + \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt}$<br>當應力恆定時,<br>$\sigma = \sigma_0$<br>則<br>$\gamma = \frac{\sigma_0}{G}(1 - e^{-(G/\eta) \cdot t})$ | 應變的加和, 當應變恆定時,<br>$\frac{d\gamma}{dt} = 0$<br>或<br>$\frac{1}{G} \frac{d\gamma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$<br>則<br>$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(G/\eta) \cdot t}$ |
|                                                                                   |                                                                                   | $\tau = \eta/G = \eta \cdot J$<br>推遲時間                                                                                                                          | $\tau' = \eta/G$<br>鬆弛時間                                                                                                                                              |

即  $\gamma(0) = 0$ ,  $\gamma(\infty) = \sigma_0 \cdot J$ , 式中  $J$  為形變到達平衡時的柔量。這種並聯模型也就能用以表示推遲形變的特徵。

在式(7)中,當  $t = \tau$  時,則  $\gamma(t = \tau) = \sigma_0 J(1 - e^{-1}) = 0.632\sigma_0 J$ 。這也就是說,當推遲的應變到達平衡應變( $\sigma_0 J$ )的 63.2% 時所需的時間,應即為這個模型的推遲時間  $\tau$ 。

如在這個並聯模型的兩端再串聯彈簧( $J_0$ )及粘壺( $\eta$ )各一,如圖 4-甲所示,則根據表 3 中(a)、(b)及(c)三項的相加,即得:

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = J(t) = J_0 + J(1 - e^{-t/\tau}) + t/\eta, \quad (8)$$

這個模型所表現的在定應力下的形變行為,近似於高分子化合物的蠕變行為。

但在實際情況中,推遲時間並非一個單一的時間,而係  $0 < \tau < \infty$  的一個連續的“譜”。若在  $\tau$  及  $(\tau + d\tau)$  的時間間隔內所貢獻的柔量為  $J(\tau)d\tau$ ——其中  $J(\tau)$  為推遲時間的分佈函數或推遲譜。這樣就需要用無數個推遲模型串聯起來以代替單一的推遲模型。故更接近高分子化合物的真實蠕變行為的蠕變公式應寫作,

$$J(t) = J_0 + \int_0^\infty J(\tau)[1 - e^{-t/\tau}]d\tau + t/\eta \equiv J_0 + J\psi(t) + t/\eta. \quad (9)$$

這個公式的物理意義，遂與前述表示蠕變柔量的分式(式(5'))的物理意義相同。

(2) 鬆弛模型——與推遲模型相反，若以彈簧及粘壺相串聯(如表 3—(d))，則應力鬆弛是按時間的指數函數的方式進行的，

$$\sigma(t) = \tau_0 G_0 e^{-t/\tau'} \quad (10)$$

式中  $\tau' = \eta/G$  稱為鬆弛時間。這也就是指從應力最緊張的狀態鬆弛到  $\sigma_0/e$  時所需的時間，因  $\sigma(t = \tau') = \tau_0 \cdot G_0 \cdot e^{-1} = 0.368\sigma_0$ 。

而這個模型所表示的鬆弛特徵是  $\sigma(0) = \tau_0 \cdot G_0 = \sigma_0$  以及  $\sigma(\infty) = 0$ ，即應力能從  $\sigma_0$  一直鬆弛到零。

如以這種串聯模型與另一彈簧 ( $G$ ) 相並聯時(圖 4-乙)，則當應力鬆弛到平衡狀態時不應為零而尚保持一定的數量  $G\tau_0$ ，故

$$\frac{\sigma(t)}{\tau_0} = G(t) = G_0 \cdot e^{-t/\tau'} + G, \quad (11)$$

而在實際情況中，在  $0 < \tau' < \infty$  的無數個鬆弛模型中，如在  $\tau'$  及  $(\tau' + d\tau')$  的間隔內所貢獻的模量為  $J(\tau')d\tau'$ ——其中  $J(\tau')$  為鬆弛時間的分佈函數或鬆弛譜，則高分子化合物的應力鬆弛公式當可表示如下，

$$G(t) = \int_0^\infty J(\tau') \cdot e^{-t/\tau'} d\tau' + G \equiv G_0[1 - \phi(t)] + G \quad (12)$$

此式遂與式(6)的物理意義相同。

(3) 在上述用兩種模型所闡明的歷程中，基本上可定量描述高分子化合物的蠕變過程及應力鬆弛過程。蠕變過程所需的推遲時間或應力鬆弛過程所需的鬆弛時間，也就是在動力學過程中從不平衡狀態到達平衡狀態所需的時間，也就是在不平衡條件下分子重新組合得以適應平衡條件所需的時間。由於大分子鏈的鏈段重新組合的複雜性，故可認為有無數種組合過程，遂可用無數個蠕變模型或鬆弛模型表示之，這樣也便有蠕變時間或鬆弛時間的分佈。這種分佈係由不連續的單位所組成，故形成了蠕變譜或鬆弛譜。

模型理論對理解粘-彈性能的歷程有一定的作用，但過份追求這方面則會導致對分子歷程的忽視。此外，尚更應把蠕變譜或鬆弛譜與分子結構聯系起來，即從分子結構的觀點來解釋蠕變或鬆弛等粘-彈性能，才能更深刻的理解這種歷程。

**動態粘-彈性能** 在高分子化合物作為材料的實際應用中，在許多情況下是在動態的條件下使用的，如滾動的輪胎、轉動的皮帶、吸收振動的消震器等，都是在外力不斷往復作用下運用的。因此，除掉前述的靜態粘-彈性能之外，尚應研究動態機械性能。但這種動態粘-彈性能遠較靜態的為複雜，在本文中祇能稍稍提及。

在研究動態粘-彈性能時，常採用兩種方法：振動以及波之傳播。振動一般採用交變應力，

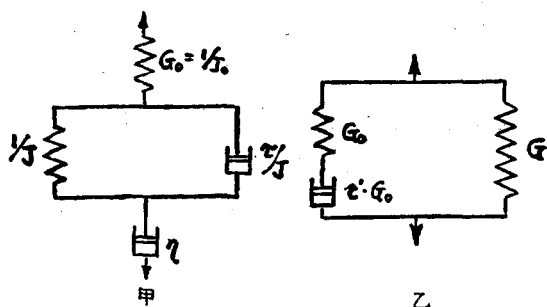


圖 4 粘-彈模型：  
甲——蠕變； 乙——應力鬆弛

可以用機械方法、聲波方法、交流電方法等得到；波之傳播一般採用聲波或超聲波。從實驗結果中，可以得到兩個數值：動態彈性及動態粘性，前者表示能量的儲蓄，後者表示能量的消耗。故動態粘性與動態彈性之比便是機械損失。當汽車時速為 60 公里時，約相當於每秒 100 次的交變應力，其時因機械損失而發生的熱量，可使輪胎內部的溫度上升到  $100^{\circ}\text{C}$  左右，這樣就能引起許多不良的後果，因此機械損失就成為高分子化合物的重要指標之一。

在模型理論方面，除掉採用機械模型外，尚可採用電模型——即採用消耗能量的電阻（相當於粘壺）及儲蓄能量的電容（相當於彈簧）相串聯或並聯，並在通過交流電的情況下來模擬。

動態粘-彈性能的研究，尚可觀察到在極短時間內的粘-彈性能，這對於理解粘-彈性能的分子機構有極大的意義。靜態方法一般祇能觀察到 10 秒鐘以上的粘-彈性能，而用動態方法可以觀察到 10 秒鐘以下乃至  $10^{-8}$  秒鐘時的粘-彈性能。 [未完待續]