

橡胶科学与技术

原著第四版

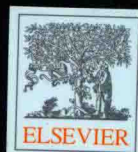
The Science
and
Technology
of
Rubber

(美) 詹姆斯·E. 马克 (James E. Mark)
(土耳其) 布拉克·埃尔曼 (Burak Erman) 著
(美) C. 迈克尔·罗兰 (C. Michael Roland)



化学工业出版社

伍一波 郭文莉 李树新 译



The Science and Technology of Rubber

橡胶科学与技术

原著第四版



(美) 詹姆斯·E. 马克 (James E. Mark)
(土耳其) 布拉克·埃尔曼 (Burak Erman) 著
(美) C. 迈克尔·罗兰 (C. Michael Roland)

伍一波 郭文莉 李树新 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对橡胶弹性的基本概念和基础行为进行了简单介绍,重点阐述了聚合:弹性体合成、新科学技术对弹性体结构的表征、橡胶弹性的分子基础、橡胶的黏弹性行为与混合物的动力学行为、未硫化橡胶的流变行为及加工、硫化、微小粒子填充物增强弹性体、橡胶复合科学、弹性体强度、聚合物的化学改性、弹性体合金、热塑性弹性体、轮胎工程、橡胶回收利用等内容。本译著知识体系一脉相承,内容具有先进性和权威性,对我国弹性体材料科学的发展具有重要参考价值和指导意义。

本书适合高分子、材料、化工等领域从事弹性体研究、生产的科研人员和工程技术人员使用,同时可供高等院校高分子、材料、化工等相关专业的师生参考。

This edition of *The Science and Technology of Rubber* by James E. Mark, Burak Erman, C. Michael Roland is published by arrangement with ELSEVIER INC. of Suite 800,230 Park Avenue,NEW YORK,NY 10169,US

原版书由詹姆斯·E.马克,布拉克·埃尔曼,C.迈克尔·罗兰著,Elsevier出版(地址:Suite 800,230 Park Avenue,NEW YORK,NY 10169,US)。

Copyright© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

ISBN 978-0-12-394584-6

No part of publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means,electronic or mechanical,including photocopying,recording,or any information storage and retrieval system,without permission in writing from Elsevier(Singapore)Pte Ltd.Details on how to seek permission,further information about the Elsevier's permissions policies and arrangements with organizations such as the Copyright Clearance Center and the Copyright Licensing Agency,can be found at our website:www.elsevier.com/permissions.

本版由Elsevier Inc.授权化学工业出版社在中国大陆地区(不包括香港、澳门和台湾地区)出版发行。

本版仅限在中国大陆地区(不包括香港、澳门和台湾地区)出版及标价销售。未经许可之出口,视为违反著作权法,将受民事及刑事法律之制裁。

本书封底贴有Elsevier防伪标签,无标签者不得销售。

The translation has been undertaken by Chemical Industry Press at its sole responsibility. Practitioners and researchers must always rely on their own experience and knowledge in evaluating and using any information, methods, compounds or experiments described herein. Because of rapid advances in the medical sciences, in particular, independent verification of diagnoses and drug dosages should be made. To the fullest extent of the law, no responsibility is assumed by Elsevier, authors, editors or contributors in relation to the translation or for any injury and/or damage to persons or property as a matter of products liability, negligence or otherwise, or from any use or operation of any methods, products, instructions, or ideas contained in the material herein.

Chinese edition© Elsevier Inc.and Chemical Industry Press.

北京市版权局著作权合同登记号:01-2016-5987

图书在版编目(CIP)数据

橡胶科学与技术/(美)詹姆斯·E.马克(James E. Mark),(土)布拉克·埃尔曼(Burak Erman),(美)C.迈克尔·罗兰(C. Michael Roland)著;伍一波,郭文莉,李树新译. —北京:化学工业出版社,2019.3

书名原文: *The Science and Technology of Rubber*

ISBN 978-7-122-33819-8

I. ①橡… II. ①詹… ②布… ③C… ④伍… ⑤郭… ⑥李… III. ①橡胶加工 IV. ①TQ330.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第018604号

责任编辑:张艳 刘军

装帧设计:王晓宇

责任校对:宋玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:中煤(北京)印务有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张37½ 字数735千字 2019年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:268.00元

版权所有 违者必究

前言

由于弹性体材料具有独一无二的高弹性，其在国民经济中有着极其广泛的应用，特别是在交通运输、密封减振、运动器材、国防军工等领域。弹性体制品承载着现代社会和工业的运转，伴随着人们日常生活的方方面面，是继石油、铁矿和有色金属之后的第四大战略资源。本书共分为15章，包含橡胶弹性的基础概念和基本行为、聚合：弹性体合成、新科学技术对弹性体结构的表征、橡胶弹性的分子基础、橡胶的黏弹性行为与混合物的动力学行为、未硫化橡胶的流变行为及加工、硫化、微小粒子填充物增强弹性体、橡胶复合科学、弹性体强度、聚合物的化学改性、弹性体合金、热塑性弹性体、轮胎工程以及橡胶回收利用等。涉及橡胶材料基础理论、合成、表征、加工、改性、增强以及回收等诸多领域，本译著具有一脉相承的学科体系，对我国弹性体材料科学的发展具有参考价值和指导意义。

北京石油化工学院特种弹性体复合材料北京市重点实验室的相关老师和研究生参与了本译著的翻译和校对工作、张经瀚博士、张民副教授等付出了辛劳，在此表示感谢。由于译者水平有限，书中难免有不妥之处，望读者批评指正。

译者

2018年10月

1.1 绪论	/001
1.2 单一分子的弹性	/001
1.3 高分子三维网络的弹性	/004
1.4 与实验的比较	/007
1.5 橡胶弹性的连续体理论	/008
1.5.1 应力-应变关系	/009
1.6 二阶应力	/014
1.7 小变形下的弹性行为	/015
1.8 橡胶弹性中未解决的问题	/017
致谢	/017
参考文献	/018

2.1 引言	/021
2.2 聚合反应类型及动力学依据	/021
2.2.1 逐步加聚和逐步缩聚	/022
2.2.2 链式聚合	/023
2.3 加聚和缩聚	/024
2.4 自由基链式反应	/025
2.4.1 一般动力学过程	/025
2.4.2 分子量分布	/028
2.4.3 二烯烃聚合的特殊性质	/029
2.4.4 可控自由基聚合	/029
2.5 乳液聚合	/032
2.5.1 机理与动力学特征	/032
2.5.2 丁苯橡胶	/035
2.5.3 氯丁二烯乳液聚合	/037
2.6 共聚合	/039
2.6.1 动力学特征	/039
2.6.2 二烯烃的乳液共聚	/041
2.7 链式聚合中的阳离子聚合	/043
2.7.1 机理和动力学	/043
2.7.2 丁基橡胶	/046

第 1 章 橡胶弹性的基础概念和 基本行为

001 —————

第 2 章 聚合：弹性体合成

021 —————

第3章

新科学技术对弹性体结构的表征

089

- 2.7.3 活性阳离子聚合 /046
- 2.7.4 其他阳离子聚合:杂环单体 /047
- 2.8 阴离子链式聚合 /048**
 - 2.8.1 机理与动力学 /048
 - 2.8.2 聚二烯烃链的微观结构 /052
 - 2.8.3 丁二烯的共聚物 /054
 - 2.8.4 末端官能化的聚二烯烃 /055
- 2.9 配位聚合制备立构规整的均聚物与共聚物 /055**
 - 2.9.1 机理与动力学 /055
 - 2.9.2 乙丙橡胶 /057
 - 2.9.3 聚二烯烃 /059
 - 2.9.4 聚烯烃 /060
- 2.10 接枝共聚和嵌段共聚 /062**
 - 2.10.1 传统自由基反应的接枝共聚 /062
 - 2.10.2 可控自由基聚合制备嵌段共聚物 /064
 - 2.10.3 活性阴离子聚合制备嵌段共聚物 /065
 - 2.10.4 阳离子聚合制备嵌段共聚物 /067
 - 2.10.5 Ziegler-Natta (插入) 聚合制备嵌段共聚物 /068
- 参考文献 /069**

- 3.1 前言 /089**
- 3.2 化学组成 /089**
- 3.3 重复单元的序列结构 /091**
- 3.4 链结构 /094**
 - 3.4.1 分子量和分子量分布 /094
 - 3.4.2 支化 /103
 - 3.4.3 凝胶 /106
- 3.5 玻璃化转变和二次松弛过程 /107**
- 3.6 形态学 /111**
 - 3.6.1 取向 /111
 - 3.6.2 混合 /114
 - 3.6.3 结晶度 /118
 - 3.6.4 缺陷 /120
- 致谢 /121**
- 参考文献 /121**

4.1 前言	/133
4.2 典型的网状结构	/134
4.3 基本分子理论	/135
4.3.1 单链的弹性	/135
4.3.2 网链的弹性自由能	/137
4.3.3 减少的应力和弹性模量	/138
4.4 更高级的分子理论	/140
4.4.1 约束连接模型	/140
4.4.2 缠结模型	/142
4.4.3 缠结对模量的贡献	/143
4.5 现象学理论与分子结构	/144
4.6 网络和响应性凝胶的溶胀	/144
4.7 熵和焓对橡胶弹性的影响：力-温度的关系	/146
4.8 分子尺寸的直接测定	/147
4.9 单分子弹性	/148
4.9.1 高斯与非高斯效应	/148
参考文献	/149

5.1 简介	/153
5.2 标准定量$J(T)$、$G(T)$、$G'(\omega)$和$L(\lg \lambda)$、$H(\lg \tau)$的定义	/157
5.2.1 蠕变和恢复	/157
5.2.2 应力松弛	/158
5.2.3 动态力学测试	/158
5.3 玻璃化转变温度	/160
5.4 T_g以上的黏弹性行为	/161
5.4.1 时间和频率依赖的等温测试	/161
5.4.2 温度依赖性	/162
5.4.3 平衡柔量 J_e	/163
5.5 其他模型弹性体的黏弹性行为	/164
5.5.1 氟化氢弹性体	/164
5.5.2 氨基甲酸酯交联的聚丁二烯弹性体	/168
5.5.3 不同弹性体的比较	/170
5.5.4 其他黏弹性测试方法	/171
5.6 黏弹性机制和异常现象的理论解释	/171

第4章 橡胶弹性的分子基础

133

第5章 橡胶的黏弹性行为与混合物的动力学行为

153

第6章 未硫化橡胶的流变行为及加工

223

- 5.6.1 低分子量聚合物的热流变简易性的分类 /171
- 5.6.2 弹性体的热流变简易性 /176
- 5.6.3 带有交联密度的链段松弛时间和JG松弛时间的变化 /177
- 5.6.4 连接动力学 /177
- 5.7 高度非对称的聚合共混物的组成动力学 /180**
 - 5.7.1 在高度非对称的聚合共混物中分子间耦合的链段松弛和链间的耦合动力学 /180
 - 5.7.2 聚合物共混物的异常组成动力学 /182
 - 5.7.3 性质的解释 /201
 - 5.7.4 总结 /215
- 参考文献 /216**

- 6.1 流变学 /223**
 - 6.1.1 前言 /223
 - 6.1.2 基本概念 /224
- 6.2 线性黏弹性 /226**
 - 6.2.1 材料常数 /226
 - 6.2.2 玻尔兹曼叠加原理 /230
 - 6.2.3 时间温度等效性 /232
 - 6.2.4 分子量依赖关系 /237
 - 6.2.5 应力双折射 /239
- 6.3 非线性黏弹性理论 /241**
 - 6.3.1 剪切变稀流动 /241
 - 6.3.2 填料颗粒 /244
 - 6.3.3 共混物 /247
- 6.4 工程分析 /249**
 - 6.4.1 无量纲量 /249
 - 6.4.2 实验原理 /250
- 6.5 实际处理注意事项 /253**
 - 6.5.1 混合 /253
 - 6.5.2 挤出膨胀 /254
 - 6.5.3 黏性 /255
- 致谢 /256**
- 参考文献 /257**

- 7.1 介绍 /265
- 7.2 概述 /265
- 7.3 硫化剂对硫化的影响 /266
- 7.4 硫化过程的表征 /267
- 7.5 无加速硫黄硫化 /269
- 7.6 加速硫黄硫化 /271
 - 7.6.1 硫黄硫化与促进剂之间的化学反应 /275
 - 7.6.2 延迟加速硫化 /277
 - 7.6.3 锌在苯并噻唑作为硫化促进剂时所起的作用 /278
 - 7.6.4 实现特殊硫化性质 /280
 - 7.6.5 镀铜钢对附着力的影响 /280
 - 7.6.6 硫化胶性能的影响 /281
 - 7.6.7 各种不饱和和橡胶在硫促进剂下的硫化反应 /284
 - 7.6.8 可选择的硫促进剂体系的配方 /285
- 7.7 酚类硫化剂、苯醌衍生物或双马来酰亚胺硫化 /285
- 7.8 金属氧化物的作用 /289
- 7.9 有机过氧化物作用下的硫化反应 /291
 - 7.9.1 不饱和烃的过氧化物硫化 /291
 - 7.9.2 饱和烃类弹性体的过氧化物硫化反应 /292
 - 7.9.3 硅橡胶的过氧化物硫化反应 /294
 - 7.9.4 聚氨酯弹性体的过氧化物硫化反应 /294
 - 7.9.5 过氧化物硫化反应配方 /294
- 7.10 动态硫化 /295
 - 7.10.1 三元乙丙橡胶与聚烯烃的混合物 /296
 - 7.10.2 丁腈橡胶与尼龙混合物 /296
 - 7.10.3 其他动态硫化制备的弹性复合材料 /296
 - 7.10.4 技术应用 /296
 - 7.10.5 超高性能热塑性硫化橡胶 /297
- 参考文献 /297

第8章

微小粒子填充物增强弹性体

301

- 8.1 简介 /301
- 8.2 填充剂的制备 /301
 - 8.2.1 非补强填充剂 /301
 - 8.2.2 补强型填充剂 /302
- 8.3 填料的形态和理化特性 /303
 - 8.3.1 填料形态特性 /303
 - 8.3.2 分散性 /307
 - 8.3.3 填料的物理化学性质 /307
- 8.4 弹性体的纳米复合材料和填料的混合 /311
 - 8.4.1 分散性、填料粒径大小和距离 /311
 - 8.4.2 填料与弹性体之间的相互作用 /312
- 8.5 橡胶填充后的力学性能 /315
 - 8.5.1 胚体的力学性能 /315
 - 8.5.2 硫化弹性体的力学性能 /316
 - 8.5.3 应用 /321
- 参考文献 /322

第9章

橡胶复合科学

329

- 9.1 介绍 /329
- 9.2 聚合物 /329
 - 9.2.1 天然橡胶 /330
 - 9.2.2 合成弹性体 /331
- 9.3 填充物体系 /339
 - 9.3.1 炭黑性能 /340
 - 9.3.2 二氧化硅与硅酸盐 /343
 - 9.3.3 硅烷偶联剂化学 /345
 - 9.3.4 其他填充系统 /347
- 9.4 稳定剂体系 /347
 - 9.4.1 橡胶的降解 /347
 - 9.4.2 抗降解剂的使用 /349
 - 9.4.3 抗降解剂的类型 /349
- 9.5 硫化体系 /351
 - 9.5.1 活化剂 /351
 - 9.5.2 硫化剂 /354
 - 9.5.3 促进剂 /355
 - 9.5.4 缓凝剂和抗逆剂 /356

9.6 特殊的配料成分 /357

9.6.1 加工油 /357

9.6.2 增塑剂 /359

9.6.3 化学塑解剂 /359

9.6.4 树脂 /359

9.6.5 短纤维 /360

9.7 复合型开发 /360

9.8 复合制剂 /362

9.9 配料的环境要求 /363

9.10 总结 /364

参考文献 /365

10.1 简介 /367

10.2 裂缝的引发 /367

10.2.1 缺陷与应力集中 /367

10.2.2 应力和断裂能量准则 /369

10.2.3 样品的拉伸 /370

10.2.4 试验片的撕裂 /371

10.3 临界强度和延伸性 /372

10.4 裂纹的扩展 /375

10.4.1 概述 /375

10.4.2 黏弹性体 /375

10.4.3 应变结晶弹性体 /377

10.4.4 填料的强化 /378

10.4.5 反复拉伸：动态裂纹扩展 /379

10.4.6 热塑性弹性体 /381

10.5 拉伸断裂 /381

10.5.1 速度和温度的影响 /381

10.5.2 断裂点轨迹 /383

10.5.3 交联度的影响 /383

10.5.4 应变结晶弹性体 /384

10.5.5 能量耗散和强度 /384

10.6 反复施压：机械疲劳 /385

10.7 多轴应力下的破坏 /388

10.7.1 临界平面假说 /388

10.7.2 能量密度可用于推动裂缝前体增长 /388

第 10 章

弹性体强度

367

- 10.7.3 压缩和剪切 /389
- 10.7.4 双轴拉伸 /389
- 10.7.5 三轴拉伸 /389
- 10.8 臭氧开裂现象 /390**
- 10.9 磨损 /391**
 - 10.9.1 机械损失 /391
 - 10.9.2 化学效应 /393
- 10.10 故障建模的计算方法 /393**
- 致谢 /394**
- 拓展阅读 /394**
- 参考文献 /394**

- 11.1 前言 /399**
- 11.2 聚合物骨架和链末端进行的化学改性 /400**
- 11.3 聚合物的酯化、醚化和水解 /401**
- 11.4 聚合物的加氢反应 /403**
- 11.5 聚合物的脱卤化、消去及卤化反应 /404**
 - 11.5.1 聚氯乙烯的脱氯化氢反应 /404
 - 11.5.2 热消除反应 /404
 - 11.5.3 聚合物的卤化反应 /405
 - 11.5.4 聚合物的环化反应 /406
- 11.6 其他双键加成反应 /406**
 - 11.6.1 乙烯衍生物 /406
 - 11.6.2 普林斯反应 /408
- 11.7 聚合物的氧化反应 /408**
- 11.8 聚合物的功能化反应 /409**
- 11.9 聚合物的化学掺杂反应 /409**
- 11.10 嵌段和接枝共聚反应 /410**
 - 11.10.1 对聚合物结构和性能的影响 /410
 - 11.10.2 嵌段共聚物的合成 /411
 - 11.10.3 例子 /411
 - 11.10.4 影响物理化学反应的其他方法 /412
 - 11.10.5 离子机理 /412
 - 11.10.6 接枝共聚物的合成 /413
 - 11.10.7 基础聚合物的性质 /418
- 参考文献 /419**

- 12.1 简介 /421
- 12.2 热力学和溶解性参数 /425
 - 12.2.1 Flory-Huggins 模型 /425
 - 12.2.2 溶解度和相互作用参数 /427
 - 12.2.3 其他模型 /428
- 12.3 制备 /430
- 12.4 可混溶弹性体共混物 /430
 - 12.4.1 热力学 /430
 - 12.4.2 分析 /431
 - 12.4.3 成分梯度共聚物 /432
 - 12.4.4 特殊聚合物 /435
 - 12.4.5 可反应性弹性体 /436
- 12.5 不相溶弹性体共混物 /436
 - 12.5.1 构造 /436
 - 12.5.2 混合形态动力学 /436
 - 12.5.3 分析 /437
 - 12.5.4 填料、固化剂和增塑剂的相间分布 /439
 - 12.5.5 界面转移分析 /443
 - 12.5.6 增溶作用 /444
 - 12.5.7 不互溶的共混物的性质 /446
 - 12.5.8 应用 /448
- 12.6 结论 /448
- 参考文献 /450

- 13.1 简介 /457
- 13.2 热塑性弹性体的合成 /461
 - 13.2.1 逐步聚合反应: 聚氨酯、聚醚酯、聚酰胺 /461
 - 13.2.2 阴离子聚合: 苯乙烯-二烯烃共聚物 /462
 - 13.2.3 配位聚合 /463
 - 13.2.4 自由基聚合 /464
 - 13.2.5 分子量和链结构 /464
- 13.3 热塑性弹性体的形态学 /465
 - 13.3.1 基本特征 /465
 - 13.3.2 形貌研究 /468

第 12 章 弹性体合金

421

第 13 章 热塑性弹性体

457

第 14 章

轮胎工程

503

13.4 结构的性能和作用 /477

13.4.1 基本特性 /477

13.4.2 力学性能 /479

13.4.3 热性能和化学性能 /481

13.5 相分离热力学 /482

13.6 热塑性弹性体表面 /485

13.6.1 基本特性 /485

13.6.2 表面研究 /486

13.7 流变学和加工 /490

13.8 应用 /492

参考文献 /494

14.1 引言 /503

14.2 轮胎类型和性能 /503

14.3 基本轮胎设计 /505

14.3.1 轮胎结构 /505

14.3.2 轮胎部件 /505

14.4 轮胎工程 /507

14.4.1 轮胎命名和尺寸 /507

14.4.2 轮胎模具设计 /509

14.4.3 线张力 /513

14.4.4 胎面设计模式 /514

14.5 轮胎材料 /516

14.5.1 轮胎加固 /516

14.5.2 钢帘线 /517

14.5.3 橡胶机理：黄铜线的附着力 /519

14.5.4 人造丝 /520

14.5.5 尼龙 /521

14.5.6 聚酯纤维 /521

14.5.7 玻璃纤维 /521

14.5.8 芳纶 /522

14.5.9 帘线制造 /522

14.5.10 面料加工 /523

14.5.11 附着功能 /524

14.5.12 橡胶配方 /525

14.6 轮胎设计 /525

- 14.6.1 实验室测试 /526
- 14.6.2 证明测试 /527
- 14.6.3 商业评估 /528
- 14.7 轮胎制造 /528**
- 14.7.1 复合加工 /528
- 14.7.2 压延 /529
- 14.7.3 挤压 /530
- 14.7.4 轮胎组建 /531
- 14.7.5 轮胎最终检查 /531
- 14.8 总结 /532**
- 参考文献 /532**

- 15.1 简介 /533**
- 15.2 轮胎翻新 /535**
- 15.3 回收橡胶硫化胶 /535**
- 15.3.1 再生技术 /535
- 15.3.2 表面处理 /537
- 15.3.3 研磨和粉碎技术 /538
- 15.3.4 脱硫技术 /541
- 15.4 回收橡胶的利用 /550**
- 15.4.1 总论 /550
- 15.4.2 在新轮胎中的应用 /551
- 15.4.3 橡胶混合 /551
- 15.4.4 热塑性再生橡胶共混物 /555
- 15.4.5 再生橡胶改性混凝土 /564
- 15.4.6 回收橡胶改性沥青 /566
- 15.4.7 在土壤中使用废橡胶 /569
- 15.4.8 回收橡胶制成产品 /570
- 15.5 橡胶热解和焚化 /571**
- 15.5.1 烃液和炭黑的回收 /571
- 15.5.2 轮胎衍生燃料 /573
- 15.6 结束语 /573**
- 致谢 /574**
- 参考文献 /574**

第 15 章 橡胶回收利用

533

第 1 章 橡胶弹性的基础概念和基本行为

A.N. Gent

美国俄亥俄州阿克伦大学

1.1 绪论

顾名思义，弹性体独特而最重要的性能就是能经受大弹性变形，亦即在拉伸后会以可逆的方式回复到原状。这种高弹性特征的理论经过如下三个不同的发展阶段：①早期发展了将实验结果与橡胶状高分子的分子形貌相关联的模型理论；②借助于与分子结构无关系的连续介质力学场规定的对称法，使上述分子模型理论具有更普遍的意义；③对上述两个定量分析方法所依据的基础进行了再评价。本章概述了上述理论的分析方法，并证明了这些理论在阐述橡胶状材料的弹性行为方面是十分成功的。其次，比较详细地论述了在应用技术上尤为重要的小弹性变形的特殊情况。最后，还对橡胶弹性理论中某些鲜为人知的方面作了探讨。

1.2 单一分子的弹性

一种物质具有高弹性的基本要求是它必须由某些柔性长链分子组成。为此，这些分子结构主链必须由许多非共线单键组成，这些单键由于热运动的作用能作高速旋转。弹性高分子某些典型的重复结构单元如图 1.1 所示。几千个这样的单元连接成一条链，从而组成了如图 1.1 所示的典型弹性体分子。这些分子在常温下作布朗运动，迅速和不断地改变其形态。在无应力状态下，它们呈无规线团，但是如果在分子的两端（图 1.2）施加一拉伸力，则它们便在一定程度上呈定向取向。此时需要考虑的首要问题之一是，所施加的拉伸力 f 与分子链平均末端距 r （某一时间内平均值或某一瞬间许多分子链的平均值）之间的相互关系。

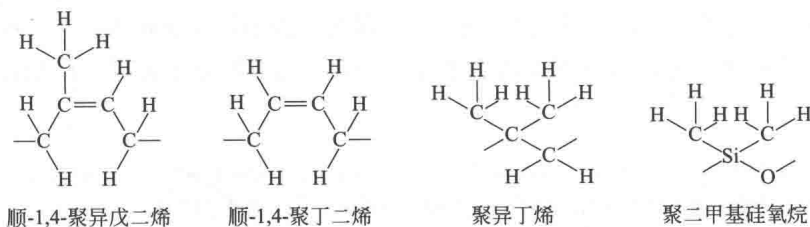


图 1.1 某些常见弹性体分子的重复结构单元

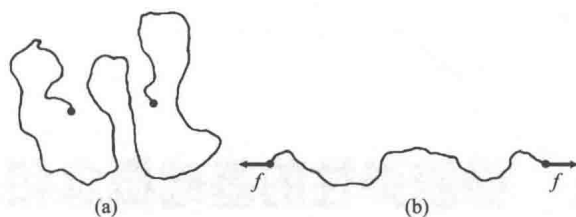


图1.2 (a) 无规链 ; (b) 取向链 (Gent, 1958)

分子链在孤立状态下呈各种各样的构象^①, 由如下三项因素来决定: 随机过程中的统计、分子内由于空间和能量障碍而形成某一特定键配位的趋势; 对某些假设构象的排斥 (要求链的某些部分在空间占有相同的体积); 在浓溶液中或在固体状态下, 由于分子占满固有体积的缘故, 比较容易形成协同构象。

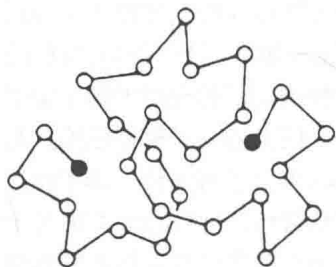


图1.3 自由连接分子链模型

Flory (1969) 认为, 在固体状态下孤立链的占有体积排斥效应正好被其他链的外来因素所平衡, 因此在固体状态下排斥效应可以忽略不计。他还根据许多实验结果指出协同效应对固体状态下链末端距的分布, 或者对拉伸与末端距之间的关系并没有直接影响。值得关注的是, 例如, 尽管溶剂能使其在一定程度上减少填充的约束, 但即使使用单纯液体使橡胶发生轻度溶胀 (例如 50% 以下), 也不能使橡胶变得很柔顺 (Cotton 等, 1972)^②。另外, 可通过非弹性中子散射法直接测量固体中某一单链末端距 (Cotton 等, 1972)。如图 1.3 所示。

Flory 指出: 在固体状态下, 对于足够长的链, 即使这些链在较短距离内较硬而缺乏柔性, 分子链末端距 r 仍呈高斯统计分布 (Flory, 1969)。长链由于受到这种限制, 拉伸和位移呈简单的线性关系:

$$f = Ar \quad (1.1)$$

式中, f 是拉伸力; r 是分子链平均末端距。对于不受应力的链, A 与分子链的均方端距 r_0^2 呈倒数关系。如式 (1.2) 所示。

$$A = 3kT / r_0^2 \quad (1.2)$$

式中, k 是波耳兹曼常数; T 是热力学温度。

如果真实分子链用一个理想链来代替, 而组成理想链的自由连接的刚性链个数 n 无穷大, 且各个链的长度为 l (图 1.3), 那么, 该值同在 θ 稀释溶液中得到的无扰链的尺寸完全一致, 但在固体状态下分子间效应可能使分子链局部构象发生不规

① “构型”和“构象”两术语尽管有时可以互用, 但前者在有机立体化学中有专门的含义。表示特定的立体结构。这里所谓的构象是指高分子主链单键在旋转时所呈现的分子构型。

② 这些 (不良) 溶剂中, 高分子链段间的排斥作用力与高分子链段和溶剂分子间的排斥作用力恰好相互抵消。