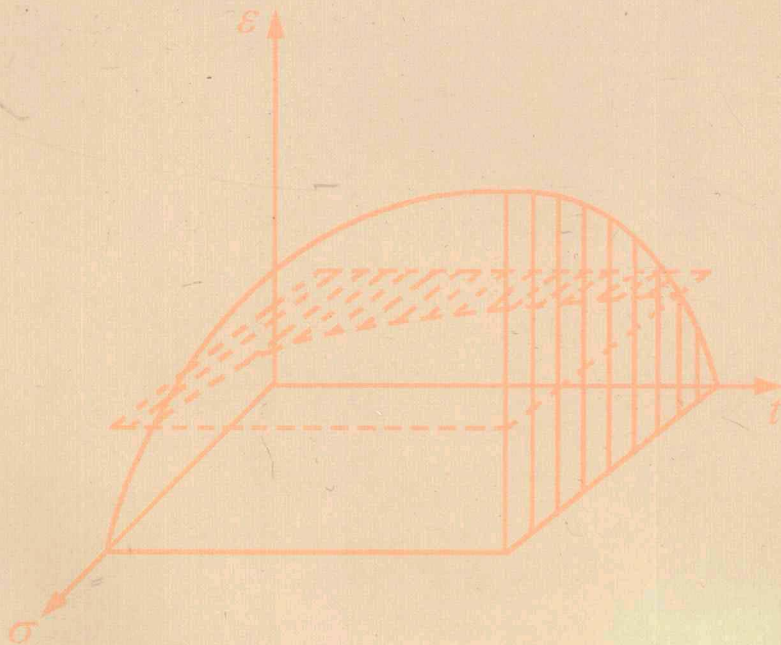


中国科学技术大学 **精品** 教材

高聚物的力学性能

第2版

何平笙 编著



中国科学技术大学出版社



中国科学技术大学精品教材

高聚物的力学性能

GAOJUWU DE LIXUE XINGNENG

第2版

何平笙 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书是高分子物理专业的专业课教材,着重讲授高聚物材料的黏弹性和高弹性,并以相当篇幅介绍高聚物材料在大形变时的屈服行为、断裂现象以及高聚物熔体的流变力学行为.对高分子化学以及塑料、橡胶和合成纤维类专业,本书可作为研究生教材.

本书也可作为从事高聚物材料合成、加工、使用的有关工程技术人员的参考书.

图书在版编目(CIP)数据

高聚物的力学性能/何平笙编著.—2版.—合肥:中国科学技术大学出版社, 2008.10

(中国科学技术大学精品教材)

“十一五”国家重点图书

教育部研究生工作办公室推荐研究生教学用书

ISBN 978-7-312-01987-6

I. 高… II. 何… III. 高聚物—力学性能 IV. O631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 013396 号

中国科学技术大学出版社出版发行

安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

网址: <http://press.ustc.edu.cn>

中国科学技术大学印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本: 710×960 1/16 印张: 21 插页: 2 字数: 402 千

1996 年 8 月第 1 版 2008 年 10 月第 2 版 2008 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—3000 册

定价: 38.00 元

总 序

2008 年是中国科学技术大学建校五十周年。为了反映五十年来办学理念 and 特色,集中展示教材建设的成果,学校决定组织编写出版代表中国科学技术大学教学水平的精品教材系列。在各方的共同努力下,共组织选题 281 种,经过多轮、严格的评审,最后确定 50 种入选精品教材系列。

1958 年学校成立之时,教员大部分都来自中国科学院的各个研究所。作为各个研究所的科研人员,他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统。同时,根据“全院办校,所系结合”的原则,科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学,为本科生授课,将最新的科研成果融入到教学中。五十年来,外界环境和内在条件都发生了很大变化,但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变。正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针,并形成了优良的传统,才培养出了一批又一批高质量的人才。

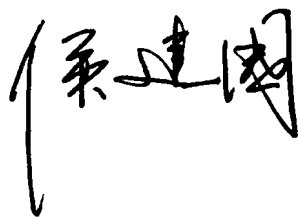
学校非常重视基础课和专业基础课教学的传统,也是她特别成功的原因之一。当今社会,科技发展突飞猛进、科技成果日新月异,没有扎实的基础知识,很难在科学技术研究中作出重大贡献。建校之初,华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行,亲自为本科生讲授基础课。他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带出一批又一批杰出的年轻教员,培养了一届又一届优秀学生。这次入选校庆精品教材的绝大部分是本科生基础课或专业基础课的教材,其作者大多直接或间接受到过这些老一辈科学家、教育家的教诲和影响,因此在教材中也贯穿着这些先辈的教育教学理念与科学探索精神。

改革开放之初,学校最先选派青年骨干教师赴西方国家交流、学习,他们在带回先进科学技术的同时,也把西方先进的教育理念、教学方法、教学内容等带回到中国科学技术大学,并以极大的热情进行教学实践,使“科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合”的方针得到进一步

深化,取得了非常好的效果,培养的学生得到全社会的认可。这些教学改革影响深远,直到今天仍然受到学生的欢迎,并辐射到其他高校。在入选的精品教材中,这种理念与尝试也都有充分的体现。

中国科学技术大学自建校以来就形成的又一传统是根据学生的特点,用创新的精神编写教材。五十年来,进入我校学习的都是基础扎实、学业优秀、求知欲强、勇于探索和追求的学生,针对他们的具体情况编写教材,才能更加有利于培养他们的创新精神。教师们坚持教学与科研的结合,根据自己的科研体会,借鉴目前国外相关专业有关课程的经验,注意理论与实际应用的结合,基础知识与最新发展的结合,课堂教学与课外实践的结合,精心组织材料、认真编写教材,使学生在掌握扎实的理论基础的同时,了解最新的研究方法,掌握实际应用的技术。

这次入选的 50 种精品教材,既是教学一线教师长期教学积累的成果,也是学校五十年教学传统的体现,反映了中国科学技术大学的教学理念、教学特色和教学改革成果。该系列精品教材的出版,既是向学校五十周年校庆的献礼,也是对那些在学校发展历史中留下宝贵财富的老一代科学家、教育家的最好纪念。



2008 年 8 月

第 2 版序

《高聚物的力学性能》第 1 版出版后,在中国科学技术大学高分子科学与工程系使用了多年,学生反映良好,2000 年被评为校优秀教材一等奖,2004 年被国务院学位委员会学科评议组审定推荐为全国研究生教学用书提名,经过认真修订,2005 年被教育部正式遴选为 2004~2005 年度“研究生教学用书”。

除了对第 1 版中的印刷错误进行更正外,第 2 版加进了一些新内容(如高聚物宏观单晶体和单链单晶体没有玻璃化转变;可能的二维橡胶态;高聚物表面的玻璃化温度较本体来得低;高聚物断裂的 Andrews 普适断裂力学理论),也对一些问题有了进一步的认识(如对 WLF 方程的新认识;高聚物力学模型的电学类比),增加了有关内容的实验方法介绍,如蠕变实验,动态力学中的扭摆、扭辫、振簧和黏弹谱仪实验,参考文献也增加了近年来出版的资料.有关“电磁场作用下塑料的全新加工方法——高聚物电磁动态塑化挤出方法”更是我国科学家近年对高聚物加工方法的新贡献.此外,在每一章都补充了思考题等.在一般的“高分子化学”和“高分子物理”本科课程后,本书作为研究生教材使用,教学可控制在 50~60 学时。

在长期高分子物理教学中,我们深深体会到“教学是需要研究的”.近年来我们在《化学通报》和《高分子通报》上发表了近 30 篇教学研究论文,对高分子物理的教学计划、教学主线、教学内容,以及高分子物理实验内容进行了全面研究.我们还编写出版了《高分子物理实验》(中国科学技术大学出版社,2002),以及作为国家级精品课程教材的《高聚物的结构与性能》,教学内容上网在 <http://202.38.70.145/0-03>. 希望这些都能对“高聚物的力学性能”课程的学习有所帮助。

何平笙

2008 年 4 月

于中国科学技术大学

第 1 版序

“高聚物的力学性能”是继“高聚物的结构与性能”课程后为高分子物理专业学生开设的专业课.它着重讲授高聚物材料的黏弹性和高弹性,并以相当篇幅介绍高聚物材料在大形变时的屈服行为、断裂现象以及高聚物熔体的流变力学行为.对高分子化学以及塑料、橡胶和合成纤维类专业学生,本书可作为研究生教材使用.由于在第 1 章中适当介绍了有关的力学基础知识,数学公式均有一定的推导,本书也适合从事高聚物材料合成、加工、使用的有关工程技术人员阅读.

作为材料来使用的高聚物,其力学性能是诸多物理性能中最为重要的.由于大分子特殊的长链结构,高聚物具有其特定的力学状态——高弹态.高弹性是高聚物特有的由熵变引起的弹性,与由能量变化引起的普弹性有本质的区别.此外,有别于金属和无机材料,高聚物的力学性能与温度和作用力时间关系极大,具有明显的黏弹性.温度和时间是研究高聚物材料力学性能时需要特别考虑的两个重要参数.本书第 1 章是专为化学系学生写的有关应力、应变及其相互关系的力学基础知识.从第 2 章开始以 3 章的篇幅着重介绍高聚物力学性能的时间依赖性;第 5、6 章介绍高聚物力学性能的温度依赖性和各种力学转变现象;对高聚物材料特有的高弹性,则辟有专门的章节(第 7 章)详加讨论.考虑到高聚物材料越来越多地作为结构材料应用于机械、建筑乃至高新技术领域中,第 8、9 章对有关高聚物材料使用中的屈服、破坏和断裂现象作了较多介绍.最后一章则是介绍高聚物熔体加工成形过程中的流变力学行为,希望能为把学生对“化学结构与材料性能”关系的认识提高到“凝聚态结构与制品性能”关系的认识提供一个初步的引介.

由于著者水平有限,书中难免存在错误和缺点,敬请读者指正.

在这里我要特别感谢我校力学系杨报昌教授,他在百忙中审阅了全书并提出了许多宝贵意见.同时要感谢高分子物理教研室李春娥老师,是她在计算机上打录了大部分书稿.

何平笙

1996 年 4 月

于中国科学技术大学

目 次

总序	(i)
第 2 版序	(iii)
第 1 版序	(v)
第 1 章 概论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 形变的类型	(2)
1.3 应力分析	(8)
1.4 平面应力状态	(12)
1.5 应变分析	(17)
1.6 广义虎克定律	(20)
1.7 牛顿流动定律	(25)
1.8 高聚物的黏弹性	(26)
思考与阅读	(28)
第 2 章 高聚物力学性能的时间依赖性	(30)
2.1 蠕变及其回复	(30)
2.2 应力松弛	(37)
2.3 动态力学试验	(39)
2.4 典型高聚物黏弹性函数举例	(50)
2.5 恒速应力和恒速应变	(54)
2.6 状态方程	(55)
思考与阅读	(56)
第 3 章 高聚物黏弹性的力学模型	(59)
3.1 概述	(59)

3.2	麦克斯韦串联模型	(60)
3.3	伏杰脱-开尔文并联模型	(66)
3.4	三元件模型——标准线性固体	(71)
3.5	四元件模型	(75)
3.6	力学模型的广义形式	(77)
3.7	松弛时间谱和推迟时间谱	(81)
3.8	高聚物黏弹性力学模型的电学类比	(83)
	思考与阅读	(86)
第 4 章	叠加原理	(88)
4.1	高聚物力学行为的历史效应	(88)
4.2	玻尔兹曼叠加原理	(90)
4.3	各个黏弹性函数的关系	(94)
4.4	静态试验和动态试验的关系	(97)
4.5	幂指数定律	(104)
	思考与阅读	(105)
第 5 章	高聚物力学性能的温度依赖性	(107)
5.1	马丁耐热、维卡耐热和热变形温度	(108)
5.2	形变-温度曲线、模量-温度曲线和动态力学行为的温度依赖性	(110)
5.3	时温相当和转换——时温转换原理	(117)
5.4	组合曲线(主曲线)	(119)
5.5	WLF 方程	(121)
5.6	位叠模型理论	(126)
	思考与阅读	(128)
第 6 章	高聚物的转变	(130)
6.1	玻璃化转变	(131)
6.2	玻璃化转变的理论	(135)
6.3	影响玻璃化温度的结构因素	(141)

6.4	改变玻璃化温度的各种手段	(145)
6.5	高聚物玻璃化转变的几种特殊情况	(152)
6.6	结晶高聚物的熔融转变	(157)
6.7	高聚物的次级转变	(160)
6.8	典型高聚物转变举例	(163)
	思考与阅读	(173)
第 7 章	橡胶高弹性力学	(176)
7.1	高弹性的热力学分析	(177)
7.2	孤立链的构象熵	(181)
7.3	交联结构橡胶的高弹性理论	(186)
7.4	内能对高弹性的贡献	(192)
7.5	交联橡胶应力-应变的实验研究	(195)
7.6	弹性大形变的唯象理论	(201)
7.7	溶胀	(206)
7.8	交联度和模量的绝对值	(210)
	思考与阅读	(214)
第 8 章	高聚物的屈服行为	(216)
8.1	应力-应变曲线和真应力-应变曲线	(216)
8.2	高聚物材料屈服过程特征	(221)
8.3	屈服准则	(225)
8.4	屈服的微观解释	(232)
8.5	应变软化现象	(237)
8.6	塑性不稳定性——成颈	(239)
8.7	高聚物大形变的热效应	(242)
8.8	取向硬化	(244)
	思考与阅读	(245)
第 9 章	高聚物的断裂和强度	(247)
9.1	高聚物材料的脆性断裂和韧性断裂	(248)

9.2	高聚物的理论强度	(253)
9.3	应力集中	(257)
9.4	格里菲思理论	(259)
9.5	断裂的分子动力学理论——茹柯夫理论	(262)
9.6	宏观理论与微观理论的结合	(265)
9.7	玻璃态高聚物的银纹和开裂现象	(266)
9.8	高聚物的冲击强度	(269)
9.9	马克三角形原理	(275)
9.10	复合作用原理和复合材料	(279)
	思考与阅读	(281)
第 10 章 高聚物熔体的流变力学行为		(283)
10.1	高聚物熔体流动的非牛顿性	(284)
10.2	剪切黏度的测定及其影响因素	(288)
10.3	高聚物熔体的拉伸黏度	(297)
10.4	高聚物熔体的弹性	(300)
10.5	加工成形工艺中典型流动分析	(308)
10.6	电磁场作用下塑料的全新加工方法 ——高聚物电磁动态塑化挤出方法	(315)
10.7	高聚物力学性能与制品设计的关系	(317)
	思考与阅读	(322)

第 1 章 概 论

1.1 引 言

作为一种新型的结构材料,高聚物在我国的工农业生产、日常生活乃至高科技领域中得到广泛的应用,主要是基于它们一系列优异的物理性能.在这些性能中,尤以力学性能最为重要.力学性能是决定高聚物材料合理应用的主导因素.高聚物力学性能的最大特点是它的高弹性和黏弹性.

高聚物是由成千上万个分子单体以化学键的方式结合而成的大分子化合物,分子量极大,达 $10^4 \sim 10^7$ 数量级.由于组成高聚物分子主链的 C—C 单键(C—O 单键、Si—O 单键、C—N 单键等)有内旋转自由度,第二个 C—C 键对相邻的第一个 C—C 键来说有反式、左式、右式三个可能的相对稳定的能谷位置,即有三种可能的构象.一个分子量不太高的大分子,例如在链中有 1 000 个 C—C 键,这个分子链就有 $3^{1000} \approx 1.3 \times 10^{477}$ 个可能的链构象.在自由内旋转的理想情况下,细长的分子卷曲成一个乱线团(无规线团),高聚物分子的构象数可以达天文数字之多,它的熵值(构象熵)极大.量变引起了质变,极大的分子量加之 C—C 单键的内旋转,使得高分子链出现了一般小分子化合物所不具有的结构特点,即由于高分子链的构象改变所导致的“柔性”.结构决定性能,新的结构的产生一定伴随出现一些特异的性能,高分子链的柔性在力学性能上的反映,就是高聚物独有的高弹性.橡胶在室温下就呈现高弹性.在室温下是塑料的高聚物,在高于其玻璃化温度 T_g 的温度时也会呈现出高弹性.它和一般材料普弹性的根本区别就在于高聚物的高弹性主要是起因于它们构象熵的改变.在外力作用下,卷曲的高分子链通过 C—C 单键内旋转而改变自己的构象,如果高分子链在外力作用下逐渐被拉直,构象熵减小;去除外力,构象熵重趋极大,高分子链又会卷曲成无规线团.在这过程中,键长和键角的改变,也就是能量的改变,是不重要的,而这种能量的改变正是引起普弹

变相对于它原来尺寸来说很小时,弹性理论中的一些假定和定理还是能近似用来讨论高聚物材料的形变.由于弹性理论定义的应力、应变和弹性系数(模量或柔量、泊松比)等在高聚物材料科学中仍然被沿袭使用,并且弹性理论也是进一步讨论黏弹性理论的基础知识,因此有必要简略介绍一下有关材料弹性理论的一些基本知识,主要是形变的类型、应力、应变及它们之间的关系——虎克定律.同理,也要介绍一下有关液体流动的基本规律——牛顿流动定律等有关知识.

从物理的观点来看,基本的形变是简单剪切和本体压缩(或本体膨胀).简单剪切时,物体只发生形状的改变而体积保持不变,本体压缩(或本体膨胀)则是物体的形状不变,只发生体积的改变.这两种简单的形变类型使我们能较容易地与形变时物体内部的分子运动相联系,但是本体压缩实际上不容易实现和测量,因此常常应用的是简单剪切.需要特别指出的是高聚物分子的各种运动单元对剪切力的作用是很敏感的,因此简单剪切不论从物理观点,还是从应用观点来说都是研究高聚物力学行为的重要形变类型.其他类型的形变,如单向拉伸,单向压缩,弯曲等由于较易实现和测量,在高聚物力学性能的研究中也常常被采用.

1.2.1 简单剪切

如图 1-1(a) 所示的矩形块,在其上下两面(面积为 A) 分别作用有大小相同、方向相反的外力 P ,这个矩形块就会像一叠扑克牌层状摊开那样,发生如图 1-1(b) 那样的形变,这就是简单剪切.显然剪切应力 $\tau = P/A$,剪切应变 γ 定义为矩形块形变倾斜角 θ 的正切值,即 $\gamma = \tan\theta$.

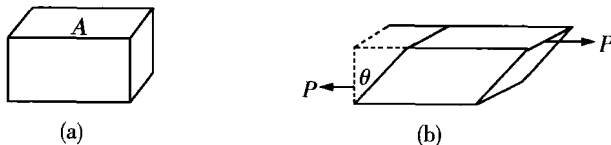


图 1-1 简单剪切

在小形变时,也即 θ 角很小时, θ 与 $\tan\theta$ 的值相差甚微,因此

$$\gamma = \tan\theta \approx \theta \quad (1-1)$$

剪切模量 G 定义为剪切应力对剪切应变之比:

$$G = \frac{P/A}{\tan\theta} = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1-2)$$

如果物体在剪切力作用下全然不改变自己的形状,则 $\theta = \tan\theta \rightarrow 0, G \rightarrow \infty$. 因此,剪切模量是物体刚性的度量, G 越大,材料越刚硬,形状改变就越不容易.

模量的倒数称之为柔量,剪切模量 G 的倒数叫做剪切柔量,记作 J ,即

$$J = \frac{1}{G} = \frac{\gamma}{\tau} \quad (1-3)$$

简单剪切的特点是:(1) 在剪切时只有物体形状发生变化,而体积保持不变。(2) 对分子运动特别敏感。(3) 通过简单剪切实验可以容易地把高聚物宏观力学性能与它们内部分子运动相联系,容易引入一些简化的假定,建立高聚物力学行为的分子理论。(4) 简单剪切的实验能很好地区分固体、液体及介于它们之间的任何中间状态的物体(黏弹体),因此应用甚广。(5) 容易实现. 剪切形变可由多种方式来实现在. 如两对大小相等正交的拉应力或压应力相当于两对剪切应力的作用(图 1-2(a));空心圆筒的扭转也产生剪切形变(图 1-2(b));如果是较薄的层状材料,可以做开缝剪切试验,试样拉伸时截面 $x-x$ 受到剪切力的作用(图 1-2(c)).

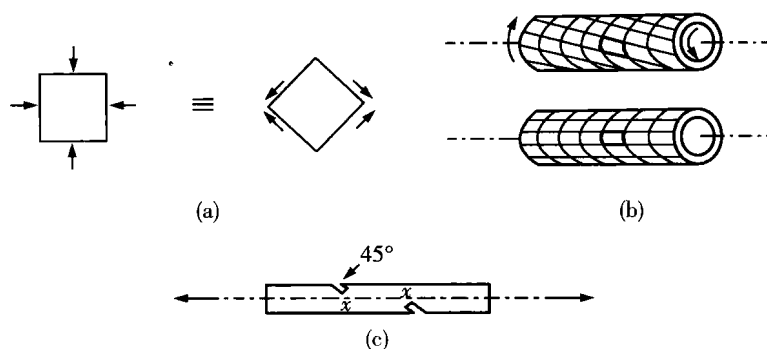


图 1-2 简单剪切的三种形式

1.2.2 本体压缩

如图 1-3 所示的单位立方块,各面都受同样大小的正向压应力作用(譬如把立方块浸入水中,只要这立方块的体积足够小,它的六个面都受到同样大小的静水压力),则压缩应力各处大小均为 P ,本体压缩应变是体积的相对缩小,则本体模量 K 定义为

$$K = \frac{P}{-\Delta V/V} = -\frac{PV}{\Delta V} \quad (1-4)$$

K 是物体可压缩性的度量,即刚度. K 越大,物体越不易被压缩. 本体模量 K 的倒数叫本体柔量或可压缩度 B , $B = 1/K$.

本体压缩的特点是:(1) 只有体积发生变化,而物体形状保持不变。(2) 在各向

等压应力下,无论固体、液体或黏弹体,它们的力学行为都差异甚小,即用本体压缩实验很难分辨物体的力学状态。(3) 加上各面都要受同样大小的正向压应力作用并不容易,本体压缩的实验不好做,因此尽管本体压缩是一种基本形变类型,但在高聚物力学性能的研究中,只在橡胶溶胀、测定交联度等少数几个实验中有所应用,其他工作还很少见有报道。

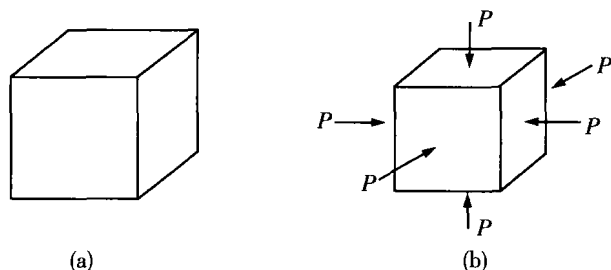


图 1-3 单位立方体的本体压缩

1.2.3 单向拉伸

图 1-4 所示的长方棒,在它的两个端头 A 上受到两个大小相等方向相反的正向拉力 P ,则拉伸应力为 $\sigma = P/A$. 如果力 P 把棒从原长 l_0 拉长到了 l ,则拉伸应变

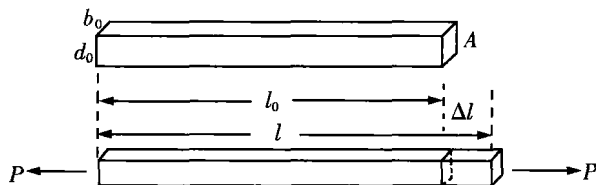


图 1-4 单向拉伸

$$\epsilon_1 = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

拉伸应力与拉伸应变之比就是杨氏模量 E , 即

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_1} \quad (1-5)$$

单向拉伸时,不仅在拉伸方向有外形尺寸的变化,并且在垂直于拉力 P 的方向上也伴有尺寸的变化,棒被拉长了,横向一定会发生收缩. 如果横向尺寸分别由 b_0 、 d_0 缩成了 b 、 d ,则横向应变为