

..... 研究生规划教材

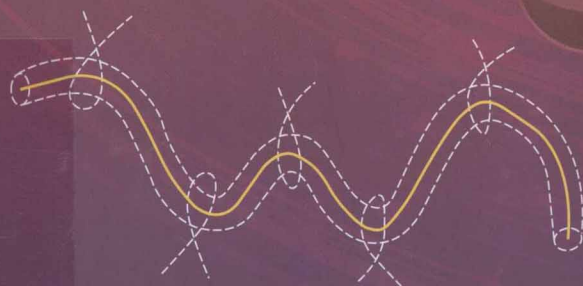
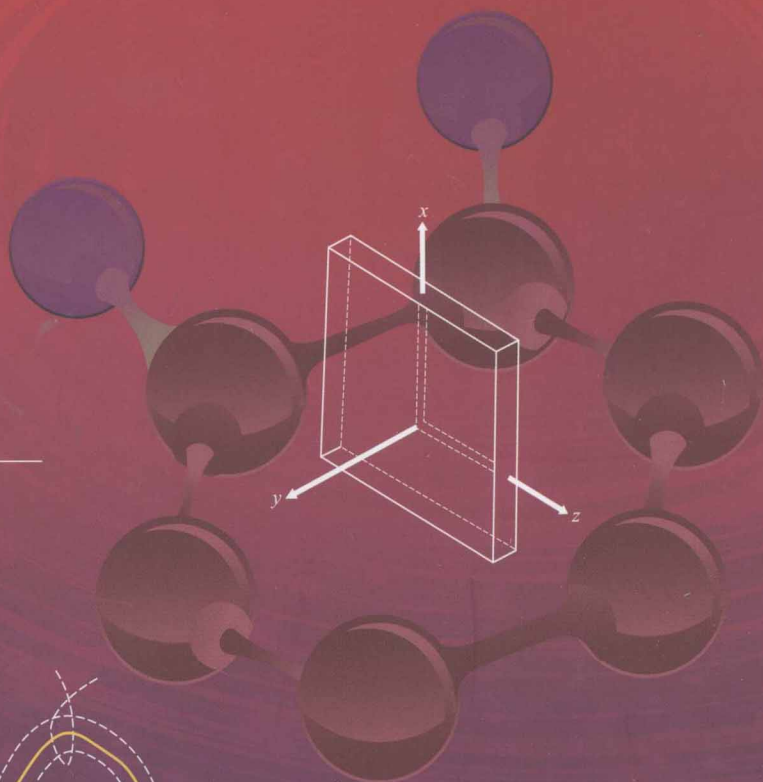
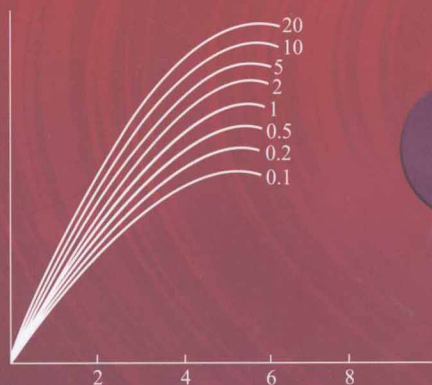
Polymer structure and performance

高聚物的结构与性能

第二版

second edition

陈平 唐传林 廖明义 编著



化学工业出版社

研究生规划教材

高聚物的结构与性能

第二版

陈平 唐传林 廖明义 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为《高聚物的结构与性能》的第二版。全书共分八章,第1章介绍弹性固体高聚物的力学行为;第2章介绍高聚物在橡胶态的力学行为;第3章和第4章分别介绍高聚物的黏弹性和黏弹性的分子理论;第5章介绍高聚物的结构转变与分子运动;第6章介绍高聚物的屈服与断裂;第7章介绍高聚物的各向异性;第8章介绍高聚物的电学性能。

本书可作为高分子化学、高分子物理、高分子材料及相关专业的研究生教材,也可供从事高分子及相关领域科学研究、工程设计和应用开发等方面的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高聚物的结构与性能/陈平,唐传林,廖明义编著. —2
版. —北京:化学工业出版社,2012.8
研究生规划教材
ISBN 978-7-122-14233-7

I. 高… II. ①陈…②唐…③廖… III. ①高聚物结构-
研究生-教材②高聚物-性能-研究生-教材 IV. O631.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第090100号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:刘莉珏

责任校对:洪雅姝

装帧设计:尹琳琳

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 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张12¼ 字数310千字 2013年1月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 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:36.00元

版权所有 违者必究

前 言

以高聚物本身作为高分子材料广泛地应用在许多工业领域中，特别是刚刚适航的具有空中梦幻之家称号的波音 787 问世以来，以高聚物为基体的先进聚合物基复合材料用量首次超过了一半以上。可见其发展迅猛，应用领域广泛。已成为各工业领域中不可缺少的基础材料。

自 2005 年《高聚物的结构与性能》一书第一版问世至今，它作为高分子化学、高分子物理和高分子材料工程专业研究生的规划教材受到了同学们的欢迎，编者在这里对广大读者的厚爱表示真诚的感谢。但是，也时常听到该书的理论性比较强，在学习过程中比较吃力这样的反映。为了弥补这方面的不足，我们在第二版中，对相关的基础理论知识进行比较详细的理论推导和过程演算。对相关理论在实际中的应用进行了更加深入的讨论。同时，对第一版中出现的错误和误排等也进行了仔细的校正。

全书由陈平教授统稿，由陈平教授、唐传林教授编写。在编写过程中，廖明义教授对第 2 章相关内容进行了有益的补充与修正。希望通过此次修订能够给广大读者提供一本知识全面、内容丰富、深入浅出、图文并茂的参考书，能够使广大研究生学习起来更加轻松，这就是编者最大的心愿。

在这里首先感谢我的学生王乾博士、熊需海博士、张相一博士等在排版与图片制作等方面的辛勤劳动。特别感谢大连理工大学研究生院研究生教材出版基金的大力支持；感谢化学工业出版社及杨菁编辑玉成此事。

由于作者水平有限，书中疏漏和不足之处在所难免，热诚欢迎广大读者批评指正。

编者

2012 年 4 月

目 录

第 1 章 高聚物的应力与应变	1
1.1 弹性固体和高聚物的力学行为	1
1.2 应力状态	2
1.3 应变状态	8
1.4 应力与应变的关系	16
第 2 章 高聚物在橡胶态的力学行为	22
2.1 大应变的弹性理论	22
2.2 应变储能函数分析	24
2.3 唯象理论	26
2.4 橡胶弹性的热力学理论	34
2.5 橡胶弹性的分子统计理论	40
2.6 影响橡胶弹性的因素	55
第 3 章 高聚物的黏弹性	58
3.1 概述	58
3.2 线性黏弹行为	59
3.3 Boltzmann 叠加原理	63
3.4 线性黏弹性的力学模型	71
3.5 高聚物的黏弹性实验	88
3.6 化学应力松弛	97
第 4 章 高聚物黏弹性的分子理论	104
4.1 线形高聚物黏弹性的分子理论 (RBZ 理论)	104
4.2 理论向本体聚合物的推广	111
4.3 FWL 理论	112
4.4 蛇链理论	117
第 5 章 高聚物的结构转变与分子运动	120
5.1 概述	120
5.2 玻璃化转变	122
5.3 玻璃态中的次级松弛	129
5.4 位置模型理论与松弛活化能	131
5.5 结晶高聚物的转变与松弛	134
第 6 章 高聚物的屈服与断裂	136
6.1 高聚物的应力-应变试验	136
6.2 固体高聚物的屈服行为	139
6.3 脆性断裂与韧性断裂	148
第 7 章 高聚物的各向异性	150
7.1 概述	150

7.2 高聚物的力学各向异性	152
7.3 高聚物的光学各向异性	160
第8章 高聚物的电学性能	166
8.1 恒定电场下高聚物极化	166
8.2 交变电场下的极化和介电损耗	168
8.3 高聚物的电老化	178
8.4 高聚物的电击穿	187
参考文献	189

第 1 章 高聚物的应力与应变

任何高聚物材料在应用中都要受力的作用，因此研究高聚物的力学性能有重要的意义。

高聚物可以是坚硬的塑料，也可以是富有弹性的橡胶，或是高强度的薄膜和纤维，这皆是由于不同高聚物具有不同的力学性能所决定的。

高聚物的力学性能强烈地依赖于温度和力的作用时间，这与高聚物的分子结构和聚集态的结构有密切的关系，研究高聚物的力学性能还有助于深入了解高聚物的微观结构和大分子运动的特征，从而有助于研究高聚物的结构与性能的关系。

1.1 弹性固体和高聚物的力学行为

完全刚性的材料是不存在的，任何固体在外力作用下总是要变形的，即总是表现有一定的弹性，故称为弹性固体，弹性力学就是要研究固体形状的变化和引起这种变化的力之间的关系，其中最简单的本构方程（constitutive equation）就是胡克定律（适于小变形）。

$$\sigma = Ee \quad (1-1)$$

式(1-1) 是理想弹性体单轴形变时应力 σ 与应变 e 的关系， E 为弹性模量。

1.1.1 弹性力学中的基本假定

① 假定物体是连续的。物体内部由连续介质组成，其中无空隙，这样物体中的应力、形变和位移等量是连续的，可用坐标的连续函数来表示。

② 假定物体是均匀的。各部分弹性相同，如不同材料颗粒很小，且分布均匀，也认为是均匀的。

③ 假定物体是各向同性的。金属、陶瓷等其中各向异性的晶体很微小，且无规分布，故在足够大的范围内是各向同性的。

④ 假定物体是完全弹性的。服从胡克定律，弹性模量与应力、应变的大小无关。

符合以上四条的称理想弹性体。

⑤ 假定物体的变形是很小的。在研究物体受力后的平衡状态时可不考虑物体尺寸的改变，即用变形以前的尺寸代替变形后的尺寸，而不致引起显著的误差。在考察物体形变及位移时，应变和转角的二次幂或乘积可忽略不计，从而使弹性力学中的代数方程和微分方程可简化为线性方程。

⑥ 物体内无初应力。认为物体是处于自然状态，一般用退火方法消除内应力。

1.1.2 高聚物的力学行为

高聚物力学性能的特点是除了在 T_g 以下的普弹性以外，还有 T_g 以上的高弹性，以及在转变区所表现的明显的黏弹性。

普弹变形是有内能改变（键角、键长）引起的；而高弹性则是由于大分子链构象熵的改变引起的，其中内能的改变并不重要。

① 高聚物的高弹变形是由于大分子链中链段的运动引起的，链段运动须克服内摩擦力（黏性），故与时间、温度有关。

② 高聚物本身应是非线性黏弹性的，只是在很小的应变范围内，才可看成是线性弹性的，其最简单的本构方程应包括时间或频率，如

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1-2)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (1-3)$$

③ 高弹变形不总是很小的，当研究大变形时则需用由广义应力和广义应变关系的大变形弹性理论。

1.2 应力状态

1.2.1 定义

(1) 外力 对物体所施加的，使物体发生变形的力。又分为体力和面力。

a. 体力：分布在物体体积内的力，如重力、惯性力。

b. 面力：分布在物体表面的力，如流体压力。

(2) 内力 物体受外力变形时，其中各部分相对位置改变而引起的相互作用力。内力的表面密度的极限，称为某点的应力，即为单位面积上的力。

与物体的形变及材料强度直接有关的是应力在其作用截面的法向和切向分量。

物体各点的应力一般来说是不同的。

物体同一点 P 在不同截面上的应力也是不同的。

1.2.2 物体任一点的应力状态

在某点从物体中取出一微小的平行六面体，其棱边平行于坐标轴，将各面上的应力分解为一个正应力和两个剪应力，即 σ_{xx} , τ_{xy} , τ_{xz} ; σ_{yy} , τ_{yz} , τ_{yx} 和 σ_{zz} , τ_{zy} , τ_{zx} (见图 1-1, 注意图中所有力的方向均为正)。

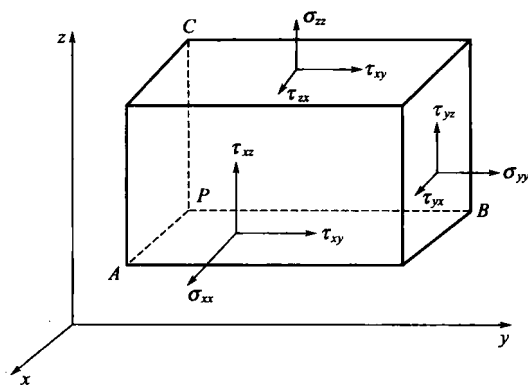


图 1-1 物体任一点应力状态示意

因在无外力作用时，该点处于平衡状态，且无转动，于是

$$\frac{2\tau_{yz} \Delta z \Delta x \Delta y}{2} - \frac{2\tau_{zy} \Delta y \Delta x \Delta z}{2} = 0$$

得

$$\tau_{yz} = \tau_{zy}$$

同样得

$$\tau_{zx} = \tau_{xz}; \quad \tau_{xy} = \tau_{yx}$$

这样 P 点的应力可用 σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , τ_{xy} , τ_{yz} 和 τ_{zx} 六个分量来描述，以张量表示则为

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{12} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{13} & \tau_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1-4)$$

张量应力分量虽然随坐标而变，但其特征值不变，该特征值即为式(1-4) 主应力，与坐标无关。

已知某点的上述六个应力分量，就可以求得经过该点的任意截面上的正应力和剪应力，故以上六个分量可以确定该点的应力状态。

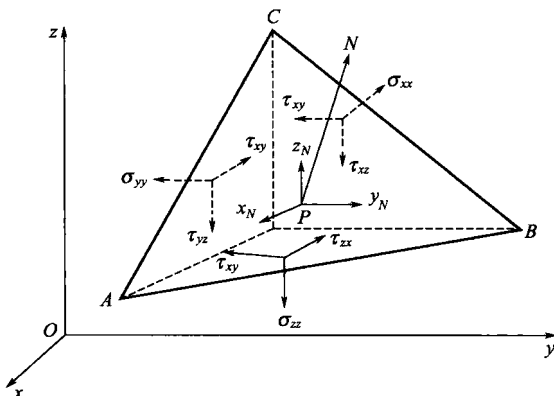


图 1-2 截面应力示意图

(第一个下标为应力的作用面，第二个下标为应力的作用方向)

如图 1-2 所示， N 为经过 P 点任一斜面 $\triangle ABC$ 的外法线，其方向余弦为 l, m, n ，相应的三角形的面积为 ΔS ， $l\Delta S$ ， $m\Delta S$ 和 $n\Delta S$ ，体积为 ΔV 。

令在 $\triangle ABC$ 上的应力为 S_N ，其分量为 X_N, Y_N 和 Z_N ，按平衡条件 $\sum F_x = 0$ ，得

$$X_N \Delta S - \sigma_{xx} l \Delta S - \tau_{yx} m \Delta S - \tau_{zx} n \Delta S + X \Delta V = 0$$

X 为体力分量，除以 ΔS ，因 ΔV 比 ΔS 为更高阶微量， $\Delta V / \Delta S \rightarrow 0$ ，故得

$$X_N = l\sigma_{xx} + m\tau_{yx} + n\tau_{zx}$$

相应地有

$$Y_N = l\tau_{xy} + m\sigma_{yy} + n\tau_{zy} \quad (1-5)$$

$$Z_N = l\tau_{xz} + m\tau_{yz} + n\sigma_{zz}$$

再求 $\triangle ABC$ 面上的正应力 σ_N 和剪应力 τ_N

将式(1-5) 代入 $\sigma_N = lX_N + mY_N + nZ_N$ (1-6)

$$= l^2 \sigma_{xx} + m^2 \sigma_{yy} + n^2 \sigma_{zz} + 2mn\tau_{yz} + 2nl\tau_{zx} + 2lm\tau_{xy}$$

因 $S_N^2 = \sigma_N^2 + \tau_N^2 = X_N^2 + Y_N^2 + Z_N^2$ ，故

$$\tau_N^2 = X_N^2 + Y_N^2 + Z_N^2 - \sigma_N^2 \quad (1-7)$$

1.2.3 主应力与应力主向

经过 P 点的某一斜面上的剪应力为 0，则此斜面上的正应力称为 P 点的一个主应力（又称全应力），此斜面称应力主面，其法线方向为 P 点的一个应力主向。参考图 1-2，主应力 σ 在坐标轴上的投影为

$X_N = l\sigma$ ， $Y_N = m\sigma$ ， $Z_N = n\sigma$ ，代入式(1-5)，得

$$(\sigma_{xx} - \sigma)l + \tau_{yx}m + \tau_{zx}n = 0$$

$$\tau_{xy}l + (\sigma_{yy} - \sigma)m + \tau_{zy}n = 0 \quad (1-8)$$

$$\tau_{xz}l + \tau_{yz}m + (\sigma_{zz} - \sigma)n = 0$$

因 $l^2 + m^2 + n^2 = 1$, 故 l, m, n 不能全为 0, 于是式(1-8) 的系数行列式为 0

$$\begin{vmatrix} \sigma_{xx} - \sigma & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} - \sigma & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} - \sigma \end{vmatrix} = 0 \quad (1-9)$$

展开得

$$\sigma^3 - I_1 \sigma^2 + I_2 \sigma - I_3 = 0 \quad (1-10)$$

式中

$$I_1 = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$$

$$I_2 = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \sigma_{zz} & \tau_{zx} \\ \tau_{zx} & \sigma_{xx} \end{vmatrix}$$

$$I_3 = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{vmatrix}$$

式(1-10) 的解 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 就是所求的三个主应力。

$$(\sigma - \sigma_1)(\sigma - \sigma_2)(\sigma - \sigma_3) = 0$$

即

$$\sigma^3 - (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)\sigma^2 + (\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1)\sigma - \sigma_1\sigma_2\sigma_3 = 0 \quad (1-11)$$

式(1-11) 与式(1-10) 相比得

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$$

$$I_2 = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1 \quad (1-12)$$

$$= \sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{yy}\sigma_{zz} + \sigma_{zz}\sigma_{xx} - \tau_{xy}^2 - \tau_{yz}^2 - \tau_{zx}^2$$

$$I_3 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3$$

$$= \sigma_{xx}\sigma_{yy}\sigma_{zz} - \sigma_{xx}\tau_{yz}^2 - \sigma_{yy}\tau_{zx}^2 - \sigma_{zz}\tau_{xy}^2 + 2\tau_{xy}\tau_{yz}\tau_{zx}$$

在一定压力状态下, 物体任一点的主应力一定, 它是不随坐标系的改变而变化的(应力分量是随坐标系而改变的)。

因此式(1-12) 中 I_1, I_2, I_3 三个量也是不随坐标系变化的, 称为应力状态的不变量。

由其中 I_1 式看出, 物体任一点, 它的任意三个互相垂直面上的正应力之和是常数, 且等于该点的三个主应力之和。

根据式(1-8) 及 $l^2 + m^2 + n^2 = 1$ 的关系可分别求出三个主应力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ 各自的方向余弦 $(l_1, m_1, n_1); (l_2, m_2, n_2); (l_3, m_3, n_3)$ 。因为 $l_1 l_2 + m_1 m_2 + n_1 n_2 = 0$, 说明 σ_1 与 σ_2 互相垂直, 同样也可证得 σ_1, σ_2 和 σ_3 三者是互相垂直的。

这就看出, 如将原来的 x, y, z 坐标系经适当的旋转变换后, 与三个主应力的方向一致, 于是所有的剪应力为 0。这就是使式(1-4) 所表示的应力张量的特征多项式为 0, 使得式(1-9), 三个特征值便是三个主应力。

1.2.4 最大与最小应力

已知某点的应力状态, 即六个应力分量, 便可求出通过该点任一斜面上的正应力和剪应力, 其中也包括三个应力主面上的主应力。现求其中最大和最小的正应力和剪应力。

为简便起见, 将三个坐标轴与三个主应力重合, 则

$$\tau_{xy} = \tau_{yz} = \tau_{zx} = 0, \sigma_{xx} = \sigma_1, \sigma_{yy} = \sigma_2, \sigma_{zz} = \sigma_3$$

(1) 先求最大与最小正应力 由式(1-6) 任一斜面上的正应力是

$$\sigma_N = l^2 \sigma_1 + m^2 \sigma_2 + n^2 \sigma_3 \quad (1-13)$$

l, m, n 为斜面外法线 N 对应力主向的方向余弦, 用 $l^2 + m^2 + n^2 = 1$ 消去上式的 l , 得

$$\sigma_N = (l - m^2 - n^2) \sigma_1 + m^2 \sigma_2 + n^2 \sigma_3$$

求 σ_N 的极值, 令 $d\sigma_N/dm = 0, d\sigma_N/dn = 0$, 得 $m = n = 0, l = \pm 1$, 代入式(1-13) 得 $\sigma_N = \sigma_1$ 。

再用 $l^2 + m^2 + n^2 = 1$ 的关系, 消去式(1-13) 中的 m 和 n , 又可得到 σ_N 的另外两个极值 σ_2, σ_3 。

因此 σ_N 的三个极值不外乎 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, 其中最大为最大正应力, 最小的为最小正应力。

(2) 再求最大与最小剪应力 按式(1-5), 斜面上全应力在坐标轴上的投影

$$X_N = l\sigma_1, Y_N = m\sigma_2, Z_N = n\sigma_3 \quad (1-14)$$

将式(1-13), 式(1-14) 代入式(1-7) 得

$$\tau_N^2 = l^2 \sigma_1^2 + m^2 \sigma_2^2 + n^2 \sigma_3^2 - (l^2 \sigma_1 + m^2 \sigma_2 + n^2 \sigma_3)^2$$

由 $l^2 + m^2 + n^2 = 1$, 消去 l^2 , 再求 τ_N^2 的极值, 令 $d(\tau_N^2)/dm = 0, d(\tau_N^2)/dn = 0$, 化简得

$$\begin{aligned} m \left[(\sigma_2 - \sigma_1)m^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)n^2 - \frac{1}{2(\sigma_2 - \sigma_1)} \right] &= 0 \\ n \left[(\sigma_2 - \sigma_1)m^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)n^2 - \frac{1}{2(\sigma_3 - \sigma_1)} \right] &= 0 \end{aligned} \quad (1-15)$$

求解 ① $m = 0, n = 0$, 求得 $l = \pm 1, \tau_N = 0$

② $m = 0, n = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ 求得 $l = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \tau_N^2 = \left[\frac{\sigma_3 - \sigma_1}{2} \right]^2$

或 $n = 0, m = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ 求得 $l = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \tau_N^2 = \left[\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{2} \right]^2$

再由 $l^2 + m^2 + n^2 = 1$, 消去 m^2 和 n^2 , 共得 τ_N^2 极值的六组解, 见表 1-1。

表 1-1 剪应力的极值

l	± 1	0	0	0	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$
m	0	± 1	0	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$
n	0	0	± 1	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$	0
τ_N^2	0	0	0	$[(\sigma_2 - \sigma_3)/2]^2$	$[(\sigma_3 - \sigma_1)/2]^2$	$[(\sigma_1 - \sigma_2)/2]^2$

表中前三组解对应于应力主面, τ_N 均为 0; 后三组解对应于经过应力主轴之一而平分, 其余两应力主轴的夹角的三个平面和与其相垂直的另外三个平面, 所对应的剪应力包含了最大与最小剪应力。

显然, 最大剪应力在数值上等于最大主应力与最小主应力之差的一半, 作用在通过中间主应力并且平分最大主应力与最小主应力夹角的平面上。如图 1-3 所示。

下面具体分析单轴拉伸和双轴拉伸时的应力分布情况。

单轴拉伸时, $\sigma_1 = \sigma_0, \sigma_2 = \sigma_3 = 0$ 。如有一根高分子材料棒当处于轴向拉伸和压缩时, 内部所产生的应力随所取的方向而不同。

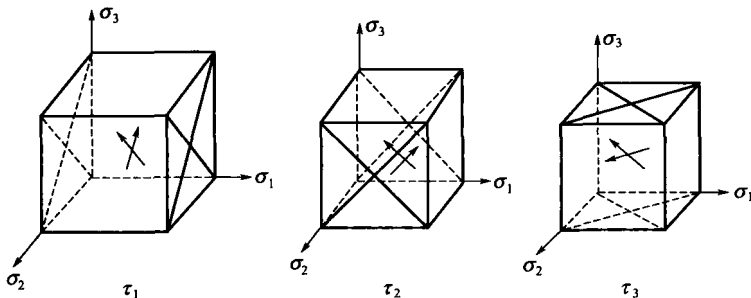


图 1-3 三轴应力作用下最大剪切应力的方向

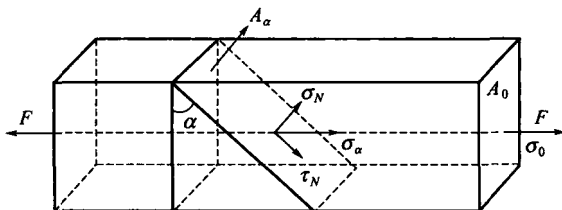


图 1-4 单轴拉伸时斜断面上的应力分布

设有一根轴拉伸的力 F 作用于图 1-4 所示的试样上，其正断面的面积为 A_0 ，正断面上的法向应力为 σ_0 。斜断面的面积为 A_α ，其上的应力为 σ_α 。于是

$$F = \sigma_0 A_0 = \sigma_\alpha A_\alpha$$

$$A_0 = A_\alpha \cos \alpha$$

所以

$$\sigma_\alpha = \sigma_0 \cos \alpha$$

于是

$$\sigma_N = \sigma_\alpha \cos \alpha = \sigma_0 \cos^2 \alpha$$

$$\tau_N = \sigma_\alpha \sin \alpha = \sigma_0 \sin \alpha \cos \alpha = \frac{\sigma_0}{2} \sin 2\alpha$$

式中， α 为正断面与斜断面的夹角，当 $\alpha = 0$ 时， $\sigma_N = \sigma_0$ ； $\tau_N = 0$ ，即法向应力 σ_N 在正断面上表现最大，在正断面上无剪切应力。当 $\alpha = \pi/4$ 时 $\sigma_N = \sigma_0/2$ ； $\tau = \frac{\sigma_0}{2}$ 。

于是，最大正应力为 $\sigma_N = \sigma_0$ ；最大剪应力为 $\tau_N = \frac{\sigma_0}{2}$ ；可见， $\sigma_N(\max) > \tau_N(\max)$ 。

但是，任何高聚物都具有不同的抗垂直断裂和剪切断裂的能力。对聚乙烯、聚丙烯和聚碳酸酯等塑性材料（经过相当的形变后才发生断裂的材料），拉伸时 τ_N 较易达到材料本身的最大抗剪应力，即比法向应力 σ_N 达到材料本身的最大抗拉应力的时间要快得多，所以往往首先发生剪切滑移形变（称屈服现象），或在材料内部酝酿着剪切形变的“迹象”，通常出现与试样轴成约 45° 的“剪切带”，如图 1-5 所示。剪切带常以交叉形式出现，乃是由于在 $(\beta = \alpha + \frac{\pi}{2})$ 的斜面上，也有同样的剪切应力存在所致。

几种常见的高聚物的剪切线带如图 1-6 所示。

双轴拉伸时的应力分布如图 1-7 所示。

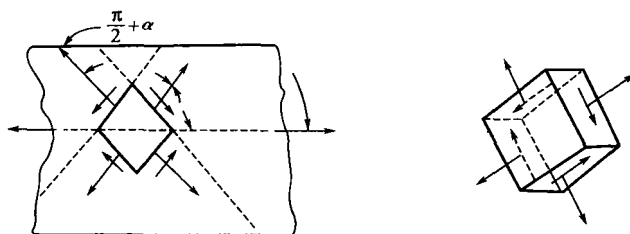


图 1-5 高聚物材料在拉伸过程中引起交叉剪切带的示意图

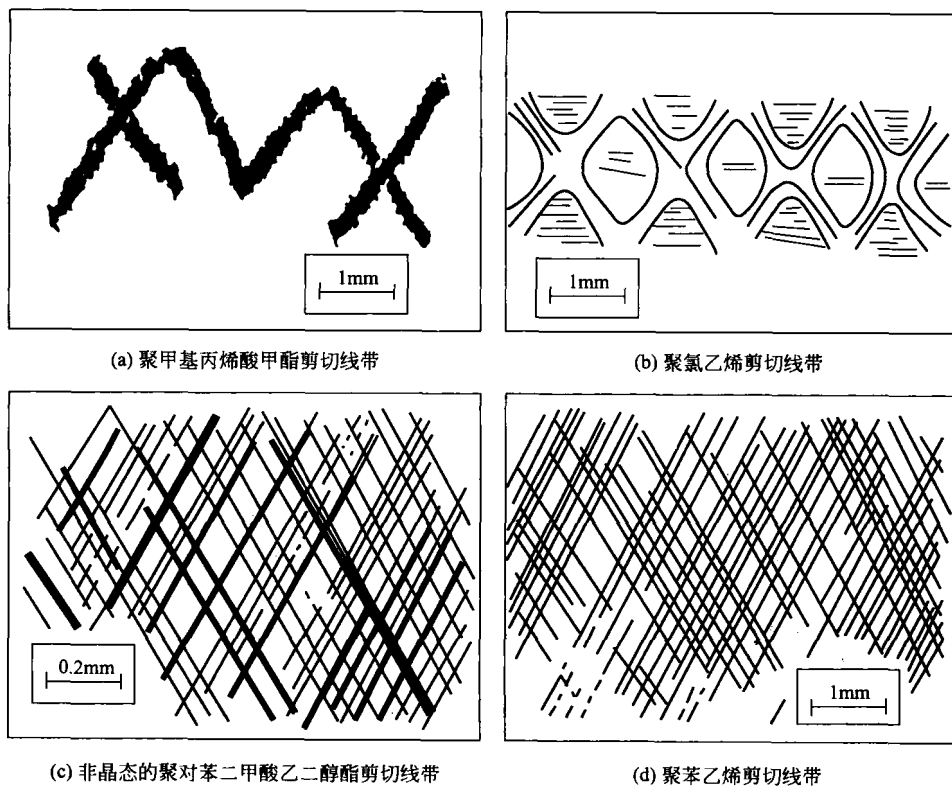


图 1-6 常用高聚物的剪切线带

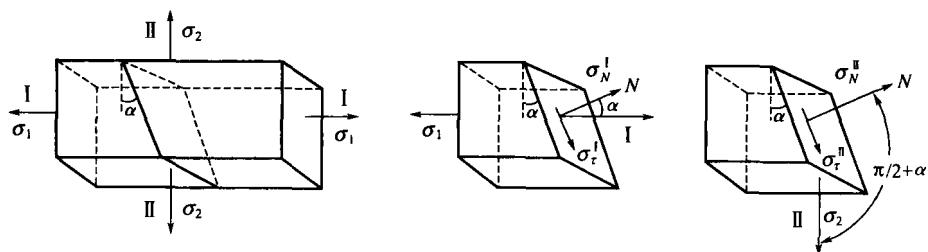


图 1-7 双轴拉伸时的应力分布图

设 σ_1 , σ_2 分别为两互相垂直方向的拉应力, 且 $\sigma_1 > \sigma_2$, 先研究图中所示出断面的应力情况。由 σ_1 产生的应力为

$$\sigma'_N = \sigma_1 \cos^2 \alpha$$

$$\tau_N^2 = \frac{\sigma_1}{2} \sin \alpha$$

由 σ_2 产生的应力为

$$\sigma_N^{\parallel} = \sigma_2 \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} + \alpha \right) = \sigma_2 \sin^2 \alpha$$

$$\tau_N^{\parallel} = \frac{\sigma_2}{2} \sin 2 \left(\frac{\pi}{2} + \alpha \right) = -\frac{\sigma_2}{2} \sin 2\alpha$$

于是该断面总的应力为

$$\sigma_N = \sigma_N^{\perp} + \sigma_N^{\parallel} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \cos 2\alpha$$

$$\tau_N = \tau_N^{\perp} + \tau_N^{\parallel} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \sin 2\alpha$$

同理对于未出示的另一对应得断面，其应力分布将前式中的 α 改为 $\beta = \frac{\pi}{2} + \alpha$ 便得

$$\sigma'_N = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} - \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \cos 2\alpha$$

$$\tau'_N = -\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \sin 2\alpha$$

当 $\alpha = 45^\circ$ 时剪应力为最大值分别为 $\tau_N = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$ 和 $\tau'_N = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2}$ ，这一结果与表 1-1 所列的结果是一致的。

当 $\sigma_1 = \sigma_3$ 时， $\tau_N = 0$ ，即在双轴拉伸的应力相同时，制品平面内无剪切应力，大分子链单向取向很少，只引起平面取向。一般在吹塑加工过程中 α_1 与 α_2 相差不大，所以 τ_N 不大，因此吹塑成型薄膜的取向程度一般不如压延薄膜的单向取向程度。

1.3 应变状态

本节研究的是小应变弹性理论中的应变状态，其中转角和应变的二次幂或者乘积均可略去。

1.3.1 基本概念

形变：形状的改变。物体的形状总可用各部分的长度和角度来表示，形变即长度和角度的改变，物体中各点的形变状态是不同的。

P 点的形变状态参考图 1-2。形变后 PA 、 PB 、 PC 的长度和它们原来所夹的直角一般都将有所改变。

e_{xx} ， e_{yy} ， e_{zz} 为正应变，伸长为正，收缩为负。

e_{xy} ， e_{yz} ， e_{zx} 为剪切应变，如 e_{xy} 表示 PA 与 PB 两线段间直角的变化，直角变小为正，增大为负。

如已知一点的以上六个形变分量，就可求得经过该点任一微小线段的正应变，也可求得经过该点的任意两个线段之间角度的改变，于是就可以完全确定该点的形变状态。

$$\text{如用应变张量表示为} \quad \epsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix}$$

其中, $\epsilon_{12} = \epsilon_{21}$ 等。

如张量分量改为工程分量, 则为

$$\epsilon_{ij} = \begin{vmatrix} e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & e_{zz} \end{vmatrix}$$

其中, $e_{xy} = e_{yx}$ 等。

位移: 位置的移动。描述位移有两种方式, 位移示意如图 1-8 所示。

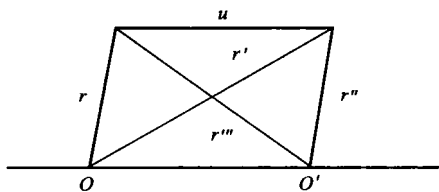


图 1-8 位移示意

① 采用未变形物体中的坐标。位移 u 取未变形坐标的函数 $r' = r + u = r + u(r)$, 此法称 Lagranian 法。

② 采用变形后的坐标, 它是随形变而变换的, 位移 u 取变形后坐标的函数 $r''' = r'' - u = r'' - u(r'')$, 此法称 Eulerian 法。

一般按第一种方式表示, 如要考虑发生变形后的平衡条件, 则以第二种方式较合理, 对于微小变形, 二者无区别。

1.3.2 应变分量

定义应变时, 不考虑整个物体的位移或转动, 只考虑形变物体中一点相对于邻近点的位移。

如图 1-9 所示, 由 P_1 移到 P'_1 , 其位移分量为 u , v 和 w ; P_2 为 P_1 的邻近点, 由 P_2 移到 P'_2 , 其位移分量为 $u+du$, $v+dv$ 和 $w+dw$, 故两邻近点的相对位移为 du , dv 和 dw 。

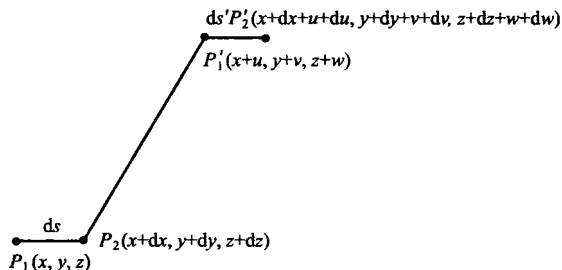


图 1-9 物体位移示意

如 dx , dy , dz 是无限小量, 则有

$$\begin{aligned} du &= \frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial u}{\partial y}dy + \frac{\partial u}{\partial z}dz \\ dv &= \frac{\partial v}{\partial x}dx + \frac{\partial v}{\partial y}dy + \frac{\partial v}{\partial z}dz \end{aligned} \quad (1-16)$$

$$dw = \frac{\partial w}{\partial x} dx + \frac{\partial w}{\partial y} dy + \frac{\partial w}{\partial z} dz$$

可看出相对位移决定于 $\frac{\partial u}{\partial x}$, $\frac{\partial u}{\partial y}$, $\frac{\partial u}{\partial z}$, ... 九个成分, 由上式得

$$\begin{bmatrix} du \\ dv \\ dw \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{bmatrix}$$

位移矩阵 变形矩阵 原始矩阵

现将变形矩阵改写如下:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix} \text{I} + \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) & 0 \end{bmatrix} \text{II} \\ + \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right) & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) & 0 \end{bmatrix} \text{III}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = e_{xx} = \epsilon_{11}$$

矩阵 I 各元素代表线度变形

$$\frac{\partial v}{\partial y} = e_{yy} = \epsilon_{22}$$

(1-17)

$$\frac{\partial w}{\partial z} = e_{zz} = \epsilon_{33}$$

矩阵 II 各元素为剪切形变在 xy , yz 和 zx 三个平面上的分量。

现先研究 xy 平面内的剪切形变分量。

MN 与 MP 分别与 x 轴, y 轴平行, 其长度分别为 dx 和 dy , 变形后 MN 移至 M_1N_1 , MP 移至 M_1P_1 , 两线段间直角的改变为 $(\alpha_{yr} + \alpha_{xy})$ 。求这些角时略去在 z 轴方向的位移对它们的影响。

$$\alpha_{yr} = \tan \alpha_{yr} = \frac{N_1 N_2}{M_1 N_2} = \frac{\frac{\partial v}{\partial x} dx}{dx + \frac{\partial u}{\partial x} dx} = \frac{\frac{\partial v}{\partial x}}{1 + \frac{\partial u}{\partial x}} = \frac{\partial v}{\partial x}$$

同样可求得

$$\alpha_{xy} = \tan \alpha_{xy} = \frac{P_1 P_2}{M_1 P_2} = \frac{\partial u}{\partial y}$$

$$\text{变形后原直角减小的角度} = \alpha_{xy} + \alpha_{yr} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = e_{xy}$$

$$\epsilon_{12} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad e_{xy} = 2\epsilon_{12}$$

同理 $\epsilon_{23} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)$ 故 $e_{yz} = 2\epsilon_{23}$ (1-18)

$$\epsilon_{31} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad e_{zx} = 2\epsilon_{31}$$

矩阵Ⅲ中的元素与变形无关，而是对应于物体的转动，其中

$$\begin{aligned} w_{xy} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad w_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ w_{zx} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \right), \quad w_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z} \right) \\ w_{yz} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y} \right), \quad w_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (1-19)$$

例如 $\omega_{xy} = (\alpha_{xy} - \alpha_{yx})/2$ ，见图 1-10，即为对角线的旋转角（由 MQ 到 M_1Q_1 ），如 $\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x}$ ，即 $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ，则无旋转。

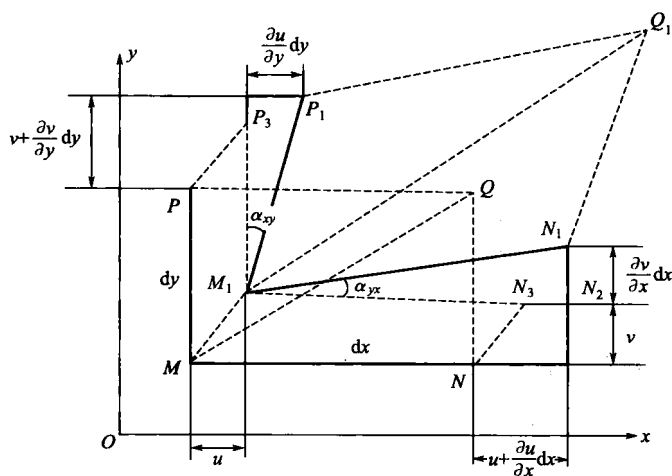


图 1-10 高聚物剪切变形示意

再研究一刚体的转动，其中两点向量为 $dX = (dx, dy, dz)$ ，应变后为 $dX + dU$ ，（见图 1-11）， $dU = (du, dv, dw)$ ，如 $|dX|$ 保持不变，即两点间无相对位移，只是旋转，则 $dXdU = 0$ ，于是

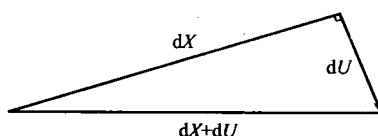


图 1-11 向量应变

$$\begin{aligned} &\frac{\partial u}{\partial x}(dx^2) + \frac{\partial v}{\partial y}(dy^2) + \frac{\partial w}{\partial z}(dz^2) + \frac{\partial u}{\partial y}dxdy + \frac{\partial v}{\partial x}dydx + \frac{\partial u}{\partial z}dxdz + \\ &\frac{\partial w}{\partial x}dzdx + \frac{\partial v}{\partial z}dydz + \frac{\partial w}{\partial y}dzdy = 0 \end{aligned}$$

因是刚体，对其中所有部分都适用，故上式所有系数必须为 0。