



普通高等教育“十二五”规划教材

聚合物结构与性能

(性能篇)

马德柱 主编



科学出版社

013032754

0631.1

08

普通高等教育“十二五”规划教材

聚合物结构与性能

(性能篇)

马德柱 主编



科学出版社

北京

0631.1
08



北航

C1640794

103035324

内 容 简 介

本书共 11 章,包括聚合物高弹性,聚合物黏弹性,聚合物屈服、断裂与强度,聚物流变性能,聚合物的介电和离子导电性能,导电聚合物结构与性能,聚合物光学性质,聚合物热性能,聚合物的表面性质,聚合物溶液热力学与溶液光散射,发展中的聚合物结构与性能的相互关系。

本书深入地阐述了高分子物理基本概念,概念的论证主要用实验研究成果,同时适当引用高分子物理基本理论。聚合物力学性能作为基础性能占有突出的地位,电学、光学、热学及表面性质方面尽量反映发展状态,聚合物溶液热力学与光散射理论与实验并重,最后介绍了聚合物结构与性能关系发展实例。本书的章和节划分得比较细,各章具有明显的独立性,各节也有相对独立性,方便教与学,各章列有相关文献,便于拓展学习内容。

本书可作为高等学校高分子物理及相关专业的高年级本科生和研究生教材,还可供学校、研究院所、工厂企业的高分子科学与工程等领域的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物结构与性能. 性能篇/马德柱主编. —北京:科学出版社,2013.3

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-036903-1

I. ①聚… II. ①马… III. ①聚合物-性能分析-高等学校-教材

IV. ①O631.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 041503 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:桂伟利

责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 3 月第一次印刷 印张:37 1/4

字数:949 000

定价:99.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《聚合物结构与性能》(性能篇)编写委员会

第 10 章	聚合物高弹性		马德柱
第 11 章	聚合物黏弹性		马德柱
第 12 章	聚合物屈服、断裂与强度		马德柱
第 13 章	聚物流变性能	李晓毅	赵得禄
第 14 章	聚合物的介电和离子导电性能	吴宇平	方世璧
第 15 章	导电聚合物结构与性能		李永舫
第 16 章	聚合物光学性质		张国颖
第 17 章	聚合物热性能		
	聚合物热降解、热稳定性与耐热性		马德柱
	聚合物的宏观热物理性质与阻燃	胡 源	刘 谨
第 18 章	聚合物的表面性质	杨聚萍	李 林
第 19 章	聚合物溶液热力学与溶液光散射		
	聚合物溶液热力学		徐种德
	聚合物溶液光散射		马德柱
第 20 章	发展中的聚合物结构与性能的相互关系	马永梅	马德柱

序 言

中国科学技术大学的高分子物理专业和高分子物理教学开创人是已故的钱人元先生, 50 年前他亲自讲授基础物理化学、专业基础课高分子物理化学及高分子物理专业(高分子链构象统计、高分子溶液、聚合物力学性能及聚合物电性能)。学生一致反映其教学概念清楚, 内容精练严谨, 深入浅出。他的第一遍全面讲授高分子物理为我国高分子物理教学奠定了坚实的基础。他很重视培养锻炼中国科学院化学研究所高分子物理研究室的研究员, 他们先后为中国科学技术大学高分子物理与高分子化学专业本科生接续讲授了上述课程, 与此同时中国科学技术大学高分子物理教研室的教师们也已开始成长, 只是在中国科学技术大学下迁到合肥后才独立承担起高分子物理专业的全部本科生的专业教学, 经过 10 年多的锻炼提高, 根据钱人元先生讲授高分子物理化学课的笔记整理出版了《高聚物的结构与性能》一书(科学出版社, 1981 年第一版)。在该书出版前后, 中国科学院化学研究所高分子物理研究室的研究工作对中国科学技术大学高分子物理教研室有着多方面的影响, 钱人元先生对我们当中的每一位的起始性研究工作都给予过鼓励与指导。应该专门提及的是, 钱人元先生在 1982 年 12 月教育部委托中山大学在广州举办的全国高等学校高分子化学与物理教学研讨会(中华人民共和国成立 30 多年以来第一次高分子教学学术会议, 会上冯新德、唐敖庆、何炳林、于同隐、林尚安几位老先生也做了专题报告)上做了题为“高分子聚集态的几个基本问题”的报告, 由马德柱、何平笙根据录音整理, 经钱人元先生审阅后发表于冯新德、唐敖庆、钱人元、何炳林、于同隐、林尚安等著的《高分子化学与物理专论》一书中(中山大学出版社, 1984 年)。这一报告实际是后来钱人元先生主持的“高分子凝聚态基本物理问题重大项目”的研究思想首次在全国会议上提出, 对我国高分子物理的研究与发展起了重要的推动作用。在这之后, 在全国改革开放的大潮中我校高分子物理教研室的同仁们也纷纷出国进修深造。就是在这样的背景之下, 科学出版社提出修改《高聚物的结构与性能》第一版的要求, 由马德柱、何平笙、徐种德、周漪琴四位执笔, 从结构、力学性能、电学性能、溶液性质等方面充实提高, 使之更适应高分子物理教学发展中的需要, 于 1995 年《高聚物的结构与性能》一书的第二版由科学出版社出版, 在中国科学技术大学及其他高校高分子物理教学中应用至今。

2003 年科学出版社提出修改《高聚物的结构与性能》第二版, 从实际情况考虑科学出版社同意由我出面邀请中国科学院化学研究所和长春应用化学研究所有关研究员重新编写, 书名定为《聚合物结构与性能》, 由结构篇与性能篇构成。本书编写曾获中国科学院科学出版基金支持, 由于多方面实际困难未能如期完成编写, 承蒙科学出版社能够理解, 并耐心协助, 时至 9 年后的今天才完成编写和出版。在编写过程中继续学习钱人元先生开创高分子物理教学的精神, 认真借鉴至今国内外出版的高分子物理教科书和有关专著。

本书深入地阐述了高分子物理基本概念, 概念的论证主要用实验研究成果, 同时适当引用高分子物理基本理论。比较详细地介绍溶液光散射、固体小角激光光散射、广角 X 射线衍射及其径向分布函数测定, 小角中子散射及分子间相互作用参数测定的实验方法原理与应用, 尽量做到反映当今高分子科学对高分子物理基本概念的认识水平。特别是翻译了 Flory 的

“Molecular Configuration in Bulk Polymers”和 de Gennes 的“Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles”两篇具有代表性的论文,希望学生和读者走近这两位高分子物理大师。所属各章比较正规地列出相关文献,以便学生和读者查阅原始文献或拓展学习内容。

《聚合物结构与性能》(结构篇)共包括 9 章:

第 1 章聚合物链近程结构,第 2 章聚合物链远程结构,第 3 章聚合物非晶态,第 4 章聚合物结晶态,第 5 章聚合物液晶态,第 6 章聚合物共混物相分离热力学,第 7 章聚合物共混物相分离动力学,第 8 章结晶聚合物共混物相容性、结晶、熔融与相分离,第 9 章聚合物分子运动。

聚合物分子链内与链间相互作用和聚合物分子运动是高分子物理的两块基石,它们的相互结合与作用决定了聚合物结构的形成,同样决定了聚合物性能的实现。它们的相互结合与作用的演变规律决定了聚合物结构与性能的关系。

本书的编写得到了科学出版社的信任和支持,特别是王志欣、杨向萍、丁里编辑的帮助为本书的编写成功提供了难得的条件。施良和先生和乔金梁教授推荐申报中国科学院科学出版基金,徐懋教授多次提供有益讨论与建议,所有编写人员友好合作,马永梅研究员在编写全过程中给予了多方面具体支持,他的实验室曹新宇和刘晓明老师及研究生们热情帮助,过梅丽教授、方世璧研究员、刘正平教授、贺昌城副教授、任志勇研究员、王志刚教授、杨靓博士、牛艳华副研究员、马荣堂教授、刘景江研究员参与有益讨论,在这里一并表示衷心感谢。本书选用了大量国内外专著与论文中的数据图表,在此一并表示感谢。

最后感谢我家人的关心与长时间支持,我的夫人罗筱烈教授一直身体欠佳,但始终是我的高分子化学的家庭顾问。

鉴于编者的学识水平有限,书中难免存在疏漏与不妥,恳请读者不吝指正。

马德柱

中国科学技术大学

2012 年 10 月于北京

目 录

序言

第 10 章 聚合物高弹性	1
10.1 聚合物力学性能概述	1
10.1.1 各向同性弹性固体基本形变模式中的应力-应变关系	1
10.1.2 各向同性聚合物弹性固体形变的广义应力-应变关系	4
10.2 聚合物高弹性概述	9
10.3 橡胶弹性热力学	11
10.3.1 历史背景	11
10.3.2 橡胶弹性热力学分析	11
10.3.3 橡胶弹性热力学实验测定	16
10.4 橡胶弹性统计理论	22
10.4.1 理想气体的状态方程	22
10.4.2 橡胶弹性的统计理论	22
10.4.3 硫化橡胶在适宜伸长比范围的应力-应变实验测定	25
10.5 橡胶弹性力学唯象分析	27
10.6 橡胶弹性分子理论的现代发展	30
第 11 章 聚合物黏弹性	35
11.1 线性黏弹行为	35
11.1.1 蠕变	36
11.1.2 应力弛豫	38
11.2 聚合物线性黏弹性的力学模型	39
11.2.1 Kelvin 或 Voigt 模型	39
11.2.2 Maxwell 模型	41
11.2.3 标准线性黏弹性固体	42
11.2.4 推迟与弛豫时间谱	43
11.3 动态黏弹性:复数模量和复数柔量	44
11.3.1 储能模量 G_1 、损耗模量 G_2 及损耗角正切 $\tan\delta$ 的频率依赖性	46
11.3.2 动态力学行为与频率间的数学关系式	47
11.3.3 动态力学行为的弛豫时间谱	48
11.3.4 应力弛豫模量和蠕变柔量与复数模量和复数柔量的数学关系	49
11.4 Boltzmann 叠加原理	51
11.4.1 Boltzmann 叠加原理几何分析典型示例	52
11.4.2 应力弛豫模量	54
11.5 聚合物的时间-温度等效与叠加	54

11.6 聚合物分子链缠结、蛇行运动与黏弹性	62
11.6.1 聚合物分子链缠结概念的由来与本质	62
11.6.2 未化学交联聚合物中拓扑缠结显现的重要实验现象	67
11.6.3 未化学交联的聚合物拓扑缠结网的缠结点间分子量 M_e 的测定	71
11.6.4 聚合物分子链的拓扑缠结和蛇行运动	73
11.6.5 聚合物分子链的蛇行运动与黏弹行为(分子理论)	74
11.6.6 聚合物蛇行运动理论(管道模型)所揭示的聚合物黏弹行为的实验验证	78
第12章 聚合物屈服、断裂与强度	82
12.1 聚合物塑性形变的应力-应变行为	82
12.2 聚合物的屈服行为	86
12.2.1 聚合物屈服行为与真应力	86
12.2.2 聚合物屈服判据	89
12.2.3 屈服判据的几何表示	93
12.2.4 聚合物屈服判据的适用性与流体静压力影响	95
12.2.5 聚合物屈服过程中绝热-生热现象的历史解释	99
12.2.6 屈服与冷拉的分子理论解释	102
12.3 聚合物断裂	105
12.3.1 聚合物脆性、韧性及脆韧转变	106
12.3.2 聚合物脆性断裂原理	109
12.3.3 聚合物银纹;概念提出、形成与结构	113
12.3.4 聚合物韧性断裂原理	123
12.3.5 聚合物断裂的分子理论	131
12.3.6 聚合物的疲劳	133
12.4 聚合物韧性与增韧	136
12.4.1 聚合物的冲击强度	136
12.4.2 增韧聚合物;高抗冲聚合物共混物	142
第13章 聚合物流变变	152
13.1 聚合物流体的非牛顿性	152
13.1.1 牛顿流体	152
13.1.2 非牛顿流体	154
13.1.3 聚合物的黏性流动	155
13.2 聚合物流体切黏度的测量方法	157
13.2.1 毛细管挤出流变计	158
13.2.2 同轴圆筒转动黏度计	160
13.2.3 锥-板黏度计	161
13.2.4 落球黏度计	161
13.2.5 熔体指数仪	162
13.3 影响聚合物流体切黏度的因素	162
13.3.1 分子量	163

13.3.2	分子量分布	164
13.3.3	支化	166
13.3.4	温度	166
13.3.5	压力	168
13.3.6	熔体结构	169
13.3.7	共混	169
13.4	聚物流体的弹性表现	170
13.4.1	法向应力效应	170
13.4.2	应力过冲和可回复切变	172
13.4.3	挤出胀大	174
13.4.4	不稳定流动	176
13.5	聚物流体的拉伸流动	177
13.5.1	拉伸黏度	177
13.5.2	拉伸共振	181
13.6	聚物流体的本构方程	182
第 14 章	聚合物的介电和离子导电性能	187
14.1	聚合物的介电极化和介电弛豫	187
14.1.1	在电场中的聚合物电介质	187
14.1.2	聚合物电介质极化的微观描述	191
14.1.3	介电弛豫的微观描述	197
14.1.4	介电弛豫时间分布的微观描述	199
14.1.5	聚合物中介电极化和介电弛豫	201
14.1.6	聚合物的介电性能与应用	204
14.2	聚合物的电击穿	204
14.2.1	聚合物的电击穿形式	205
14.2.2	实际过程中聚合物的电击穿和评估	206
14.3	聚合物的静电性能	207
14.4	聚合物的压电性、热电性和热释电性	209
14.4.1	聚合物的压电性	209
14.4.2	聚合物的热电性和热释电性	211
14.5	聚合物的离子导电性	212
14.5.1	离子导电聚合物的分类	213
14.5.2	离子导电聚合物的相结构	214
14.5.3	离子导电聚合物的导电模型	215
14.5.4	聚氧化乙烯	216
14.5.5	聚丙烯腈系离子导电聚合物	221
14.5.6	聚甲基丙烯酸甲酯	223
14.5.7	含氟聚合物	224
14.5.8	单离子导电聚合物	225

14.5.9	聚合物盐中电解质	226
14.5.10	质子导电聚合物	227
14.5.11	离子导电聚合物的应用	229
第 15 章 导电聚合物结构与性能		234
15.1	导电聚合物的结构	234
15.1.1	共轭链结构	234
15.1.2	本征态 π 电子结构	235
15.1.3	掺杂态结构	236
15.1.4	电荷载流子与相关的结构特征	237
15.2	掺杂特性	239
15.2.1	化学掺杂	239
15.2.2	电化学掺杂	239
15.3	电导特性	240
15.4	吸收光谱特性	241
15.5	可溶性和取代基效应	243
15.5.1	本征态共轭聚合物的可溶性和取代基效应	243
15.5.2	掺杂导电态聚合物的可溶性	244
15.6	电化学性质	245
15.6.1	导电聚吡咯的电化学性质	246
15.6.2	导电聚苯胺的电化学性质	248
15.6.3	聚噻吩的电化学性质	249
15.6.4	PPV 的电化学性质	250
15.6.5	共轭聚合物 HOMO 和 LUMO 能级的电化学测量	251
15.7	荧光和电致发光特性	252
15.8	光伏特性	254
15.9	小结和展望	256
第 16 章 聚合物光学性质		259
16.1	聚合物的一般光学物理性质	259
16.1.1	聚合物的透光性	259
16.1.2	聚合物的折射	260
16.1.3	聚合物的双折射	261
16.1.4	光学塑料的应用	264
16.2	聚合物的光化学性质和光物理性质	279
16.2.1	聚合物光物理和光化学原理	279
16.2.2	光敏聚合物及其应用	281
16.3	聚合物的非线性光学性质及材料	296
16.3.1	非线性电极化效应	297
16.3.2	聚合物非线性光学材料	298
16.3.3	聚合物光折变材料	306

第 17 章 聚合物热性能	321
17.1 聚合物热降解与热稳定性	321
17.1.1 热降解的研究方法	322
17.1.2 聚合物热降解机制及热降解机理举例	327
17.2 聚合物的耐热性	337
17.2.1 耐热聚合物发展的最重要的背景	337
17.2.2 耐热聚合物的综合化学结构的选择	338
17.2.3 耐热和耐高温聚合物典型	340
17.3 聚合物与分子活动性直接相关的宏观热物理性质	365
17.3.1 聚合物的热容	365
17.3.2 聚合物的热膨胀	372
17.3.3 聚合物的热传导	378
17.4 聚合物阻燃	386
17.4.1 聚合物阻燃的基本原理	387
17.4.2 阻燃剂的选择和分类	388
17.4.3 燃烧性能测试方法	389
17.4.4 非热危害评估指标	394
17.4.5 阻燃技术研究发展方向	394
第 18 章 聚合物的表面性质	416
18.1 引言	416
18.2 表面张力和接触角	417
18.2.1 表面张力和表面能	417
18.2.2 接触角	418
18.2.3 表面润湿性质	423
18.3 聚合物的表面结构	428
18.3.1 聚合物表面分子间相互作用	428
18.3.2 聚合物表面化学结构与性质	429
18.3.3 聚合物表面相态	437
18.4 聚合物表面处理改性	441
18.4.1 表面改性的意义	441
18.4.2 表面改性的方法	441
18.5 聚合物表面的摩擦和磨损	447
18.5.1 聚合物表面的摩擦	447
18.5.2 聚合物表面的磨损	450
18.5.3 磨损和摩擦学特性的测定	453
第 19 章 聚合物溶液热力学与溶液光散射	456
19.1 聚合物溶液特点与溶解性质	456
19.1.1 聚合物溶液特点	456
19.1.2 聚合物的溶解	457

19.2	聚合物溶液热力学——Flory 晶格模型与稀溶液理论	463
19.2.1	Flory-Huggins 晶格模型理论	464
19.2.2	Flory-Krigbaum 稀溶液理论	472
19.2.3	Maron 溶液理论	479
19.3	聚合物溶液的相平衡	481
19.3.1	渗透压	481
19.3.2	相分离	489
19.3.3	交联聚合物的溶胀	493
19.4	聚电解质溶液与聚合物浓溶液	495
19.4.1	聚电解质溶液的渗透压	495
19.4.2	聚电解质溶液的黏度	497
19.4.3	聚合物的增塑	499
19.4.4	聚合物的溶液纺丝	500
19.4.5	凝胶与冻胶	501
19.5	聚合物溶液光散射原理	502
19.5.1	静态光散射	502
19.5.2	动态光散射	507
19.6	聚合物溶液光散射实验	509
19.6.1	参比标准样品	509
19.6.2	聚合物溶液的除尘	509
19.6.3	聚合物溶液光散射仪	510
19.6.4	折射率 n 和折射率比浓增量 $\frac{\partial n}{\partial c}$ 测定	511
19.7	聚合物分子量和分子量分布表征	512
19.7.1	静态光散射的应用	512
19.7.2	动态光散射的应用	513
19.7.3	平动扩散系数分布向分子量分布的转换	515
19.8	聚 <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺在水中相转变的激光光散射研究	516
19.8.1	摘要	516
19.8.2	引言	516
19.8.3	理论背景	518
19.8.4	实验部分	519
19.8.5	结果与讨论	520
19.8.6	结论	526
第 20 章	发展中的聚合物结构与性能的相互关系	529
20.1	聚烯烃	529
20.1.1	聚乙烯	529
20.1.2	全同立构聚丙烯	533
20.1.3	茂金属催化聚合间同立构聚丙烯	546

20.1.4 新型丙烯合金共聚物	551
20.2 工程塑料	558
20.2.1 聚酰胺	558
20.2.2 芳香聚酰胺	560
20.2.3 聚甲醛	561
20.2.4 聚碳酸酯	562
20.2.5 聚苯醚	563
20.2.6 聚芳砜	564
20.2.7 热塑芳香聚酯	565
20.2.8 液晶聚芳酯	566
20.2.9 聚苯硫醚	567
20.2.10 聚醚酰亚胺	567
20.2.11 芳香聚酮与脂肪族聚酮	568
20.2.12 间同立构聚苯乙烯	569

第 10 章 聚合物高弹性

10.1 聚合物力学性能概述

作为高分子材料,聚合物力学性能属于基础性能。因为高分子材料无论用作结构材料,还是用作功能材料(如导电聚合物、离子导体、光学各向异性和非线性光学材料、绝热与导热材料、液晶显示材料、生物相容性及生物可降解材料等),都必须具备所要求的力学性能。本书从四个方面,分别在四章中叙述了聚合物力学性能,即聚合物高弹性、聚合物黏弹性、聚合物屈服断裂与强度及聚合物流变性能。这里先介绍一些聚合物力学性能常涉及的力学量与定义。

塑料和橡胶是人们在实际应用中已经很熟悉的高分子材料,它们呈现出差别明显的聚合物力学性能。塑料坚硬,使其发生形变需用较大的作用力,即模量高;而橡胶柔韧,在外力作用下易形变,即模量比较低。塑料的杨氏模量为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ N/m}^2$,而橡胶的杨氏模量为 $10^6 \sim 10^7 \text{ N/m}^2$,相差 3~4 个数量级。实际上同一非晶聚合物,在玻璃化温度 T_g 以下呈现为塑料,而在玻璃化温度以上则可以呈现为橡胶,具有高弹性。

假定有一种各向同性的非晶聚合物弹性固体,在荷重(外力)作用下发生形变,这时首先需要建立描述这种弹性固体力学行为的本构方程,即建立这种弹性固体的应力和应变间的一般关系;然后在可能的情况下,提出分子模型,讨论并验证决定这种弹性固体的应力和应变间一般关系的分子根源,力求从分子水平上理解这种弹性固体的力学行为。

最简单的描述弹性固体的本构关系之一是胡克定律(Hooke's Law),它给出了各向同性理想弹性固体在单轴形变时应力 σ 和应变 e 的关系:

$$\sigma = Ee \quad (E \text{ 为杨氏模量}) \quad (10.1)$$

聚合物各向同性非晶弹性固体与服从胡克定律的理想弹性固体相比,力学行为有着多方面的差别:理想弹性体的应力-应变是瞬时的,不依赖于施加荷重的历史,对应一定的应力就有一定的应变,去除应力形变就完全消失,应力、应变状态是可逆的,应力精确比例于应变,呈现为线性关系;而聚合物各向同性非晶弹性固体的应力、应变有一弛豫过程,对荷重历史有强烈依赖性,应力、应变状态是不可逆的,应力-应变关系是非线性的,描述应力-应变关系的本构方程包含对时间和作用频率的依赖关系。同时应指出,非线性与可回复性是两个不同的概念,与金属不同,聚合物可以从超过习用比例的应变状态回复而没有永久形变。

聚合物特征的力学性能将在第 10~13 章详细地予以叙述,这里围绕胡克定律,主要对各向同性弹性固体小应变时的应力、应变状态作一初步描述与分析,初步指出这样的应力、应变状态相关的力学量及它们的相互关系。

10.1.1 各向同性弹性固体基本形变模式中的应力-应变关系

基本形变模式是指简单拉伸、简单剪切和均匀(流体静压力)压缩。在这些基本形变模式中,各向同性弹性固体的内力,即应力,只是简单地与外力相关,如图 10.1 所示。

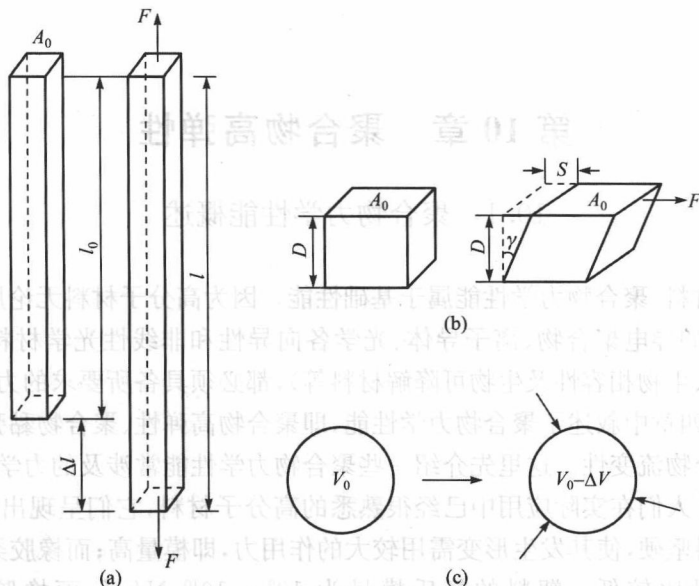


图 10.1 基本形变模式: 简单拉伸(a)、简单剪切(b)和均匀压缩(c)

在单向拉伸情况下,小伸长时,拉伸应变常定义为单位长度的伸长,即

$$e = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (10.2)$$

式中, l_0 为长条试样的起始长度; l 为变形后的长度; Δl 为试样的绝对伸长。试样受到外力与外力 F 垂直于同一截面的大小相等、方向相反并作用于同一直线上的应力两个力。与外力作用于同一直线上拉伸应力定义为

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \propto e \quad (10.3)$$

式中, A_0 为试样的起始截面积。当发生较大形变时,试样的截面积变化越来越大,正确计算应力应以变化了的真实截面积 A 代替 A_0 ,从而得到真应力,即

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{F}{A} \quad (10.4)$$

假定试样在某一时刻其长度从 l_i 变到 $l_i + dl_i$,则真应变定义为

$$e_{\text{真}} = \int_{l_0}^l \frac{dl_i}{l_i} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (10.5)$$

在简单剪切的情况下,试样受到的力 F 是与截面 A_0 相平行的大小相等、方向相反的两个力,在这个剪切力作用下,试样偏斜,偏角的正切定义为切应变,即

$$\tan \gamma = \frac{S}{D} \approx \gamma \quad (10.6)$$

当偏斜角很小时,可近似将 γ 看成切应变。剪切应力定义为

$$\sigma_{\tau} = \frac{F}{A_0} \propto \tan \gamma \text{ 或 } \gamma \quad (10.7)$$

试样简单剪切变形时,只发生偏斜形变而体积不变。

在均匀压缩的情况下,试样受到的是围压力 P ,体积缩小,从起始体积 V_0 缩小成 $V_0 - \Delta V$ 。试样均匀压缩应变定义为单位体积的体积缩小,体积应变 β 定义为

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (10.8)$$

均匀压缩应力

$$P \propto \frac{\Delta V}{V_0} \quad (10.9)$$

上述三种形变模式中,材料的模量分别为杨氏模量(E)、切变模量(G)和体积模量(K),它们的表示式为

$$E = \frac{\sigma}{e} \quad (10.10)$$

$$G = \frac{\sigma_r}{\gamma} \quad (10.11)$$

$$K = -\frac{P}{\beta} \quad (10.12)$$

试样受压缩时,与拉伸的差别是应力为负值。

当试样在纵向上受到拉伸或压缩力时,纵向长度发生变化,横向尺寸也会变化,横向应变与纵向应变之比称为泊松比,通常用 ν 表示

$$\nu = -\frac{e_{\text{横}}}{e_{\text{纵}}} \quad (10.13)$$

如果试样在形变时体积不变,则泊松比为 0.5。大多数材料的试样在形变时体积有变化,泊松比为 0.2~0.5。但橡胶试样拉伸时体积几乎不变,其泊松比接近 1/2。材料的弹性模量 E 、 G 、 K 和 ν 不是完全独立的,对于各向同性理想弹性材料,这些弹性参数间存在以下关系:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (10.14)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (10.15)$$

$$E = \frac{9KG}{3K+G} \quad (10.16)$$

所以, E 、 G 、 K 和 ν 4 个参数中只有 2 个是独立的。对于各向同性理想弹性材料,当 $\nu=1/2$ 时

$$E = 3G \quad (10.17)$$

模量的倒数称为柔量。杨氏模量的倒数称为拉伸柔量,用 D 表示;切变模量的倒数称为切变柔量,用 J 表示;体积模量的倒数称为可压缩度,用 B 表示。模量与柔量的关系式如下:

$$D = 1/E \quad (10.18)$$

$$J = 1/G \quad (10.19)$$

$$B = 1/K \quad (10.20)$$

很多材料通常不是各向同性的,而是各向异性的,需用张量表示它们的应力-应变关系。对于最简单的单轴取向材料,表征其弹性性能至少需要 5 个参数,它们分别是取向方向的模量 E_{33} 和泊松比 ν_{13} 、横向模量 E_{11} ($=E_{22}$) 和泊松比 ν_{12} ($=\nu_{21}$) 以及绕取向方向扭转的切变模量 G 。其中, ν_{13} 为方向 3(轴向)上的应力在方向 1(垂直轴向)上引发的应变与方向 3 上的应变之比;而 ν_{12} 为方向 2(另一垂直轴向)上的应力在方向 1 上引发的应变与方向 2 上的应变之比,分别表示为

$$\nu_{13} = -\frac{e_{13}}{e_{33}} \quad (10.21)$$

$$\nu_{12} = -\frac{e_{12}}{e_{22}} \quad (10.22)$$

显然,对于双轴取向材料,其应力-应变关系的表征需要更多的参数。

10.1.2 各向同性聚合物弹性固体形变的广义应力-应变关系^[1-5]

这里把聚合物弹性固体仍然看成线性弹性固体作为讨论的出发点。这就是说,当一负荷被施加到这样的固体时,形变是瞬时的,之后形变将保持不变,直到负荷被除去;去除负荷后,形变回复也将是瞬时的、完全的;所谓线性意味着应力、应变是相互成比例的。小应变时,可认为设想符合实际。

1. 应力状态

聚合物弹性固体的无穷小立方体元受力状态示于图 10.2。

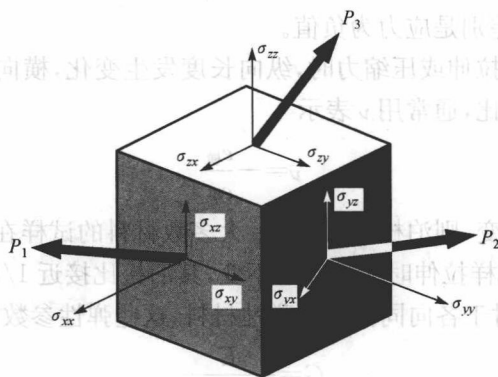


图 10.2 应力分量

按照惯例,从无穷小立方体元面向外法线方向的应力为正应力,向面内作用的应力(如环境大气所形成的静水压力)定义为负应力 $P = -(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ 。物体中的应力分量可以从作用于一个无穷小立方体元的力来定义,这个立方体元的各边平行于坐标轴 x, y, z 。在平衡状态,作用在这个立方体单位面积上的力分别为

P_1 在 yz 平面上

P_2 在 zx 平面上

P_3 在 xy 平面上

所谓平衡状态意味着,同时有相似的力以相反的方向作用在无穷小立方体元的相应的隐藏面(背面)上。这三个力可分解为在 x, y 和 z 方向上的 9 个分量

$P_1: \sigma_{xx}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}$

$P_2: \sigma_{yx}, \sigma_{yy}, \sigma_{yz}$

$P_3: \sigma_{zx}, \sigma_{zy}, \sigma_{zz}$

这里,第一个下标系指应力作用的那个平面的法线方向,第二个下标系指应力的方向。因为物体处于力的平衡状态,作用于它的总扭力矩为零,所以下列三个等式成立:

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} \quad \sigma_{xx} = \sigma_{xx} \quad \sigma_{yz} = \sigma_{zy}$$

因此 9 个应力分量有 6 个独立的应力分量分别为

$$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz} \quad 3 \text{ 个法向应力}$$