

〔英〕 I. M. 沃德 著

固体高聚物的 力学性能

第 二 版

科 学 出 版 社

固体高聚物的力学性能

第二版

〔英〕I. M. 沃 德 著

徐 懋 漆宗能 等 译校

内 容 简 介

本书是以作者为研究生讲课的讲稿为基础,增补编写而成的。第一版中译本曾于1980年由科学出版社出版。此次是根据1983年第二版翻译的。

本书首先讲述了材料的基本力学性能,进而从分子水平和结构的角度,对固体高聚物的力学性能进行了全面的论述。由于作者在该领域内有多年的研究工作经验,因此对物理概念阐述得清楚;并在有关章节附以恰当的数学推导,使本书结构严谨、层次清晰。全书共分十二章。除了在前三章中扼要地介绍了必要的材料力学知识外,作者对高聚物的粘弹性、高弹性进行了系统的论述。在第二版中,作者在很大程度上改写了涉及非线性粘弹性、各向异性力学行为、屈服和破坏等领域的有关章节,对近年来的新进展做了很好的概括。

读者对象是高等院校有关专业的教师、研究生、高年级学生以及从事高聚物材料研究的科技人员。

I. M. Ward

MECHANICAL PROPERTIES OF SOLID POLYMERS

Wiley-Interscience, 2nd Ed., 1983

固体高聚物的力学性能

第二版

[英] I. M. 沃 德 著

徐 懋 漆宗能 等 译校

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年2月第一版 开本: 787×1092 1/32

1988年8月第二版 印张: 17 5/8

1988年8月第二次印刷 字数: 399,000

印数: 5361—7,560

ISBN 7-03-000330-6/O·91

定价: 7.00 元

译 者 的 话

高分子科学和技术的迅猛发展是人类提供了性能优异、用途广泛的一大类材料。不论是从数量上还是从所起的作用上讲,它都占有重要的地位。与此同时,高聚物性能的研究从一开始就受到各国学者的重视,而力学性能的研究则无疑是最为广泛的。高聚物的力学性能不仅反映出它的使用性能,也决定了它在许多加工过程中的行为。因此这一方面研究的进展不只是丰富了材料科学,也必然为高分子材料的工艺开发和合理利用提供新的思想。

以高聚物力学性能为题的专著在国际上亦不多见。I. M. 沃德所著的本书结构安排合理,阐述清楚。它的特点是兼顾成熟程度不同的研究领域,并注意力学行为规律性的数学描述和物理意义、分子机理论证的结合。

本书第一版是沃德教授在讲授研究生课程的基础上于1971年出版的。其中译本由科学出版社于1980年出版。该书出版后,受到我国高分子界的广泛重视。1983年原书第二版问世,作者在很大程度上改写了涉及非线性粘弹性、各向异性力学行为、屈服和破坏等领域的有关章节,从而对近年来的新进展做了很好的概括。它确是从事高分子科学、技术和教学工作的人员应该常备的参考书。

由于我们的水平有限,对本书涉及的专业内容并不都是十分熟悉的,因此译文中恐有不当之处,欢迎读者指正。

第二版中译本第一至第九章由徐懋重新订正和翻译,第十、十一和第十二章分别由吴大诚、胡世如和何平笙重新订正和翻译。全书由徐懋校阅。

第二版 序

第二版的编写，在一个主要的方面，要比第一版更困难。主题的内容已经扩展了，因此若不想把书过分加厚，就不得不材料进行精选。最终，这一版还是保持了与原先类似的形式。前六章实际上是教科书性质并向读者介绍发展得比较完善的橡胶弹性和线性粘弹行为等领域。关于橡胶弹性的章节进行了扩充和修改，收入了这方面的近期进展。有关线性粘弹性的章节，做了很小的改动，只增加了链状分子动力学的最新理论一节。

如同在第一版中一样，最后四章是关于四个重要领域的自成体系的综述。对它们的改动是更带有根本性的。不仅反映了内容的扩展也反映了逐渐形成的侧重点的变化。在1971年当本书初次出版时，人们刚刚开始从材料科学的角度来讨论高聚物的力学行为，认识到可以用固体力学的方法对高聚物力学行为的一些方面进行有效的描述。现在保持一个坚实的理论结构依然是重要的，但也有越来越多的注意力集中到弥合用固体力学表示的数学描述与力学行为的分子水平或形态学认识之间的空隙上。这种结构与性能间联系的研究在各项异性力学行为方面或许是发展最快的，而在非线性粘弹性、屈服和断裂等方面亦已开始显示成效。正是这些方面的进展导致最后四章在风格和着重点上有所改变。

(以下致谢部分从略)

I. M. 沃 德

第一版 序

本书是以我在1965—1970年间为布里斯托尔 (Bristol) 大学物理系攻读材料科学硕士学位学生讲课的讲稿为基础, 增补而成。因此, 它适用于物理、化学、工程、冶金学或其它有关专业的毕业生。虽然我尽量想使本书臻于完善, 但读者在学习时若想得到最大的收益, 还应阅读有关力学和高分子科学方面的专著。

书中首先阐明力学性能, 进而从分子水平和结构角度上进行解释。讨论的深度, 反映了当前对该问题认识的程度。因此, 对高聚物力学性能的不同方面, 在叙述风格上也颇不相同。例如, 对橡胶态行为和线性粘弹性这样一些发展得比较成熟的问题, 完全按教科书的方式叙述。而对于高聚物屈服和破坏行为的讨论, 则采用了评论当前进展的方式。

本书的每一章都保持其独立性。我想, 这不仅对于不准备从头至尾阅读本书的人是方便的, 而且对于高分子科学研究者来说, 在希望对本身专业以外的某些问题得一概括了解时, 也有所裨益。

(以下从略)

I. M. 沃 德

目 录

第一章 高聚物的结构	1
1.1 化学组成	1
1.1.1 聚合	1
1.1.2 交联和支化	2
1.1.3 分子量和分子量分布	4
1.1.4 化学异构、立体异构和立构规整性.....	5
1.1.5 共混、接枝和共聚.....	7
1.2 物理结构	7
1.2.1 旋转异构	7
1.2.2 取向和结晶	9
第二章 高聚物的力学性能: 概论	16
2.1 目的	16
2.2 不同类型的力学行为	16
2.3 弹性固体和高聚物的行为	18
2.4 应力和应变	20
2.4.1 应力状态	20
2.4.2 应变状态	22
2.5 广义的虎克定律	25
第三章 高聚物在橡胶态的行为: 非无限小应变弹性学	30
3.1 应变的广义定义	30
3.2 应力分量的定义	36
3.3 应力-应变关系	37
3.4 应变储能函数的应用	43

3.4.1	热力学概念	43
3.4.2	应变储能函数的形式	47
3.4.3	应变不变量	47
3.4.4	应力—应变关系	52
3.5	橡胶中有限应变弹性行为的实验研究	55
3.6	橡胶弹性力学的近期进展	64
第四章	橡胶态的分子统计理论	72
4.1	热力学的考虑	72
4.1.1	热弹转变效应	73
4.1.2	统计理论	74
4.2	简单分子理论的修正	81
4.3	内能对橡胶弹性的贡献	86
4.4	应变储能函数中高次项的可能的含义	89
第五章	线性粘弹行为	92
5.1	粘弹行为	92
5.1.1	线性粘弹行为	92
5.1.2	蠕变	95
5.1.3	应力松弛	98
5.2	线性粘弹行为的数学处理	99
5.2.1	Boltzmann 叠加原理和蠕变柔量的定义	99
5.2.2	应力松弛模量	103
5.2.3	蠕变和应力松弛间的数学关系	103
5.2.4	力学模型、松弛时间谱和推迟时间谱	104
5.2.5	Maxwell 模型	105
5.2.6	Kelvin 或 Voigt 模型	107
5.2.7	标准的线性固体	108
5.2.8	松弛时间谱和推迟时间谱	110
5.3	动态力学测量: 复数模量和复数柔量	112
5.3.1	G_1 , G_2 等参数的频率依赖性的实验结果	114
5.4	复数模量和应力松弛模量之间的关系	118

5.4.1	应力松弛模量和复数模量之间的数学关系	120
5.4.2	蠕变柔量和复数柔量之间的数学关系	122
5.4.3	线性粘弹性的数学结构	123
5.5	松弛强度	124
第六章	粘弹性的测量	128
6.1	蠕变及应力松弛	129
6.1.1	蠕变预处理	129
6.1.2	拉伸蠕变	129
6.1.3	伸长计	130
6.1.4	高温蠕变	132
6.1.5	扭转蠕变	134
6.1.6	应力松弛	134
6.2	动态力学测量: 扭摆	136
6.3	共振法	140
6.3.1	振簧法	140
6.4	强迫振动非共振法	144
6.4.1	动态拉伸模量的测量	144
6.5	波传播法	148
第七章	高聚物线性粘弹行为的实验研究	155
7.1	概述	155
7.1.1	非晶态高聚物	155
7.1.2	粘弹行为的温度依赖性	158
7.1.3	结晶性高聚物	160
7.2	时-温等效和叠加	162
7.3	过渡态理论	164
7.3.1	位置模型 (site-model) 理论	167
7.4	非晶态高聚物的玻璃化转变粘弹行为的时- 温等效关系和 Williams、Landel 和 Ferry (WLF) 方程	170

7.4.1 Williams, Landel 和 Ferry 方程,自由体积理论和 其它有关的理论	177
7.4.2 Cohen 和 Turnbull 的自由体积理论	178
7.4.3 Adam 和 Gibbs 的统计热力学理论	179
7.4.4 关于自由体积理论的缺陷	180
7.5 以单个柔性链的运动为基础的简正模式理 论	180
7.6 高缠结高聚物的动力学—— de Gennes, Doi 和 Edwards 理论	187
第八章 松弛转变及其与分子结构的关系	193
8.1 非晶态高聚物松弛转变的一般特征	193
8.2 关于非晶态高聚物玻璃化转变的详细讨论 ...	195
8.2.1 化学结构的影响	195
8.2.2 分子量和交联的影响	198
8.2.3 共混、接枝和共聚	200
8.2.4 增塑剂的影响	202
8.3 次级松弛的曲柄运动机理	203
8.4 结晶高聚物的松弛转变	204
8.4.1 一般讨论	204
8.4.2 聚乙烯的松弛过程	207
8.4.3 位置模型的运用	214
8.4.4 力学各向异性的运用	219
8.4.5 结论	221
第九章 非线性粘弹行为	224
9.1 引言	224
9.2 设计工程师对非线性粘弹性的处理方法	226
9.2.1 等时应力—应变曲线的应用	226
9.2.2 非线性粘弹性的幂定律	232
9.3 流变学家对非线性粘弹性的处理方法	234

9.3.1	弹性体的大应变行为	234
9.3.2	增塑的聚氯乙烯的蠕变和回复	237
9.3.3	Boltzmann 叠加原理的经验扩展	240
9.3.4	更为复杂的单一积分表达式	241
9.3.5	依赖于温度的非线性粘弹性的 Schapery 表达式	247
9.4	多重积分表达式	250
9.4.1	数学上的严格性	254
9.4.2	多重积分表达式的实际应用	255
9.4.3	多重积分表达式的进一步应用	260
9.4.4	隐函数方法	263
9.5	多轴形变: 三维非线性粘弹性	267
9.5.1	八面体切应力理论	267
9.5.2	三维非线性粘弹性的单一积分表达式	270
9.5.3	三维的多重积分表达方法	272
9.6	作为受热活化过程的蠕变和应力松弛: Eyring 方程	274
第十章	各向异性的力学行为	285
10.1	各向异性力学行为的表述	285
10.2	高聚物的力学各向异性	286
10.2.1	具有纤维对称性样品的弹性常数	286
10.2.2	具有正交对称性样品的弹性常数	289
10.3	弹性常数的测定	290
10.3.1	薄膜或薄片的测定	290
10.3.2	纤维和单丝的测定	303
10.3.3	超声测定	309
10.4	力学各向异性的解释: 一般讨论	311
10.4.1	链结构和晶体结构	312
10.4.2	取向和形态	313
10.4.3	松弛过程	314

10.5	力学各向异性的解释: 定量模型	315
10.5.1	分子取向和集合体模型	315
10.5.2	固体复合材料模型	316
10.6	高聚物力学各向异性的实验研究: 拉伸高聚物 和集合体模型	316
10.6.1	低密度聚乙烯薄片	317
10.6.2	尼龙和聚对苯二甲酸乙二酯单丝	320
10.6.3	聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚乙烯和聚丙烯单 丝	321
10.6.4	取向高聚物与各向同性高聚物弹性常数间的关 系: 集合体模型	325
10.6.5	具有中等程度分子取向的纤维和薄膜的力学各 向异性	329
10.6.6	声速	335
10.6.7	非晶态高聚物	338
10.6.8	具有正交对称性取向的聚对苯二甲酸乙二酯薄 片	340
10.7	实验研究: 具有片晶结构的取向结晶高聚物, 高模量取向高聚物; Takayanagi 模型和复合 材料模型	343
10.7.1	具有明显片晶结构的取向聚乙烯薄片	343
10.7.2	特殊取向的尼龙薄片	355
10.7.3	超高模量聚乙烯	362
第十一章	高聚物的屈服行为	378
11.1	荷重-伸长曲线的讨论	379
11.1.1	颈缩和极限应力	380
11.1.2	颈缩和冷拉: 唯象的讨论	383
11.1.3	Considère 作图法的应用	384
11.1.4	屈服应力的定义	386
11.2	理想的塑性行为	387

11.2.1	屈服判据 (yield criterion): 一般讨论	388
11.2.2	Tresca 屈服判据	391
11.2.3	von Mises 屈服判据	391
11.2.4	Coulomb 屈服判据	393
11.2.5	Tresca、von Mises 和 Coulomb 屈服判据的几何 学表示法	393
11.2.6	组合应力状态	396
11.2.7	各向异性材料的屈服判据	397
11.2.8	各向同性材料的应力-应变关系	398
11.2.9	塑性位 (plastic potential)	399
11.2.10	具有斜方晶系对称性的各向异性材料的应 力-应变关系	400
11.3	屈服过程	400
11.3.1	对绝热-生热过程的解释	401
11.3.2	等温屈服过程: 负荷降的性质	406
11.4	高聚物屈服判据的实验证据	408
11.4.1	各向同性的玻璃态高聚物	408
11.4.2	流体静压对屈服行为的影响	412
11.4.3	各向异性高聚物	417
11.4.4	拉伸试验中的形变带的角度	424
11.4.5	简单切应力的屈服试验	426
11.4.6	Bauschinger 效应	429
11.5	温度和应变速度对屈服与拉伸过程的影响 ..	431
11.6	屈服与冷拉的分子论解释	433
11.6.1	屈服作为活化速率过程: Eyring 方程	433
11.6.2	屈服过程的分子与结构理论	443
11.6.3	冷拉	451
11.7	取向高聚物的形变带	455
第十二章	破坏现象	461
12.1	高聚物韧性及脆性的定义	461

12.2	高聚物的脆性断裂	462
12.3	银纹的结构和形成	476
12.3.1	银纹的结构	477
12.3.2	银纹形成的应力或应变判据	479
12.3.3	流体和气体存在时的银纹: 环境银纹	483
12.4	分子理论	487
12.5	影响脆性-韧性行为的因素: 脆性-韧性转变	489
12.5.1	基本材料参数对脆性-韧性转变的影响	489
12.5.2	符合断裂力学的脆性-韧性转变理论: 断裂转变	498
12.6	高聚物的冲击强度	501
12.6.1	高冲击强度的共混物	506
12.6.2	银纹化和应力发白	508
12.7	高聚物断裂表面的性质	511
12.8	裂纹的传播	511
12.9	应力脉冲产生的脆性破坏	513
12.10	高聚物在橡胶态的抗张强度和撕裂强度 ...	515
12.10.1	橡胶的撕裂强度: Griffith 理论的应用	515
12.10.2	橡胶的抗张强度	517
12.10.3	橡胶抗张强度的分子理论	519
12.11	应变速度及温度的影响	521
12.12	断裂力学的普适理论	524
12.13	高聚物的疲劳	531
索引		543

第一章 高聚物的结构

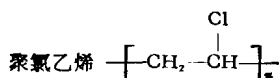
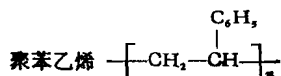
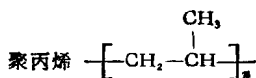
虽然这是一本有关高聚物力学性能的专著，但似乎有必要首先介绍一些关于高聚物结构的基本概念。

1.1 化学组成

1.1.1 聚合

高聚物最重要的特点就是它们都是由共价键联接原子而形成的长链分子所组成。最简单的一种高聚物是聚乙烯，其分子链的重复单元是 $-\text{CH}_2-$ [图 1.1(a) 和 (b)]。这是一种加成高聚物，是由乙烯单体 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 聚合而成 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ 。

最熟悉的一类高聚物是由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{X}}{\text{X}}$ 型单体聚合成的，其中 X 代表某种化学基团。这就是烯类高聚物，常见的例子有



缩聚物是由具有双官能反应基团的分子失水而成，由乙

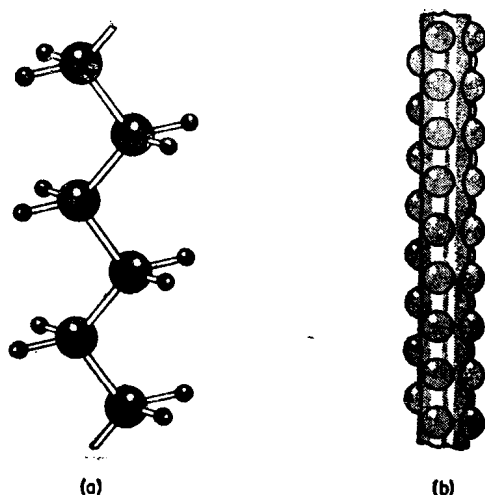
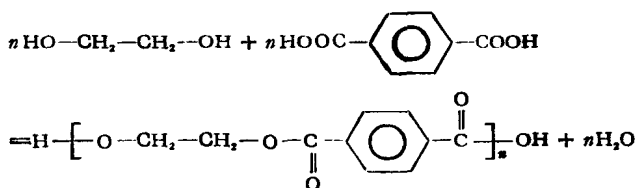


图 1.1 (a) 聚乙烯链 $(\text{CH}_2)_n$ 图解形式(大球表示碳原子, 小球表示氢原子) (b) 聚乙烯链的分子模型

二醇与对苯二甲酸缩合生成的聚对苯二甲酸乙二醇酯就是其中的一个例子。



尼龙 66, $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-$ 是另一种缩聚物。

1.1.2 交联和支化

我们已讨论了由单体单元链接成的线型分子链, 而且每

个分子链是相互独立、互不相联的。但是在某些情况下，一些链和另一些链在沿着它们长度的许多点上相联接而形成交联结构（图 1.2），橡皮和热固性树脂，如电木，即具有交联结构。

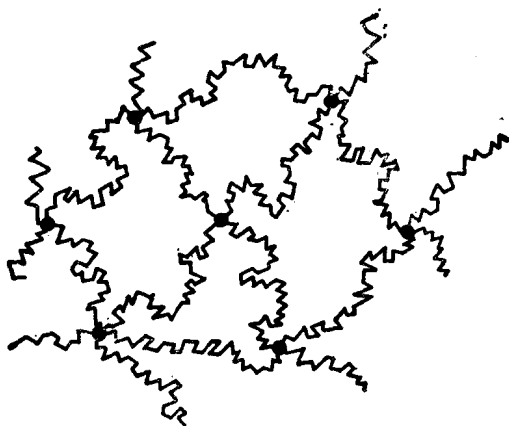


图 1.2 交联高聚物示意图

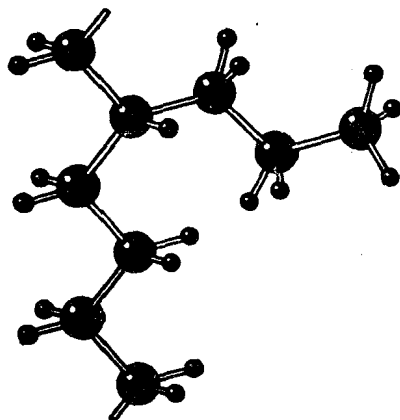


图 1.3 聚乙烯链支化