

材料科学丛书

高聚物及其共混物 的力学性能

上海科学技术出版社

潘道成 鲍其鼎 于同隐 编著

高聚物及其共混物的力学性能

潘道成 鲍其鼎 于同隐 编著

上海科学技术出版社

材料科学丛书
高聚物及其共混物的力学性能
潘道成 鲍其鼎 于同隐 编著
上海科学技术出版社出版
(上海瑞金二路450号)

本书在上海发行所发行 祝桥新华印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 10.75 字数 276,000

1988年8月第1版 1988年8月第1次印刷

印数 1-1,500册

ISBN 7-5323-0574-0/O·54

统一书号: 15119·2540 定价: 3.00 元

内 容 提 要

本书主要介绍高聚物及其共混物的力学性能，重点叙述外界因素如温度、时间、压力、负荷和内在的结构因素如相对分子质量、分枝、交联、共聚、增塑、结晶度、形态、取向等与高聚物及其共混物力学性能的关系。

本书可供大专院校高分子专业和材料专业的师生、从事高分子材料生产和加工的科技人员，以及有关的设计人员参考。

《材料科学丛书》编辑委员会

金属材料方面

主任委员 周志宏

无机非金属材料方面

主任委员 严东生

高分子材料方面

主任委员 钱宝钧

委员(以姓氏笔划为序)

委员(以姓氏笔划为序)

委员(以姓氏笔划为序)

马龙翔 王之玺
王启东 田庚锡
师昌绪 孙珍宝
汪 昱 许顺生
吴自良 李恒德
陈新民 沈华生
张文奇 杜鹤桂
邹元炳 张沛霖
周行健 邵象华
周惠久 周宗祥
林栋梁 郁国城
胡为柏 柯 俊
徐采栋 钱临照
郭可信 徐祖耀
黄培云 顾翼东
葛庭璠 傅元庆
魏寿昆 童光煦
谭庆麟

丁子上
千福熹
江作昭
苏 锵
吴中伟
袁润章
盛绪敏
黄蕴元
程继健

于 翹
王孟钟
方柏容
孙书棋
吴人洁
吴祥龙
李世璠
范 棠
张承琦
姚锡福
徐 信
钱人元
郭钟福
姜书城

《材料科学丛书》序

无论在发展农业、工业、国防和科学技术方面，还是在人民生活方面，材料都是不可缺少的物质基础。材料的品种、数量和质量无疑是国家现代化程度的标志之一。随着材料的广泛生产和研究工作的不断深入，以及与材料有关的基础学科的日益发展，对材料的内在规律有了进一步了解，对各类材料的共性初步得到了科学的抽象，从而诞生了“材料科学”这个新的学科领域。

材料科学主要研究材料的组分、结构与性能之间的相互关系和变化规律，它是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学，与物理、化学、化工、电子、冶金、陶瓷等学科相互交叉、彼此渗透。热力学、动力学、固体物理、固体化学、化学物理等基础学科为材料科学提供理论基础，而材料科学又为应用科学提供发展新材料、新工艺和新技术的途径。

从当前来看，材料科学的发展大致有下列几方面的趋势：

(1) 高分子材料原料丰富、性能优良，在结构材料中所占的位置日益重要。塑料、合成橡胶和合成纤维比其他传统材料将有更大的发展。

(2) 功能材料显示广阔的发展前景。半导体的广泛应用，集成电路的发展，红外、激光和超导材料的发现和应用，使功能材料犹如异军突起，建立奇功。

(3) 在新能源材料方面，随着太阳能的利用，磁流体发电等的进展，出现了各种换能和储能材料，并已普遍受到重视。

(4) 对结构材料和耐磨、耐蚀等材料提出更高的要求，包括严酷的使用条件、更长的使用寿命等。

(5) 复合材料、定向结晶材料、钢化陶瓷、定向石墨以及各种类型的表面处理与涂层的利用，使材料的效能进一步得到发挥。

(6) 探索材料在极端条件下的性能,例如玻璃态金属、超低温下的金属及金属氢都具有优越的性能。

(7) 改进制备工艺,提高质量,改进设计,更有效地使用材料。

(8) 对材料科学的基础研究趋向于更加深入和细致。尤其在表面,非晶态,原子象,固态中的杂质与缺陷,一维与二维结构,非平衡态,相变的微观机制,变形、断裂和磨损等的宏观规律和微观过程以及点阵结构的稳定性等领域,探索性研究正日益活跃。

人们期望,对材料基本规律的掌握将有助于按预定性能设计材料的原子或分子组成以及结构形态等。

我国在1978~1985年科学技术发展规划中把材料科学列为重点之一。我们必须十分重视和大力发展材料科学。

为了及时传播材料科学的基础理论,总结研究成果并扩大其工程应用,以有助于更快、更广泛地提高我国材料科学技术的水平,我们成立了《材料科学丛书》编辑委员会,由上海科学技术出版社出版这套丛书。

本丛书分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三个方面,选题包括材料科学的基础理论,研究方法和测试技术,研究成果,以及实际应用等方面。热忱地期望我国广大科学工作者,共同策进本丛书的编辑、出版工作,努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

《材料科学丛书》编辑委员会

一九七九年十二月

前 言

高聚物主要用途之一是作为价廉且能大量生产的结构材料,其重要性不亚于金属。高聚物包括软的弹性体、高强度的纤维以及硬的塑料。其应用之广泛,已经深入到日常生活、工业、农业和国防的各个方面。在不少高等院校中,已经设立了材料系,高分子系或高分子专业,并开设了有关的专门课程,其中高聚物的力学性能是很重要的一个方面。本书的目的之一,就是为高校师生提供一本有关的教学参考书。

从高分子工业来看,近来逐渐把研究的方向从合成转向物理性能特别是力学性能的研究。在高分子材料的制造工业和加工工业中,人们也认识到影响高聚物性能的各种因素,如相对分子质量、热处理、分子取向、结晶等对产品质量的重要性。对于设计人员,接触到的高分子材料日益增多,需要掌握高聚物力学性能的知识。因此本书的另一目的,就是为工业部门的技术人员提供一本参考书。

高聚物的共混物近来有迅速的发展,用途十分广泛。所谓共混物本来是指两种或几种高聚物的混和,由于高聚物之间的相容性很小,多数共混物都呈两相或多相体系。一般的嵌段、接枝共聚物虽然从化学结构上来看不是共混,但从物理状态和力学性能来看与共混物相似,大都呈两相或多相体系。因此本书相应介绍了共混物的内容,也包括嵌段和接枝共聚物等。

本书从国外著述,国外学者讲学的资料,作者编写的教材及科研成果和生产经验选材,并注意介绍一些近年的工作及我国高分子科学在这方面的成就。参加编写工作的有上海交通大学潘道成、金陵石油化工公司鲍其璠和复旦大学于同隐。在编著过程中,钱保功先生、中国科学院化学研究所漆宗能先生、中国科学院有机化学研究所史观一先生等对本书提供了宝贵意见,在此谨表示衷心的感谢。本书内容若有不妥之处,请同志们不吝指正。

目 录

第一章 高聚物测试方法概述	1
第一节 高聚物力学性能的特点	1
第二节 测试方法	3
一、蠕变试验	3
二、温度-形变试验	4
三、应力松弛试验	4
四、应力-应变试验	5
五、动态力学试验	7
六、其他试验	10
参考文献	10
第二章 高聚物的多重转变	12
第一节 多重转变的意义	12
第二节 多重转变的鉴别和标识	14
第三节 玻璃化转变	20
一、影响玻璃化温度的内部因素	21
二、影响玻璃化温度的外部因素	27
第四节 结晶性	27
参考文献	29
第三章 高聚物的应力松弛和蠕变	34
第一节 模量和柔量	34
一、意义	34
二、测定模量的方法	35
第二节 应力松弛和蠕变的现象学	38
一、应力松弛和蠕变的意义	38
二、模型	38
三、松弛时间分布和推迟时间分布	39

四、Boltzmann 叠加原理	40
五、时间-温度等效原理和移动因子	40
第三节 粘弹性的分子理论	43
第四节 在分子水平上解释应力松弛和蠕变的结果	44
一、结晶度和结晶形态	44
二、热史	45
三、取向	46
四、相对分子质量和相对分子质量分布	47
五、交联	50
六、增塑和共聚	53
第五节 试验条件对应力松弛和蠕变的影响	53
参考文献	54
第四章 高聚物的动态力学性能	59
第一节 引论	59
一、方法和意义	59
二、仪器和误差的校正	69
第二节 动态粘弹性的现象学	86
一、温度和频率的影响	86
二、应力或应变大小的影响	97
第三节 在分子水平上解释动态力学信息	98
一、结晶度和结晶形态	98
二、热史	102
三、分子取向	104
四、相对分子质量	108
五、交联	111
六、增塑和共聚	116
七、分子间力的强度	120
八、次级转变	122
第四节 动态损耗的界面因素	180
第五节 各向异性动态性能	135
一、拉伸	136
二、压缩	136
三、扭转和剪切	137

四、弯曲	137
参考文献	138
第五章 高聚物的应力-应变行为	142
第一节 引论	142
第二节 模型	142
第三节 压缩和弯曲试验	144
第四节 影响因素	145
一、温度的影响	145
二、试验速率的影响	148
三、附加应力的影响	150
四、相对分子质量和支化的影响	152
五、交联的影响	153
六、结晶的影响	154
七、增塑和共聚的影响	155
八、分子取向的影响	156
参考文献	158
第六章 高聚物的开裂	161
第一节 概念和理论	161
一、开裂现象	161
二、脆性开裂理论	161
三、屈服和冷拉伸理论	163
四、银纹和裂纹	165
五、大分子的链断裂	168
第二节 长期开裂试验	170
一、试验方法的类型	170
二、环境应力开裂	172
三、溶剂开裂	174
四、热应力开裂	175
五、静态疲劳开裂	176
六、氧化应力开裂	177
七、电机械应力开裂	178
八、影响长期开裂的因素	178
第三节 短期开裂试验	187

一、应力应变	187
二、冲击	191
三、撕裂	197
四、动态疲劳	197
五、影响短期开裂的因素	199
参考文献	241
第七章 高聚物共混物的一般性质	245
第一节 高聚物的混合方法	245
一、高聚物的共混	245
二、接枝共聚物	246
三、嵌段共聚物	246
第二节 相容性问题	246
一、混合的热力学	247
二、高聚物-高聚物相图	248
第三节 两相高聚物体系的固体性质	250
一、玻璃化转变	250
二、共混物的模量-温度特性	251
三、应力松弛特性	251
四、高柳素夫模型	254
五、形态和动态力学性能的关系	257
六、高聚物共混物与结晶均聚物的相似性	258
参考文献	259
第八章 橡胶增韧塑料	262
第一节 合成和形态	262
一、高抗冲聚苯乙烯	262
二、ABS 树脂	265
三、溶度参数	265
四、聚氯乙烯共混物	267
五、混合胶乳制得的共混物	269
第二节 共混高聚物的物理和力学性能	269
一、相容性对转变的影响	270
二、抗冲击的能力和形变	271
三、增韧机理	279

参考文献	288
第九章 嵌段共聚物	291
第一节 二嵌段和三嵌段共聚物	291
一、塑料型嵌段共聚物	291
二、热塑性弹性体	294
三、长程微区有序	296
四、微区的热力学特征	297
五、溶液浇铸对形态的影响	298
六、形变对形态的影响	299
七、A-B 嵌段共聚物与 A 和 B 的机械共混	301
八、嵌段共聚物的流变学性能	302
第二节 多嵌段共聚物	306
一、多嵌段的聚氨酯弹性体	306
二、模量和溶胀性能	309
三、应力-应变性能	309
四、抗拉强度和抗磨损能力	311
五、小结	311
参考文献	314
附录一 部分高聚物的化学结构	316
附录二 力学性能非国际单位与SI单位的转换关系	318
附录三 高聚物的玻璃化转变温度与熔点	320
附录四 各向异性材料的工程模量、张量模量、张量柔量间的关系	323

第一章 高聚物测试方法概述

第一节 高聚物力学性能的特点

高分子材料价廉,又能满足各种使用要求,因而在人们的生产和生活中得到广泛的应用。但是,无论在哪一种场合下使用,首先必须满足力学性能要求。在各种材料中,高分子材料的力学性能的变化范围最广泛:从液体、弹性体至高模量的固体都是可能的。在合成和加工时所赋予高分子的链结构和超分子结构是力学性能的内在因素,而使用的环境、条件等则是决定其力学表现的重要条件。高分子材料的制造者、设计者和使用者应该具有高聚物力学性能的基本知识,了解它与结构和外界条件的关系。本书就是围绕着这一个中心而展开讨论的。

在附录一中,我们列出了部分高聚物的化学结构。对力学性能影响比较显著的结构因素有:相对分子质量、分枝和交联、结晶度和结晶形态、共聚(无规、嵌段和接枝)和共混、增塑和反增塑、取向、相态等。影响力学性能较大的外部因素有:温度、力作用的时间、作用力的频率或加力的速率、流体静压力、应力或应变的大小、形变的类型(剪切、拉伸、双轴形变等)、热历史和力历史、环境的化学气氛等。

高分子材料不同于金属和无机材料,其独特的力学性能是呈现粘弹性,即既有粘性又有弹性。所以高分子材料的力学响应与加力的方法和加力的时间尺度有关,这就使其行为非常复杂,具有多种可能的性能,相应地就有多种力学试验方法和设备。美国材料试验协会标准(ASTM)^[1]和我国的有关标准^[2]中规定了部分标准化方法。此外,大量的方法^[3~7]是专门的、非标准化的。我国在1977年5月已颁布了计量单位的规定,明确指出:“我国的基本计量制度是米制(即‘公制’),逐步采用国际单位制。”1984年2月27

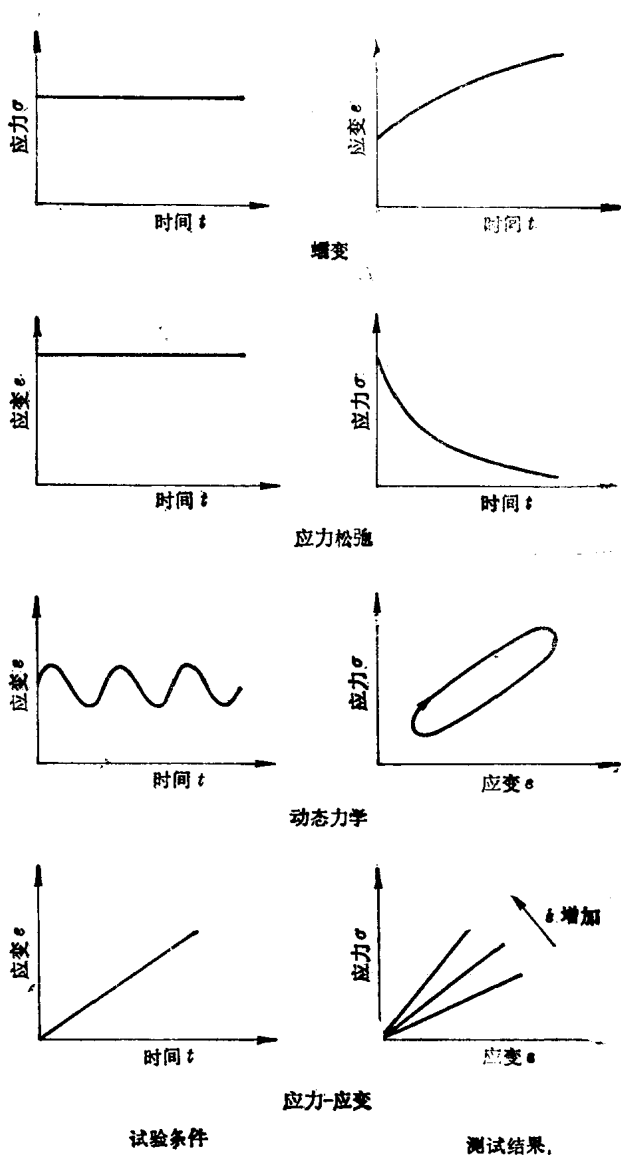


图 1-1 四种常用的高聚物力学试验的条件和结果

日,国务院发布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》,并同时颁布了《中华人民共和国法定计量单位》。但国外文献上所用的单位至今仍不一致。应力、弹性模量和其他性能的单位有用米-千克-秒制,也有用克-厘米-秒制,还有用英制。它们与国际单位制(SI 单位制)之间的转换关系列于附录二。

第二节 测试方法

在粘弹性研究中,蠕变、应力松弛和动态力学是我们最常用的三种方法。根据线性粘弹性的理论,这三种试验结果可以互相转换,国外已有可以分别测试这些性能、并用电子计算机自动完成相互转换的商品仪器。在工业上,则普遍采用恒速拉伸应力应变试验。这些试验的应力 σ 、应变 ε 和时间 t 之间的关系示图1-1。仪器动作原理示意如图1-2。除此以外,还有许多其他方法。现将常用方法分别概述如下。

一、蠕变试验

蠕变试验就是在恒定负荷下,测量高分子材料的形变随时间的发展。它的实用价值和理论意义都很大。按形变的方式可以分多种类型,如图1-3所示。如果我们把蠕变试验中测得的应变除以应力,就得到柔量 J ,它是随时间改变的模量的倒数。如果在试验中对试样除去负荷后,再以形变对时间作图,就

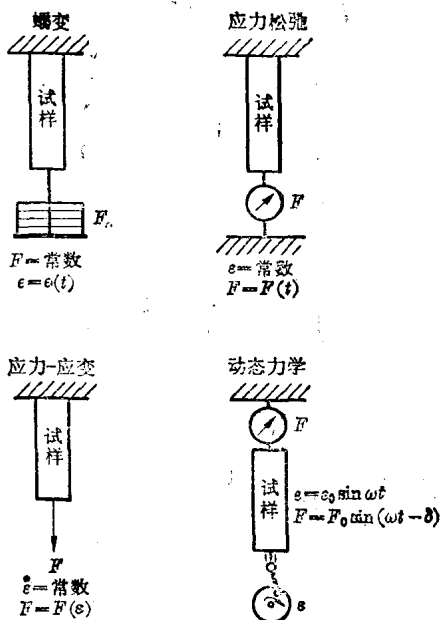


图 1-2 四种常用的高聚物力学试验示意图
 F —力; ε —应变或伸长

得到回复曲线。

二、温度-形变试验

如果我们测量压缩形变或针入度对温度的关系,就得到温度-

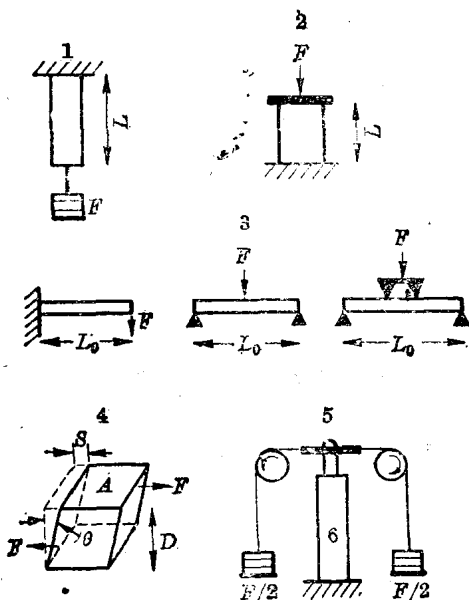


图 1-3 蠕变试验的类型

1—拉伸; 2—压缩; 3—弯曲试验; 4—剪切;
5—扭转(其中 6 为试样)

形变曲线^[8]。这种试验简单易行,可在等速升温下自动记录。线型非晶态高聚物的温度-形变曲线有两个转折点,一个相当于玻璃化温度 T_g , 另一个相当于粘流温度 T_f (见图 1-4)。

三、应力松弛试验

应力松弛试验一般分为力学松弛和化学松弛两种。力学松弛用于粘弹性研究。它能在恒温条件下迅速使样品形变至预定的固定数值,然后测量应力随时间的衰减。用不同时间的应力

除以固定的应变,就得到随时间而变化的松弛模量。应力松弛在建立高聚物的线性粘弹性理论中,起了非常重要的作用,但实际上它不如蠕变用得那么多,这可能是由于它在实验上比较困难(特别是硬质材料),在工程上的实用

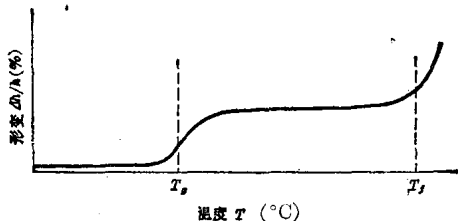


图 1-4 线型非晶态高聚物的温度-形变曲线

价值也不如蠕变大。化学松弛是测量由于化学反应(如交联)引起应力的变化。除了上述的连续松弛试验方式外,尚有间歇松弛,即