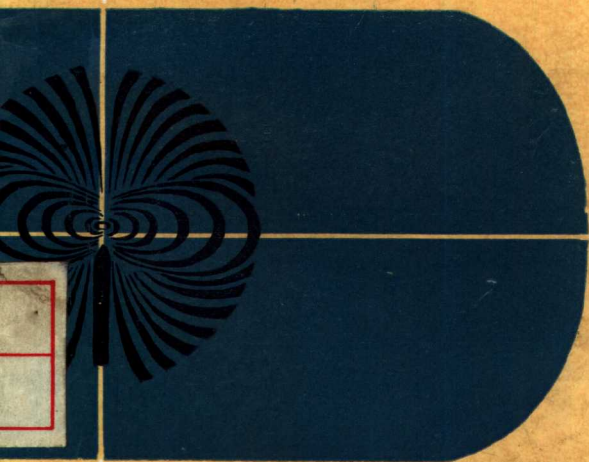


· 现代高分子科学丛书 ·

吴大诚 主编

高分子材料的强度与破坏

吕锡慈 著



四川教育出版社

现代高分子科学丛书

高分子材料的强度与破坏

吕锡慈 著

四川教育出版社

一九八八年·成都

责任编辑：杨亚雄

封面设计：邱云松

版面设计：刘江

现代高分子科学丛书

吴大诚 主编

高分子材料的强度与破坏

吕锡慈 著

四川教育出版社出版

兰洲八一印刷厂排版

（成都盐道街三号）

四川省新华书店发行

成都新碾印刷厂印刷

开本850×1168毫米1/32

印张12.375插页1字数322千

1988年3月第一版

1988年3月第一次印刷

印数：1-900

册

ISBN7-5408-0032-1/G·33

定价：4.17元

内容提要

本书着重介绍高分子材料的塑性屈服，银纹的微观结构和微力学性能及其研究方法；断裂韧性的测定以及用X光小角散射、全息等技术研究高分子材料断裂性能的方法。

本书从化学、物理学和力学观点出发，从宏观和微观两方面论述了高分子的脆性、延性断裂机理，冲击、蠕变、疲劳破坏规律及其与结构的关系；提出了改进各种力学性能的措施以及工程上安全设计的方法。

本书适合从事高分子科学研究和高分子材料生产及其应用的科技人员阅读，亦可作为高等学校高分子专业和固体力学专业的教学用书。

序

Herman Staudinger 是本世纪最富有独创精神的化学家之一，由于他坚韧不拔的努力，高分子化学终于在二十年代后期作为一门独立学科而诞生了。尔后，愈来愈多的合成化学家、物理化学家和物理学家参加了高分子科学的研究工作，逐渐形成了包括高分子化学、物理化学和物理学的完整知识体系。在过去的半个多世纪中，出现了一代伟大的开拓者，除公认的奠基者Staudinger之外，其中的杰出代表还有Carothers、Natta、Kirkwood、

Kramers、Kuhn、Debye和Flory。今天，十分遗憾，上面提及姓名的各位大师都已谢世，他们的同龄人中，健在者也已经停止研究工作。由这些先驱所建立的高分子科学已经发展到比较完善的程度，可以称之为经典高分子科学(Classical polymer Science)，其内容充分反映在国内外繁多的教材和专著中。

高分子材料工业自三十年代后期开始

跃进，天然高分子在生命现象中的重要性，也是高分子科学发展的动力和源泉。目前，这些领域的研究并非山穷水尽；相反，仍然有许多挑战性问题摆在科学界面前。这些问题中，有一些用经典理论并不能很好地解释，甚至完全不能解释。例如，高分子物理化学中最有影响、目前仍然流行的Flory-Huggins晶格模型就是一种“经典”的平均场理论。借鉴于固体物理学中对临界现象和相变研究的发展历史，可以肯定，“近代”理论的兴起并取代“经典”理论是一种必然的趋势。在分子科学的其他分支领域中也有这种趋势，只是在近代与经典理论之间的界限很难如此明确划分。或许，唯一可以肯定的仅仅是：近代高分子科学(Modern Polymer Science)的大厦已经破土动工。

这套丛书不可能对近代高分子科学作完整介绍，仅约请中国科学院化学研究所及生物学部、复旦大学、中国科学技术大学和成都科技大学数位中年科学家和教授，执笔撰写，介绍近代高分子科学的部分主要内容，涉及到高分子流体的动力学和分子理论、高分子的断裂、天然大分子的晶体结构、高分子合金、聚合物中的孤子、高分子的分离、开环聚合与体积膨胀、高分子液晶以及高分子科学中的计算机模拟。本丛书仍然涉及到众多不同领域，

作者的专业背景不尽相同，写作风格也因人而异。每位作者在各自的专门领域中显然有更大的发言权，他们对于选材的取舍拥有充分的自由，主编者对此不作过多限制。值得提出的是，本丛书作者中有些自1979年开始陆续在国外进修并学成归国，有的目前仍在外国工作，各书中介绍的基础理论和最近发展，就是他们多年来潜心研究的心得，包括一部分他们自己的最新成果。本丛书适合于高分子专业及相邻学科的大学高年级学生、研究生、教师以及科学工作者和工程技术人员学习参考。

在本丛书即将陆续发排付印之际，主编者愿借此机会，向具有精深学术造诣并表现友好合作精神的各位作者，向为出版丛书而付出辛勤劳动的四川教育出版社的同志，表示衷心的感谢。

当然，与其他任何书籍一样，这套丛书中的各本著作，其缺点和错误也绝不能幸免，尤其当论及一些最新结果时，论点的正确与否还有待时间的考验。但是，阅读手稿的经验使我深信，本丛书的读者从这里肯定可以更快了解到近代高分子科学中一些飞速发展的前沿，

吴大诚

1985年9月23日

目 录

序

第一章 绪论	(1)
1.1 引言.....	(1)
1.2 影响高分子材料强度的各种因素.....	(3)
1.3 研究高分子强度和破坏的方法.....	(5)
第二章 弹性力学基本概念	(8)
2.1 笛卡尔张量的基本概念.....	(8)
2.1.1 标量、矢量和笛卡尔张量的分析定义.....	(8)
2.1.2 矢量和张量的标记法以及加和约定.....	(10)
2.1.3 张量的性质.....	(11)
2.2. 应力分析.....	(11)
2.2.1 应力的定义和应力分量.....	(12)
2.2.2 简单应力状态实例.....	(14)
2.2.3 平衡方程.....	(15)
2.2.4 坐标变换时应力分量的变换.....	(15)
2.2.5 主应力和应力不变量.....	(18)
2.2.6 偏离应力张量和球形应力张量.....	(21)
2.3 形变分析.....	(22)
2.3.1 变形.....	(22)
2.3.2 应变的定义.....	(23)
2.3.3 应变分量的协调方程.....	(25)
2.4 应力-应变关系.....	(26)
2.4.1 广义虎克定律和应变能密度.....	(26)
2.4.2 具有正交对称性弹性材料的 应力-应变关系	

.....	(27)
2.4.3 具有纤维对称性弹性材料的应力-应变关系	(29)
2.4.4 各向同性材料的应力-应变关系	(30)
2.4.5 热应力	(32)
2.5 高分子材料力学实例分析	(33)
2.5.1 三点弯曲梁	(33)
2.5.2 有均匀分布载荷的简支梁	(34)
2.5.3 端部受集中载荷作用的悬臂梁	(35)
2.5.4 杆的扭转	(36)
2.5.5 受压球壳	(37)
2.5.6 受压圆柱体容器	(38)
第三章 高分子结构和性能基础	(40)
3.1 高分子材料的分子结构	(40)
3.1.1 高分子的链结构	(40)
3.1.2 单键的内旋转和分子链的柔性	(43)
3.1.3 分子量、分子量分布和高分子链的缠结	(45)
3.2 与高分子固体的力学性能相关的分子聚集态结构	(48)
3.2.1 高分子的无扰高斯线团模型	(48)
3.2.2 高分子材料的非晶态	(50)
3.2.3 高分子晶体	(51)
3.2.4 分子取向	(54)
3.2.5 退火、淬火和残余应力	(56)
3.3 高分子的分子运动	(59)
3.3.1 高分子材料力学性能的三种状态和两种转变	(59)

3.3.2 低于玻璃化转变的次级松弛	(60)
3.4 高分子的粘弹性	(62)
3.4.1 粘弹性材料的各种变形特性	(63)
3.4.2 线性粘弹性的力学模型描述	(64)
3.4.3 松弛时间谱和推迟时间谱	(71)
3.4.4 时-温等效原理	(73)
3.4.5 耗散能	(76)
3.4.6 非线性粘弹性	(78)
3.5 高分子材料的弹性模量	(80)
3.5.1 橡胶的熵弹性	(80)
3.5.2 高分子晶体的弹性模量	(84)
3.5.3 玻璃状非晶态高分子的弹性模量	(86)
3.5.4 各向同性结晶高分子的弹性模量	(87)
3.6 高分子的表面性能	(89)
3.6.1 表面能	(89)
3.6.2 扩散	(90)
3.6.3 溶胀和溶解	(91)
第四章 高分子材料的屈服和塑性变形	(95)
4.1 高分子材料的屈服现象	(95)
4.1.1 基本概念和定义	(95)
4.1.2 理想塑性行为	(100)
4.1.3 温度、应变率和静水应力对高分子材料屈服的影响	(102)
4.1.4 屈服准则	(104)
4.1.5 应力空间、应力空间的屈服面	(110)
4.1.6 塑性变形的应力-应变关系	(112)
4.2 高分子材料的塑性力学实验——均匀塑性变形	(112)

4.3 高分子材料的塑性力学实验——非均匀塑性变形	(117)
4.3.1 无约束非均匀塑性变形: 细颈	(119)
4.3.2 在一维方向上有约束的非均匀塑性变形: 倾斜细颈 (inclined neck)	(121)
4.3.3 在二维方向上有约束的非均匀塑性变形: 剪切带 (shear band)	(124)
4.4 高分子材料的塑性力学实验——各向异性材料的屈服	(127)
4.4.1 各向异性材料屈服的力学准则	(127)
4.4.2 静水压力对各向异性材料屈服应力的影响, 鲍辛格效应	(129)
4.5 屈服的微观机理	(132)
4.5.1 Eyring速度过程理论	(132)
4.5.2 高分子屈服的速度过程理论	(134)
4.5.3 自由体积理论	(136)
4.5.4 Robertson关于“柔性链”增多的屈服理论	(136)
第五章 高分子材料的银纹现象	(139)
5.1 引言	(139)
5.2 银纹的微观结构和形态	(141)
5.2.1 银纹的一般特征	(141)
5.2.2 电子显微镜研究银纹的微观结构	(142)
5.2.3 SAXS 研究银纹的微观结构	(150)
5.3 银纹的微力学性能	(163)
5.3.1 用光学显微镜测定银纹的应力-应变曲线	(163)
5.3.2 定量透射电镜技术研究银纹应力	(165)

5.3.3 全息技术	(169)
5.3.4 关于银纹应力分布的各种模型	(174)
5.4 银纹的引发和生长	(176)
5.4.1 银纹引发的力学准则	(176)
5.4.2 银纹引发的微观模型	(180)
5.3.4 银纹的扩展	(184)
5.4.4 银纹增厚机理	(190)
5.5 溶剂对银纹的影响	(195)
第六章 高分子材料的断裂	(203)
6.1 断裂力学的基本原理	(203)
6.1.1 经典的应力集中概念	(203)
6.1.2 裂纹失稳的能量准则和Griffith强度公式	(206)
6.1.3 裂纹扩展力和Kies-Irwin公式	(210)
6.1.4 裂纹端点附近的弹性应力场	(212)
6.1.5 裂纹失稳的应力强度因子准则	(216)
6.1.6 实际样品的应力强度因子和断裂韧性的测定	(217)
6.1.7 裂纹端部塑性区及其修正	(218)
6.1.8 J 积分概念	(227)
6.2 高分子材料的理论强度	(229)
6.2.1 高分子材料破坏的微观过程概述	(229)
6.2.2 完全取向高分子的理论强度	(231)
6.2.3 各向同性材料的强度	(232)
6.2.4 强度和杨氏模量的关系	(233)
6.3 高分子材料的微观断裂机理	(235)
6.3.1 高分子键断裂的动力学模型	(235)
6.3.2 应力诱导高分子化学键断裂的ESR谱	(237)
6.3.3 凝胶渗透色谱法 (GPC)	(242)

6.3.4 红外光谱法	(243)
6.3.5 小角X光散射技术 (SAXS)	(247)
6.4 高分子材料的脆性断裂和影响材料断裂韧性的各种因素	(250)
6.4.1 高分子材料的变形方式	(250)
6.4.2 线弹性断裂力学对脆性高分子材料的适用性和断裂韧性的测定	(252)
6.4.3 裂纹端部的塑性变形和裂端银纹	(258)
6.4.4 显微光干涉法测定裂纹端部银纹的物理、力学状态	(260)
6.4.5 影响高分子材料断裂韧性的各种结构因素	(271)
6.5 高分子材料的延性断裂	(279)
6.5.1 准弹性处理法	(279)
6.5.2 表面裂纹法	(283)
6.5.3 大尺寸样品法	(286)
6.5.4 J 积分	(287)
6.6 高分子材料的断裂过程和断面形态	(288)
6.6.1 高分子材料断裂过程的一般情况	(288)
6.6.2 高分子材料的断面形态	(290)
6.7 高分子材料断裂过程中的声发射现象	(305)
第七章 高分子材料的冲击破坏	(312)
7.1 高分子材料的冲击强度	(312)
7.2 高分子材料在冲击速率下的变形	(312)
7.2.1 冲击波在杆中的传播	(312)
7.2.2 高速冲击实验	(314)
7.3 Charpy和Izod冲击实验	(319)
7.3.1 一般概念	(319)

7.3.2 力学分析	(320)
7.3.3 用缺口样品测定高分子材料的临界裂纹扩展力 G_{IC}	(321)
7.4 落球冲击	(322)
7.5 仪表冲击试验	(322)
7.6 影响高分子材料冲击强度的各种因素	(325)
7.6.1 样品几何形状的影响	(325)
7.6.2 试验温度的影响	(326)
7.6.3 成型工艺条件对冲击强度的影响	(328)
第八章 高分子材料的蠕变破坏	(330)
8.1 引言	(330)
8.2 高分子材料大形变蠕变的一般特征	(330)
8.3 蠕变破坏	(333)
8.3.1 蠕变破坏的一般特征	(333)
8.3.2 高分子材料的蠕变破坏规律	(335)
8.3.3 估计蠕变寿命的等应变量曲线法	(340)
8.3.4 估计高分子材料蠕变寿命的经验公式	(342)
8.4 高分子材料在化学药品环境中的蠕变和破坏	(346)
第九章 高分子材料的疲劳破坏	(349)
9.1 引言	(349)
9.2 高分子在疲劳过程中的热效应	(349)
9.3 高分子材料疲劳的一般特征	(353)
9.3.1 S-N曲线和疲劳极限	(353)
9.3.2 疲劳过程	(354)
9.3.3 加载方式对疲劳过程的影响	(355)
9.3.4 疲劳过程中高分子结构的变化	(356)
9.4 疲劳裂纹的扩展	(358)

9.4.1	疲劳裂纹的扩展	(355)
9.4.2	裂端银纹的形态及疲劳裂纹的扩展	(358)
9.4.3	疲劳裂纹的不连续扩展及斑纹形态	(362)
9.5	影响疲劳性能的各种实验因素	(365)
9.5.1	试验频率	(365)
9.5.2	试验温度	(366)
9.5.3	平均应力	(367)
9.5.4	缺陷大小和表面划伤	(368)
9.6	影响疲劳性能的材料结构因素	(369)
9.6.1	高分子结构	(369)
9.6.2	分子量和分子量分布	(370)
9.6.3	橡胶改性	(371)
9.6.4	填料和增强纤维	(373)
9.6.5	增塑和交联	(373)
9.7	影响疲劳寿命的环境因素	(375)
9.7.1	溶剂应力银纹介质	(375)
9.7.2	氧气的影响	(377)
9.7.3	形成氢键的介质	(377)

第一章 绪 论

1.1 引言

研究高分子材料的抗破坏性能是非常重要的。它是人们合理使用高分子材料的需要。可以说,自从高分子材料问世以来,人们就关心它的强度和破坏问题。为了满足高分子材料的使用要求,它必须具有一定的力学强度,尤其是对长期承受中、低应力载荷、疲劳载荷或短期承受较高载荷的高分子工程材料应如此。当然,最为迫切的还是研究与国防工程密切相关的高分子材料制件的破坏问题。例如,飞机坐舱盖、火箭的固体推进剂、碳纤维复合材料的开裂破坏问题。因为这样的事故将直接造成重大的损失。近年来,随着高分子材料产量日益增加,它在工业工程中的应用比例不断增大。今天,在建筑、交通运输、油田建设、化学工业、机器制造、电器工业、家用电器设备、家具等各个领域,高分子材料以独有的性能逐渐代替了金属、木材、陶瓷等传统材料。提高高分子材料在这些领域应用中的抗破裂性能,不仅与广大人民生活密切相关,而且往往可以为国家节省大量资金,避免不必要的浪费。正因为如此,对高分子材料断裂破坏性能的研究已成为当今材料科学的一个重要方面。

其次,对高分子材料断裂机理的研究,可以为高分子新材料的合成、分子设计提供指导,也为高分子材料的成型、加工和热处理等工艺的选择提供科学依据。这方面的例子是不胜枚举的。例如,人们在认清了高分子材料的银纹——裂纹破坏机理以及伴随银纹的形成和变形过程中要吸收大量的应变能以后,通过控制橡胶相的组成和大小研制出了具有优越抗冲击韧性的橡胶增韧

塑料。对作管材用的线型聚乙烯，在聚合时共聚少量丁二烯单体以破坏其结构规整性和结晶度，从而提高了韧性而又不使模量损失过多。可以这样说，对作结构用的每一种高分子材料，都可以从材料的断裂破坏的微观机理上，对它的配方、组成和工艺提出合理建议，从而提高材料的抗破坏性能。今天，高分子物理工作对高分子材料合成的反馈作用已越来越明显。这一点正说明了，在国际上几乎对每一种作结构用的高分子材料都重视研究它的断裂机理。

但是，人们真正重视对高分子材料的强度和破坏性能的研究还是在第二次世界大战之后。当然这是因为客观上需要并具备了可能条件。喷气时代的到来，对材料强度和可靠性要求更严。同时断裂力学在金属材料中已经得到重视并取得成功。人们有可能根据断裂力学的观点去思考高分子材料的强度和破坏问题。例如，Sauer和Hsiao早在1949年已经开始研究银纹现象；与此同时美国国家标准局的Kies等受到成型的有机玻璃座舱盖顶部具有更好的抗银纹性这一事实的启发，着手研制多轴和双轴热拉伸定向有机玻璃，装配喷气式战斗机。为了评价定向有机玻璃的抗裂纹性能和得到最佳热拉伸工艺条件，他们测定了中心缺口样品的拉伸强度并计算断裂韧性 K_{Ic} ，这是高分子材料最早的断裂力学实验。1961年Berry通过大量实验，证实Griffith强度理论可用于高分子材料的脆性断裂。今天，这一理论和实验方法已成为评价高分子材料脆性破坏的重要手段。在微观方面，Hypson和Bueche分别于1953和1955年提出了分子链断裂的模型。到了60年代，随着电子技术的进步，人们借助先进的电子顺磁共振仪（ESR）、红外光谱仪（IR）、X光的小角散射（SAXS）等大型仪器，直接观察到了高分子链断裂产生的自由基、反应基团和在材料中形成的微小孔洞，证实了分子链上化学键断裂的设想。近年来，人们依靠电子显微镜、SAXS和全息技术，研究了银纹的微观结构和微