

塑料件的失效

徐佩弦 著

国防工业出版社

塑料件的失效

徐佩弦 著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

塑料件的失效/徐佩弦著. —北京:国防工业出版社,
1998.4

ISBN 7-118-01808-2

I. 塑… II. 徐… III. 塑料-失效分析 IV. TQ320

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 16936 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 14¼ 323 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月北京第 1 次印刷

印数:1—1000 册 定价:23.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技发展具有较大推动作用的专著;密切结合科技现代化和国防现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合科技现代化和国防现代化需要的新工艺、新材料内容的科技图书。
4. 填补目前我国科技领域空白的薄弱学科和边缘学科的科技图书。
5. 特别有价值的科技论文集、译著等。

国防科技图书出版基金评审委员会在国防科工委的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技工业战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第二届评审委员会组成人员

名誉主任委员 怀国模

主任委员 黄 宁

副主任委员 殷鹤龄 高景德 陈芳允
曾 铎

秘 书 长 刘琯德

委 员 尤子平 朱森元 朵英贤

(按姓氏笔划为序) 刘 仁 何庆芝 何国伟

何新贵 宋家树 张汝果

范学虹 胡万忱 柯有安

侯 迁 侯正明 莫梧生

崔尔杰

前 言

塑料以其独特的性能和经济性广泛地应用于各行各业,并走进千家万户。无论是机械,还是建筑、交通电器、轻工电子、航空航天领域的工程师都在设计、制造和应用塑料制品。由于塑料应用尚处于活跃的发展阶段,因而人们对这类高分子材料的了解和熟悉自然有个认识过程。本书着力于塑料的力学性能原理和失效特征的阐述。并作为“塑料制品设计师指南”(唐志玉,徐佩弦主编,北京:国防工业出版社,1993)一书的姐妹篇,为各行各业工程师提供塑料件设计和应用的在力学性能方面的技术咨询。众所周知,力学性能比其它性能更经常地支配着塑料件的设计、加工和应用。

本书的第一章至第七章完整描述了屈服破损、冲击断裂、蠕变失稳、疲劳寿命、力学致热、环境应力裂缝和摩擦磨损等失效形式,分析了失效机理,作了必要的力学描述,并介绍了实用实验原理和数据。第八章和第九章阐明了塑料加工中的熔合缝、取向、残余应力和收缩的质量问题及其影响因素。第十章和第十一章对塑料中各种填料和纤维对塑料件的失效影响作了系统介绍。

塑料在各种装置和设备中作为结构件应用时,必须考虑其强度、刚度、韧性和稳定性;作为受载的运动件,必须进一步考虑到疲劳寿命、力学致热、摩擦耗功和磨损速率,必须从多方面考虑塑料件在工作和环境条件下的可行性,保证整体装置和设备的可靠性。本书从塑料件的形变、损伤与破坏的有关力学失效的各种形式作了较详细的描述,并与工程应用结合起来。在许多高级、精密和尖端技术领域,失效论证相当重要,预测往往是困难的。塑料件的失效预测既依赖加工,也取决于高分子聚合物品种及其复合的填料。本书从这些方面所涉及材料科学与应用技术进行综合分析,更能满足工程应用需要。

本书是塑料工程的材料力学教科书,也是科技书。供高等院校高分子材料及相关专业的师生,也供各行业塑料制品设计、加工和应用的工程师、科技和管理人员参考。在本书编写过程中,注意到基础理论陈述简要。对近年来的新理论和新动态也扼要叙述。对失效机理分析既作宏观描述,也有微观分析。

在本书的编写过程中,得到华东理工大学材料学科主任周达飞教授全力支持和指教;得到四川联合大学塑料工程系唐志玉教授的启发和指导;更得到国防工业出版社的热忱帮助和支持。在此表示诚挚的感谢。

本书涉及大量的高分子材料科学和工程的科技资料,而且它们还在蓬勃发展中。但愿这本小书所述的有限内容有益于读者。书中的不足和谬误,希读者批评指正。

华东理工大学
高分子材料科学与工程系
徐佩弦
1996年12月

内 容 简 介

本书对塑料件失效的力学问题作了系统和深入阐述。第一章至第七章完整描述了屈服破损、冲击断裂、蠕变失稳、疲劳寿命、力学致热、环境应力裂缝和摩擦磨损等失效形式,分析了失效机理,进行了力学描述,并介绍了实验原理和数据。第八章和第九章阐明了塑料加工中的熔合缝、取向、残余应力和收缩的质量问题及其影响因素。第十章和第十一章对塑料中各种填料和纤维对塑料件的失效影响作了系统介绍。

本书为塑料工程力学的科技书,是高分子材料科学与工程专业以及相关的机械、产品设计等专业的教科书,更可供各行业从事塑料制品设计、应用和加工的工程技术人员参考。

ISBN 7-118-01808-2/TQ·39

定价:23.00 元

目 录

第一章 概述	1
1.1 失效的分析和预测	1
1.1.1 失效分析	1
1.1.2 固态高聚物	2
1.2 力学失效现象	4
1.3 弹性模量	7
1.3.1 模量和测量	7
1.3.2 影响弹性模量的因素	9
1.4 断裂力学	11
1.4.1 断裂的能量分析	11
1.4.2 裂纹板模式	12
1.4.2.1 恒定负载	12
1.4.2.2 恒定变形	14
1.4.3 裂纹尖附近的应力	15
1.4.4 应力强度因子 K_I 计算	15
1.4.5 J 积分	17
参考文献	19
第二章 屈服特性	20
2.1 各向同性高聚物的屈服特性	20
2.1.1 应力-应变曲线	20
2.1.2 屈服标准和静压的影响	22
2.1.3 温度和应变速率对屈服点的影响	24
2.2 各种形态和分子结构下的屈服特性	26
2.2.1 无定形聚合物和结晶型聚合物	26
2.2.2 取向聚合物	28
2.3 屈服失效	30
2.3.1 颈缩和冷拉	30
2.3.1.1 颈缩	30
2.3.1.2 冷拉	31
2.3.2 银纹	32
参考文献	34
第三章 冲击与断裂	35
3.1 冲击试验	35
3.1.1 摆锤式	35
3.1.2 落锤式	37

3.1.3 拉伸冲击	39
3.2 影响冲击性能的因素	39
3.2.1 试样和试验的影响	40
3.2.2 试样缺口与应力集中因子	40
3.2.3 温度的影响	42
3.2.4 冲击速度的影响	43
3.2.5 取向的影响	43
3.2.6 聚合物和橡胶增韧	44
3.3 冲击断裂	45
3.3.1 线弹性冲击机理	45
3.3.1.1 断裂能量	45
3.3.1.2 力-位移曲线	48
3.3.1.3 断裂形式和断裂表面	49
3.3.2 粘弹性脆化机理	49
3.3.2.1 断裂实验	49
3.3.2.2 断裂应变与应力	50
3.3.2.3 最小断裂能量	51
3.3.2.4 脆性断裂的临界值	52
3.3.3 弹塑性的断裂韧性	53
参考文献	54
第四章 蠕变与松弛	56
4.1 粘弹性力学及其应用	56
4.1.1 线性粘弹性	56
4.1.2 粘弹性模式	57
4.2 静态测量	60
4.2.1 蠕变和松弛的测量	60
4.2.2 叠加原理	62
4.2.2.1 应力或应变响应的叠加	63
4.2.2.2 时间-温度叠加	64
4.3 粘弹性材料的破坏	66
4.3.1 破坏现象	66
4.3.2 影响蠕变和松弛性能因素	67
参考文献	69
第五章 疲劳失效	70
5.1 疲劳寿命	70
5.1.1 持久极限	70
5.1.2 疲劳试验	71
5.1.3 塑料件的极限条件	73
5.2 疲劳机理	74
5.2.1 疲劳起因	74
5.2.2 疲劳裂纹的初始化	75
5.2.3 疲劳裂纹的扩展	76
5.2.3.1 疲劳寿命计算	76

5.2.3.2 每次循环的裂纹扩展量	78
5.3 裂纹层理论	81
5.4 冲击疲劳	83
参考文献	84
第六章 力学致热和环境失效	85
6.1 力学致热	85
6.1.1 原理和实验	85
6.1.2 动态力学分析	90
6.2 气体环境中的力学性能	92
6.2.1 气体与聚合物	92
6.2.2 气体环境下裂纹	96
6.3 环境应力裂缝	99
6.3.1 失效机理	99
6.3.2 裂缝的生长	102
参考文献	103
第七章 摩擦与磨损	104
7.1 概述	104
7.2 摩擦	106
7.2.1 滑动摩擦的理论和测试	106
7.2.2 静态和动态摩擦系数	109
7.2.2.1 静态摩擦系数	109
7.2.2.2 动态摩擦系数	110
7.2.3 影响摩擦系数的因素	111
7.2.3.1 表面接触压力	111
7.2.3.2 滑动速度	111
7.2.3.3 温度和湿度	112
7.2.3.4 表面粗糙度	114
7.2.3.5 pv 值	115
7.2.4 材料结构对摩擦性能影响	116
7.2.4.1 原子排列	117
7.2.4.2 相对分子质量	118
7.2.4.3 结晶状态	118
7.2.4.4 分子链取向	119
7.2.5 滚动摩擦	119
7.3 磨损	122
7.3.1 粘着磨损	122
7.3.1.1 理论和实验	122
7.3.1.2 影响因素	124
7.3.1.3 转移膜和 PTFE	125
7.3.2 磨蚀磨损	128
7.3.2.1 形态学磨蚀理论	128
7.3.2.2 自由状态磨料的磨蚀	130
7.3.2.3 被结合磨料和冲击磨料的磨蚀	131

7.3.2.4 力学磨蚀理论	131
7.3.3 疲劳磨损	133
7.4 高聚物复合材料的摩擦和磨损	134
7.4.1 分类和性能	134
7.4.2 影响因素	139
7.4.2.1 工作参量	139
7.4.2.2 环境因素	140
参考文献	142
第八章 熔合缝的力学性能	143
8.1 熔合缝的生成	143
8.1.1 生成原因	143
8.1.2 熔合机理	145
8.1.3 实验研究	146
8.2 熔合缝的力学性能	148
8.2.1 聚合物	148
8.2.2 改性聚合物和混合物	152
8.3 熔合缝性能改善	155
参考文献	156
第九章 注塑件的取向、残余应力和体积收缩	157
9.1 取向	157
9.1.1 实验技术	157
9.1.1.1 热收缩法	157
9.1.1.2 双折射法	158
9.1.2 取向的组成	159
9.1.2.1 流动诱导取向	159
9.1.2.2 温差诱导取向	161
9.1.3 无定形塑料注塑件的取向	163
9.1.3.1 取向的分布	163
9.1.3.2 取向与注射工艺参量关系	164
9.2 残余应力	165
9.2.1 实验技术	165
9.2.1.1 钻孔法	165
9.2.1.2 去层法	166
9.2.2 残余应力的组成	167
9.2.3 注射工艺条件的影响	168
9.3 密度分布和体积收缩	172
9.3.1 密度分布	172
9.3.1.1 骤冷试条的密度分布	172
9.3.1.2 注塑工艺条件的影响	172
9.3.2 体积收缩	174
9.3.2.1 无定形聚合物注射模塑的体积效应	174
9.3.2.2 注塑工艺条件的影响	179
参考文献	180

第十章 复合塑料的失效	181
10.1 概述	181
10.2 复合规律与力学效果	182
10.2.1 粘度和弹性模量	182
10.2.2 拉伸强度和断裂伸长率	184
10.2.3 冲击强度	187
10.3 热性能	187
10.3.1 热变形温度	187
10.3.2 热膨胀系数	188
10.4 其它力学性能	190
10.4.1 蠕变与应力松弛	190
10.4.2 磨损和疲劳寿命	191
10.4.3 动态力学性能	191
10.5 泡沫制品的失效	193
10.5.1 泡沫体的力学特征	194
10.5.2 结构泡沫体的模量	195
10.5.3 合成泡沫体的模量	196
参考文献	197
第十一章 纤维增强塑料的失效	198
11.1 纤维增强塑料的力学性能	198
11.1.1 弹性模量	199
11.1.1.1 单向长纤维	199
11.1.1.2 单向短纤维	200
11.1.1.3 拉力与纤维取向成角度	201
11.1.1.4 二维和三维的随机取向纤维	201
11.1.1.5 粘流态纤维增强塑料的粘度和纤维取向	202
11.1.2 强度	203
11.1.2.1 单向纤维	203
11.1.2.2 层合板	205
11.1.3 热性能	206
11.1.4 疲劳性能	207
11.1.5 蠕变性能	209
11.2 纤维增强塑料的失效	209
11.2.1 界面脱粘的微观力学	209
11.2.2 冲击失效	212
11.2.3 剪切失效	214
11.2.4 压缩失效	215
参考文献	217

第一章 概 述

与金属材料 and 金属制品相比,塑料件在抵抗形变、损伤与破坏时有许多固有特性,而且有很大差距。本章先介绍涉及失效的各个方面和各种因素。然后陈述固态高聚物的弹性模量和断裂力学的基础知识。

1.1 失效的分析和预测

设计塑料件时必须分析和预测它的失效。这项工作的基础是掌握固态高聚物的力学性能。

1.1.1 失效分析

塑料材料由于它的性能和经济性而被广泛应用。多样的品种和良好加工性,使它成为电器与建筑等各产业应用比例不断上升的新材料。从包装与农用的薄膜到刚性板、管材与异形材,还有各种柔度的结构泡沫件。有各种大小的容器,复杂的壳体;还有替代金属的杠杆、凸轮、齿轮、轴承、传送带、弹簧、制动器与联接件等机械零件。必须保证这些塑料件在使用期限内不被破坏;形变与损伤不超过允许量。

塑料件设计时,工程技术人员必须首先考虑塑料件的功能、力学性能指标和工作环境^[1]。按塑料材料测试条件和方法获得的性能数据,不能直接作为设计塑料制品的依据。因为塑料在加工过程中会损失一些力学性能。如注射模塑的塑件由于熔合缝存在,ABS制品的力学性能损失约(10~30)%;而PMMA与PS等制品会损失30%以上。塑料注射和挤出成型会造成制品力学性能的各向异性,垂直取向方向性能会有损失。又因为塑料对应力、应变,温度和时间,甚至尺寸等的敏感性,使材料试样性能与塑料件有很大差距。

通常将材料性能数据作为选用塑料品种的依据。也可将材料性能测试的试样、条件和方法,与塑料件的形状与尺寸、实际工作条件进行分析比较,来推测塑料制品的力学性能。这在工程中很有必要,而且是现实的。本书将帮助读者掌握这方面的基础知识和分析能力。

对于各种形状的塑料制品,电线电缆、管件与管接头、薄膜、片材与板材、结构泡沫和模塑制品等都各有专门的力学性能和工作环境的实用试验标准。对于不同用途的塑料件,汽车、铁道、船舶、航空、宇航、建筑、电器、医用、农用、包装、日用与体育等,各有其行业的实用性试验标准和指标。实用性试验(Performance test)与塑料材料试验的原理是相同的。如PC安全帽的冲击试验,采用材料试验的落锤冲击原理和方法。只需附设人头模型,重新设计落锤和砧座。又例如环境应力裂缝试验,塑料管与材料试验区别在于试样的来源。前者应从挤出的塑料管中截取。模拟环境的“加速试验”,经常用来预测各种塑料件的失效寿命。温度-时间等效原理和叠加方法,是塑料件长时期的力学性能预测的重要手段。本书

将帮助读者设计或掌握各种塑料件的实用性试验方法。

现代塑料件的设计往往就是材料设计。塑料件的力学指标经常要通过配方来实现；材料配方的优化最终要以塑料件的失效来检验。玻璃纤维充填的塑料件可提高刚性和强度。各种添加剂可改善塑料件所需的力学性能。改变金属零件的力学性能只有通过热处理或表面处理。改变金属的化学成分要经高温冶炼。而塑料的一般填料改性、增塑或增强，通过混炼和塑化在常用塑料成型机械上就可实现。揭示高分子聚合物及其复合材料失效的原因，是探索新材料的必由途径。橡胶粒子增韧新材料出现，与本世纪 50 年代就开始的银纹化研究有关。复合塑料制品离不开材料多相界面的脱粘的研究。本书将帮助读者从原材料寻觅塑料件失效的原因。

1.1.2 固态高聚物

塑料是以高聚物为基体的复合材料。塑料性能主要取决于固态聚合物的化学结构。玻璃态转化温度是塑料力学等性能的突变点。

聚合物的力学性能取决于内聚力；取决于化学键力和分子间的作用力。可以推测 C-C 键、C-O 键和 C-N 键所具有作用力。破坏这种共价键需 $(335 \sim 378) \text{ kJ/mol}$ 或 $(5 \sim 6) \times 10^{19} \text{ J/键}$ 。共价键的有效距离非常小，为 $1.5 \text{ \AA}$ ($1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$)。所以破坏一个共价键的作用力需 $(2 \sim 5) \times 10^{-9} \text{ N/键}$ 。

氢键的离解能为 21 kJ/mol ，作用范围 $2.8 \text{ \AA}$ ，破坏力是 10^{-10} N/键 。分子间的范德华 (Van de waals) 作用力更弱，离解能 8.4 kJ/mol ，作用范围约 $4.0 \text{ \AA}$ ，破坏力 $2 \times 10^{-11} \text{ N/键}$ 。常温下的分子热运动不能削弱或破坏化学键。在负载作用下较弱的氢键和范德华力比主价键容易破坏。

一束截面积 1 cm^2 的聚乙烯分子链。以每分子链所需面积 $20 \text{ \AA}^2$ 计，相互之间紧密排列则有链 5×10^{14} 条。每条分子链拉断力为 $5 \times 10^{-9} \text{ N/键}$ ，就需 $25 \times 10^5 \text{ N/cm}^2$ ($2.5 \times 10^4 \text{ MPa}$) 的破坏力。高度取向和结晶的聚乙烯纤维最大的拉伸强度仅为 $(1.4 \sim 1.6) \times 10^3 \text{ MPa}$ 。实际强度是理论强度的 $1/15 \sim 1/20$ 。整体的聚乙烯是理论强度的 $1/100$ 。产生巨大差距原因，是没有一个试样可以做到所有大分子链在同一截面上同时断裂。由于分子链的长度是有限的；材料的结构中存在各种不完美之处，总会有一些分子链先行断裂。这就使应力集中于已减少了的化学键上，剩余的键就急剧断裂了。材料破坏是由结构中的弱点所引起的。而且固态高聚物在拉伸的大变形负载下，网络中的分子链的变形是不均匀的。这使一些分子链比较其它链更加敏感。这些分子链断裂后，其余分子链依次受到更大的变形，最终发展成整体的灾难性断裂。

首先是主链决定了固态聚合物的力学性能。影响性能的化学结构因素还有：

- (1) 分子量与分子量分布；
- (2) 支化和侧基；
- (3) 交联；
- (4) 结晶度和结晶形态；
- (5) 共聚、嵌段与接枝；
- (6) 增塑；
- (7) 分子取向；

(8)聚合物的混合；

(9)以上几个因素的综合。

本书的第九章将对注塑件的取向作详细分析。本书将在第十章和第十一章，分别对刚性粒子充填的聚合物和纤维增强塑料作较集中的陈述。

固态高聚物的力学性能直接与热性能有关。对于无定形聚合物，在玻璃态转化温度 T_g 以下呈现玻璃态又称普弹态。在 T_g 以上与粘流温度 T_f 之间是高弹性。无定形聚合物处于高弹态时，弹性模量低，柔软而富有弹性；形变时有明显的热效应。常温下实用塑料属玻璃态；而橡胶类为高弹态。习惯上将无定形聚合物的玻璃态和高弹态统归为固态。

聚合物分子链的热运动有运动单元的多重性。既有大分子链运动；也有分子链的一部分：支链、侧基和链段的运动。另一特点是运动过程有时间性，有分子运动的蠕变和松弛。在 T_g 温度下，大分子链处于被冻结状态，只有小的侧基、支链单元才能微小运动。在 T_g 温度以上，整个大分子链移动还不可能。但热运动能量足以产生链段的旋转、位移。其分子链的形态在外力作用下可以伸直；外力解除后可以回复到卷曲状态。因此，高弹态的高聚物的模量仅为 $(0.1 \sim 10) \text{MPa}$ ，而普弹态通常有 $(10^4 \sim 10^5) \text{MPa}$ 。

对于结晶型聚合物，熔点 T_m 是固态和粘流态的相转变温度。实用的结晶型聚合物实际上大都是半结晶聚合物，在有序的结晶形态外，无定形分子链的组分影响着固态性能。因此，也存在玻璃态转化温度对结晶型聚合物力学性能影响。玻璃态转化温度 T_g 是高分子的链段运动冻结与解冻的转变温度。 T_g 是固态高聚物力学性能的突变点；也是研究分析无定形聚合物性能的参照点。表 1-1 是一些高聚物的玻璃态转化温度和熔点^[8]。

表 1-1 高聚物的玻璃态转化温度和熔点

材料代号	英文名称	材料名称	$T_g / ^\circ\text{C}$	T_f (或 T_m) / $^\circ\text{C}$
PE	Polyethylene	聚乙烯	$\sim -40, -120$	137(141)
PP	Polypropylene(isotactic)	聚丙烯(全同立构)	-8	176(182)
	Polyisobutylene	聚异丁烯	-70(-73)	128
NR	Polyisoprene(cis)	聚异戊二烯(顺式)	-73	28(36)
	Polyoxymethylene	聚氧化甲烯	-83	181(198)
	Polyethylene oxide	聚氧化乙烯	-70	66
PVM	Polyvinyl methyl ether	聚乙烯基甲基醚	-21(-13)	144
PVI	Polyvinyl isobutyl ether	聚乙烯异丁基醚	-18(-27)	115(165)
PS	Polystyrene(atactic)	聚苯乙烯(无规)	100(105)	
PS	Polystyrene(isotactic)	聚苯乙烯(全同立构)	100	240(250)
PAA	Polyacrylic acid	聚丙烯酸	106(97)	
PMMA	Polymethyl methacrylate (syn-diotactic)	聚甲基丙烯酸甲酯(间同立构)	105	>200
	Polymethyl methacrylate(isotactic)	聚甲基丙烯酸甲酯(全同立构)	38	160
PVF	Polyvinyl fluoride	聚氟乙烯	40	200
PVC	Polyvinyl chloride	聚氯乙烯	87(81)	227(273)
PVDF	Polyvinylidene fluoride	聚偏二氟乙烯	-40(-46)	

(续)

材料代号	英文名称	材料名称	$T_g/^\circ\text{C}$	T_f (或 T_m)/ $^\circ\text{C}$
PVDC	Polyvinylidene chloride	聚偏二氯乙烯	-18	198(190)
PTFE	Polytetrafluoroethylene	聚四氟乙烯	-20	327(330)
PVAC	Polyvinyl acetate	聚醋酸乙烯	32	
PVK	Polyvinyl carbazole	聚乙烯咪唑	208(-227)	
PVFM	Polyvinyl formal	聚乙烯醇缩甲醛	105	
PVB	Polyvinyl butyral	聚乙烯醇缩丁醛	49(59)	
EC	Ethyl cellulose	乙基纤维素	43	
PVAL	Polyvinyl alcohol	聚乙烯醇	85	
PC	Poly(bisphenol-A) carbonate	聚碳酸酯(双酚)	145	267(220)
PETP	Polyethylene terephthalate	聚对苯二甲酸乙二酯	69	265(325)
PA6	Polyamide	聚酰胺 6	40~50(100 干燥)	225(219)
PA12	Polyamide	聚酰胺 12	42	179
PA66	Polyamide	聚酰胺 66	50(57)	265(260)
POM	Polyoxymethylene	聚甲醛	-50(-85)	181

已知玻璃态转化温度最低是硅橡胶, $T_g = -143^\circ\text{C}$ 。刚性无定形聚合物 PS 和 PC, 有较高的 100°C 和 145°C 的 T_g 值。可以利用固态高聚物物理性能随温度改变时, 在 T_g 有迅速的变化来测转化温度。这些性能包括膨胀系数、比热、振动下的动态模量或损耗正切、光折射率、电性能等。

与化学结构有关的因素影响 T_g 。其一是主链。由单键组成的主链 PE(-70°C) 和 POM(-50°C) 等的 T_g 较低。主链中含有双键聚丁二烯(-85°C) 和聚异戊二烯(即天然橡胶 -70°C) 主链的柔性好, T_g 也很低。反之, 主链中含有苯基 PETP(69°C) 和 PC 有较高 T_g 。其二是极性。侧基的极性大内聚能密度高, T_g 也就高。如 PVC 和聚丙烯酸 PAA 有 T_g 为 87°C 和 106°C 。其三是对称性。对称性较好的 PP(-8°C) 和聚异丁烯(-70°C) 分子链比非对称如 PS 等, 有较低的 T_g 。这是因为对称性有利链段的卷曲与旋转。此外, 分子量增大, 交联度的提高, T_g 也就较高。增塑会降低高聚物 T_g 。共聚后的 T_g 介于各单体均聚物的 T_g 之间, 相当于内增塑。

1.2 力学失效现象

除了上述化学结构因素外, 固态高聚物的力学性能还取决于外部环境和作用负载的类型。大致可以分成如下各方面的因素。

(1) 温度 比起金属, 塑料是对环境温度很敏感的材料。必须注意在低温下的固态高聚物的性能。必须熟悉各种塑料的状态转变温度 T_g 、 T_f 与 T_m 。还必须了解各种环境和力学状态下的临界温度, 如环境应力开裂的起始温度等。

(2) 时间 在长时期的应力与应变作用下, 塑料响应有蠕变和松弛的行为。塑料的力学性能是时间的函数。粘弹性在塑料件设计和应用中必须考虑。施加载荷时应力和应变

速率也必须关注。如冲击的变形速率提高会使失效由塑性断裂转变成脆性断裂。此外,作用负载力或变形随着时间作周期性变化时,其频率也影响疲劳和动态力学性能。

(3)压力 是指气体或液体的静压力。在高压和($0 \sim 1 \times 10^5$)Pa 气压下的各种塑料的力学行为,对一些在特殊场合使用的塑料件至关重要。在真空中的复合塑料,比常压下的磨损速率有的降低;有的提高惊人以致会出现灰尘化。

(4)环境气体和液体以及湿度 除了惰性气体和液体,各种气体和非溶剂的液体对塑料件有塑化、脆化、溶胀、脱粘和开裂等作用。这是个缓慢的过程。

(5)热状态和热历史 塑料件大多是将塑料加热后成型。把塑料加热成熔体或高弹态在压力下流动变形。冷却固化后的力学性能相当复杂。对塑料件的分子取向等现象必须作热历史分析。

(6)作用负载的类型 有恒定力负载和恒定变形负载;也有恒应力和恒应变负载。按材料力学的负载与试样关系,有拉伸、压缩、弯曲、剪切和扭转五种基本类型,如图 1-1 所示。

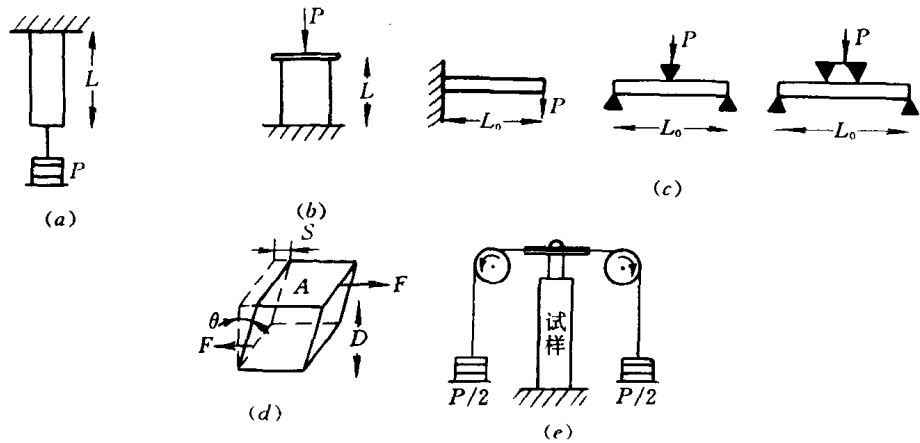


图 1-1 塑料材料的五种基本负载类型

(a)拉伸;(b)压缩;(c)弯曲(悬臂、三点、四点);(d)剪切;(e)扭转。

在图 1-1(d)所示的剪切单元体上,剪切应力 τ 和剪切应变 γ 分别为

$$\tau = \frac{\text{剪切力 } F}{\text{剪切表面 } A} \quad (1-1)$$

$$\gamma = \frac{\text{剪切位移量 } S}{\text{两剪切面间距离 } D} = \tan \theta \quad (1-2)$$

可得到剪切弹性模量,在弹性范围内有

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1-3)$$

从输入负载与响应的特征分类,在拉伸试验下就有图 1-2 中的四种类型。蠕变试验是作用恒定的负载拉力 P ,测得应变与时间的关系 $\varepsilon = \varepsilon(t)$ 。松弛实验作用了恒定拉伸应变,测得响应拉力与时间的关系 $P = P(t)$ 。蠕变试验通常在工程上更为有用,测量也方便。松弛实验较为困难。在应力-应变试验中要保持恒定的拉伸应变速率 $\dot{\varepsilon} = \text{常数}$,图示了输出力