

研究生规划教材

高分子材料强度 及破坏行为

傅政 编著



324.01
32

化学工业出版社
教材出版中心

研究生规划教材

高分子材料强度及破坏行为

傅 政 编著



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料强度及破坏行为/傅政编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6

研究生规划教材

ISBN 7-5025-7399-2

I. 高… II. 傅… III. ①高分子材料-材料强度-研究生-教材
②高分子材料-断裂力学-研究生-教材 IV. TB324.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070838 号

研究生规划教材
高分子材料强度及破坏行为

傅 政 编著

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 王 琪

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 198 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7399-2

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

高分子材料在现代工程技术领域中的应用日益广泛。在诸多力学性质中其强度和破坏行为的研究业已引起国内外材料工作者的重视,并取得了一些可喜的研究成果。高分子材料强度及破坏行为具有微观、细观和宏观多结构层次的特征;涉及材料学、固体力学、化学和物理学等学科领域,具有多种学科相互渗透的特点;内涵丰富,具有巨大的直接或间接的经济和社会效益。

本书是在多年教学讲稿的基础上收集了近年来的相关著作和文献资料编撰而成的。编写内容注意重点突出,说明要义,力求深入浅出地介绍有关强度和破坏方面的基础知识和概念,体现系统性和实用性的特点。希望成为高分子材料与相关专业的大学生、研究生以及科研和工业技术部门的科技工作者初涉该领域的基础参考书。

本书的绪论部分主要阐述了高分子材料的破坏过程及其特征,从唯象论和分子论两方面概括介绍了材料强度与破坏行为的研究方法及其进展。第1章是基础知识,包括材料的应力状态与应变状态以及几种基本形变类型的力学概念、高分子材料的线性和非线性应力-应变曲线特征、屈服现象与银纹化的判据及其与材料破坏的相关性分析、应变能与弹性应变储能函数的热力学含义等。第2章较为系统地论述了高分子材料强度的微观理论和 Griffith 强度理论,对影响高分子材料强度的因素进行了简单的分析。第3章是高分子材料断裂力学基础,不拘泥于深邃的力学理论陈述,侧重线性与非线性断裂力学参数在高分子材料破坏行为中的应用,结合断裂表面的形貌特征解析,显现基于断裂力学理论表征高分子材料破坏行为的可预测性和可靠性。第4章和第5章主要讨论了高分子材料冲击破坏、疲劳破坏和摩擦磨损这几种破坏行为的机理及影响因素,着重探讨了塑料增韧机理和技术。第6章重点阐述纤维增强高聚物的结构与损伤特征,初步分析了连续纤维和短纤维增强复合材料的强度和增强效果。在书末列举了参考文献,供读者参考、查阅。

本书在编写过程中得到了化学工业出版社的热情鼓励和支持,青岛科技大学高分子科学与工程学院和高分子工程材料研究所的同事们给予了诸多协助,在此一并表示衷心的感谢。

限于编者的水平和知识面,书中的欠妥之处,诚望广大读者提出宝贵意见并予以批评指正。

编 者

于青岛科技大学

2004 年 8 月

内 容 提 要

高分子材料强度及破坏行为是力学性能中最为重要的。本书从力学的基本知识入手,较翔实地介绍了高分子材料的应力-应变行为、高分子材料的强度理论和断裂力学基础内容、高分子材料破坏过程与特征,并涉及冲击破坏与塑料增韧、疲劳和摩擦磨损以及纤维增强高聚物的强度与破坏等内容。论述力求层次分明,深入浅出,不失重点;不仅反映了传统的内容,也尽量反映新的研究成果。

本书可作为高等学校中高分子材料及相关专业的研究生及高年级本科生的教学参考书,也可供从事有关高分子材料科研和生产的科技人员阅读参考。

目 录

绪论	1
0.1 破坏过程与特征	1
0.1.1 破坏过程	1
0.1.2 高分子材料破坏过程特征	1
0.2 破坏现象的研究方法	4
0.2.1 以断裂力学为基础的强度理论	4
0.2.2 关于强度与破坏的分子理论	5
第1章 高分子材料的应力-应变行为	7
1.1 高分子材料的力学状态	7
1.2 应力与应变	8
1.2.1 应力与应变的概念	8
1.2.2 应力状态与应变状态	11
1.2.3 常见的基本形变类型	14
1.2.4 广义虎克定律	16
1.3 应力-应变曲线	17
1.3.1 线性和非线性应力-应变曲线的概念	17
1.3.2 高分子材料的应力-应变曲线特征	19
1.4 屈服与银纹化	23
1.4.1 屈服行为	23
1.4.2 银纹化	29
1.5 应变能与弹性应变储能函数	31
1.5.1 应变能的热力学概念	31
1.5.2 弹性应变储能函数	32
第2章 高分子材料的强度理论	34
2.1 高分子材料强度的微观理论	34
2.1.1 理论强度的原子分子论述	34
2.1.2 动力学理论	35
2.1.3 Flory 分子网络理论	37
2.2 Griffith 强度理论	38
2.2.1 裂纹端部的应力分布特征	38
2.2.2 Griffith 理论	39
2.3 影响高分子材料强度的因素	41
2.3.1 化学结构	41
2.3.2 分子量及其分布	42

2.3.3	结晶与取向	43
2.3.4	温度和形变速率	44
2.3.5	填料与增塑剂	45
2.3.6	应力集中物	47
2.3.7	环境因素	48
第3章	高分子材料的断裂力学基础	50
3.1	线弹性断裂及表征	50
3.1.1	应力强度因子与断裂韧性	50
3.1.2	能量释放率	55
3.1.3	影响断裂韧性的因素	56
3.2	非线性断裂及表征	59
3.2.1	J 积分及应用	59
3.2.2	非线性断裂的能量释放率	63
3.3	断裂表面的形貌特征	66
3.3.1	断面形貌的基本模式及分析测试方法	66
3.3.2	脆性断裂的断面形貌特征	67
3.3.3	延性断裂的断面形貌特征	68
第4章	冲击破坏与塑料增韧	71
4.1	冲击破坏行为	71
4.1.1	冲击强度及测试方法	71
4.1.2	冲击破坏行为的断裂韧性	73
4.1.3	影响冲击强度的因素	74
4.2	弹性体增韧塑料	77
4.2.1	弹性体增韧体系的结构特征	77
4.2.2	弹性体增韧机理	78
4.2.3	弹性体增韧的断裂特性	81
4.2.4	影响增韧效果的结构因素	81
4.3	非弹性体增韧塑料	84
4.3.1	有机刚性粒子增韧	84
4.3.2	无机刚性粒子增韧	85
第5章	疲劳和摩擦磨损	88
5.1	疲劳破坏行为	88
5.1.1	塑料的疲劳	89
5.1.2	橡胶的疲劳	92
5.1.3	关于热疲劳	95
5.2	摩擦磨损	97
5.2.1	摩擦的基本概念	97
5.2.2	磨损特征与机理	100
5.2.3	影响摩擦磨损的因素	103
5.2.4	摩擦磨损中的表面力化学反应	105

第 6 章 纤维增强高聚物的强度与破坏..... 108

6.1 纤维增强高聚物的结构与损伤特征 108

6.1.1 基体材料与纤维材料 108

6.1.2 界面层与界面结合力 110

6.1.3 纤维增强高聚物中的损伤特征 111

6.2 连续纤维增强复合材料 113

6.2.1 单向纤维增强材料中的应力分析 113

6.2.2 单向纤维增强材料强度的简化计算 115

6.2.3 层合复合材料 116

6.2.4 连续纤维复合材料的疲劳 117

6.3 短纤维增强复合材料 117

6.3.1 短纤维增强材料中的应力分布与增强机理 118

6.3.2 影响短纤维增强效果的因素 119

参考文献..... 123

绪 论

不管是传统材料还是新材料都是在一定的环境和载荷下使用，它们都会遇到强度、破坏及使用寿命的问题。简单地讲，强度是材料抵抗变形或破坏的能力；破坏现象泛指材料所产生的断裂、疲劳、磨损等物理力学性能的失效行为。据某些工业化国家的统计，因材料和结构的破坏所造成的损失约占国民经济生产总值的 8%~12%。因此，从宏观与微观相结合的角度研究材料的强度与破坏现象，研究材料结构与性能间关系，建立起有关物理（数学）模型和相应的力学理论，为材料的合理使用，达到正确预报使用时的可靠性、稳定性及耐久性业已成为材料工程的热门课题和任务。

目前，高分子材料作为一种新型结构材料，由于具备一系列优异的物理力学性能，已经在中国的工农业生产、高科技以及日常生活中得到广泛应用。对高分子材料进行工程设计时，必须了解它们的强度和破坏行为以及它们对力学加载的响应，了解它们是如何依赖于温度和时间的，必须考虑材料经过多长时间、以什么方式发生破坏，这便是研究高分子材料强度和破坏现象的主要目的。高分子材料强度与破坏的研究始于 20 世纪 20 年代对纤维材料强度的研究和 30 年代橡胶弹性理论的提出。特别是近 40 年来，研究高分子材料的强度和破坏的各种强度试验方法、对强度和破坏现象进行的实验研究和理论解析均取得了较大的进展。

0.1 破坏过程与特征

0.1.1 破坏过程

一般地，破坏现象是材料在外力、温度和环境等因素作用下使材料内部产生损伤，进而导致宏观力学性能劣化、失效和最终断裂。破坏过程的本质是材料的微观和细观结构的不均匀性和缺陷造成不同程度的损伤，包括微观损伤和细观损伤，这些损伤在力学过程中逐渐发展，最终形成宏观裂纹，导致材料破坏，材料的破坏过程如图 0-1 所示。

由图 0-1 看出，材料破坏行为的发展过程呈现空间尺度的层次性。可以粗略地认为：微观损伤是 10^{-10} m 量级的缺陷；细观损伤是 10^{-6} m 量级的缺陷；宏观缺陷是 10^{-3} m 量级以上的缺陷。材料的破坏问题与损伤有着密切的内在联系。毫米量级以上的宏观缺陷是由微观损伤和细观损伤扩展、聚集、演变而成，即损伤是在载荷和环境的作用下由材料的微观结构和细观结构中的缺陷而引起的性能逐步劣化的过程。材料不同，其损伤机制不同，而同一种材料的损伤机制又因环境及受力状态不同而改变。研究表明，这种损伤发展演变的过程往往占材料总寿命的 80%~90%，而宏观裂纹的形成、扩展、断裂所经历的时间一般只占材料总寿命的 10%~20%。材料损伤的发展与演变是材料破坏的先兆。

0.1.2 高分子材料破坏过程特征

高分子材料的破坏是一种非常复杂的现象，是由弥散分布的微观损伤和细观损伤发展与汇合而成为宏观裂纹，再由宏观裂纹演变至灾难性失稳扩展而断裂的过程，具有以下特征。

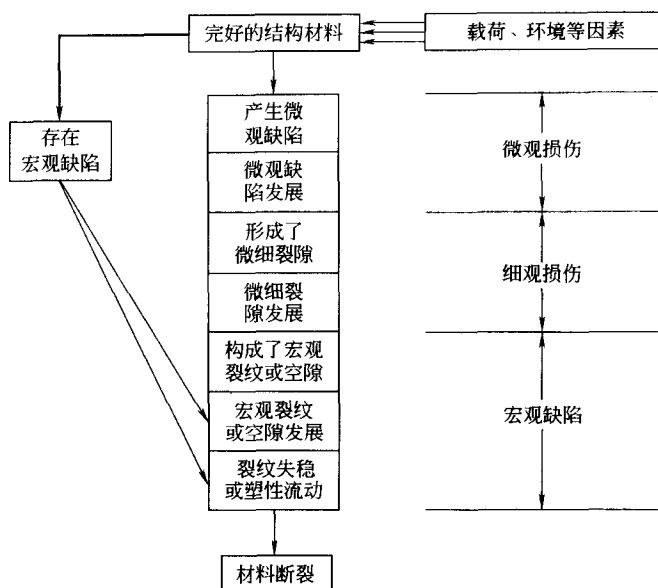


图 0-1 材料的破坏过程

0.1.2.1 破坏过程是宏观与微观相结合的多层次过程

由于高分子材料结构的多层次性，决定了其破坏行为的多层次性和复杂性。从原子、分子的微观水平上看，所有的高聚物都有强烈的各向异性和不均一性，高分子的微观结构（诸如分子链的结构、构型和构象等）中存在空穴、断链、位错等缺陷，造成了材料的微观损伤。如图 0-2 所示为微观损伤示意，包括分子链末端的凝聚体、数根没有缠结分子链间的空穴、缠结的分子链、分子链束沿应力方向取向的部分等。当高聚物受力时，结构中较弱的部分发生链断裂或链滑移，形成空穴。有人作过统计计算，假若分子链的直径为 $0.4 \sim 2.0\text{nm}$ ，长度为 $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$ ，则高聚物中每立方微米即存在一个空穴。这些空穴拉伸后，达到数十纳米时，用小角 X 射线衍射法可以检测到。

细观损伤主要包括以下几种。

① 由微观损伤发展与汇合形成的空隙、微裂纹等，细观损伤示意如图 0-3 所示。已经证实高分子材料一般都存在由微观损伤而产生的“固有损伤”，其长度约为 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{cm}$ ，其宽度约 $60 \sim 110\text{nm}$ 。

② 多相体系材料中的异质界面损伤。多相材料的破坏往往源于硬软相的界面，若界面

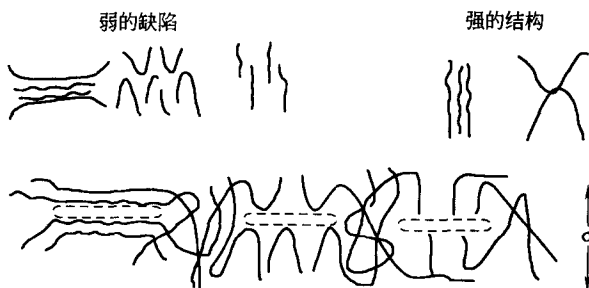


图 0-2 微观损伤示意

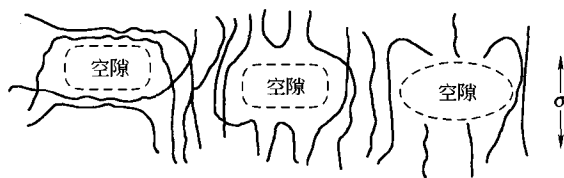


图 0-3 细观损伤示意

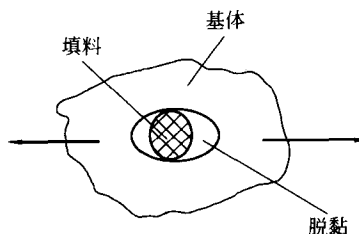


图 0-4 异质界面损伤示意

强度较低，会发生沿界面的脱开（脱黏），异质界面损伤示意如图 0-4 所示。沿界面的微裂纹也可以拐出界面，切入高聚物基体内部。

③ 加工成型过程中由于工艺、机械、温度、湿度或各种物理化学作用产生的银纹、瑕疵、微孔、杂质及其他缺陷等。

宏观裂纹是由细观损伤发展与汇合而成，当宏观裂纹发展演变至灾难性失稳扩展裂纹时，材料便最终破坏。

所以破坏过程是从化学键尺度到宏观尺度跨越了约 10^7 数量级尺度的过程，是一个集微观、细观和宏观相结合的多层次过程。

0.1.2.2 破坏过程具有松弛特征，对时间、温度有较强烈的依赖性

高分子材料的力学行为有很大的温度依赖性和时间（速率）依赖性，因此温度和时间是研究高分子材料力学性能中特别需要加以考虑的两个重要参数。高分子材料这种黏弹特性使其破坏过程也较强烈地依赖于温度或时间，试验证明，破坏过程是一个随温度和时间而发展并且涉及分子链连续断裂的非平衡过程。时-温等效性原理也适用于高分子材料的破坏特性。

0.1.2.3 破坏过程是逐渐发展的、不可逆的耗能过程

高分子材料的黏弹性使其破坏过程具有非平衡的特性。这种不可逆的非平衡过程包括分子链的连续不可逆断裂、断裂处或其附近的分子链段运动相关的力学损耗和塑性变形产生的不可逆能量损耗。这种逐渐破坏过程将导致材料整体损坏或断裂成数段。

0.1.2.4 破坏过程中伴随物理化学现象

高分子材料在外界力场或热、声、光等各种能量的作用下，在破坏过程中，往往伴随有电子的激励现象、力化学反应以及银纹化和应力开裂等物理化学现象，并非单纯的力学破坏过程。

(1) 电子激励现象 高分子材料在力场或热、声、光等各种能量的作用下，可以产生电场或磁场。比如，当外力作用时，承受负荷的高分子主链的化学键具有亲电子的能力，在破坏过程中发生电子迁移运动而产生受激电子，所释放出受激电子的能量约为十几或几十电子伏特。在材料裂纹的边缘电荷密度存在差异，电荷密度较大的地方，即为应力集中点或断裂点。

在拉伸 β -古塔波橡胶时，分子主链的共价键被拉伸，结构单元相互滑移，进而发生较大形变至破坏，产生受激电子。随着拉伸比的增加，电子的激励作用将增强。在破坏过程中，开始受激电子的强度随时间的延长而增加。受激电子强度与形变时间的关系如图 0-5 所

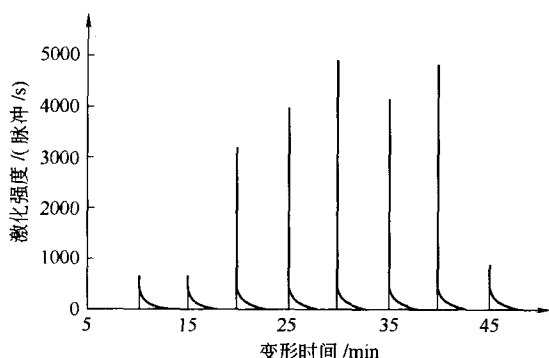


图 0-5 受激电子强度与变形时间的关系

示,当受激电子的强度达到 5×10^3 脉冲/s,试样开始断裂,在试样完全断裂前,受激电子强度显著下降,当下降至 1×10^3 脉冲/s 时,试样完全断裂。

在破坏过程中除产生受激电子外,还可能产生自由基或离子等活性中心。当自由基和电荷重合时能发出光亮,这种光亮是由电子激发能转为光能所致,故称为受激发光,可由光电仪器测出。由于破坏过程中存在放电现象,也会产生变化的磁场,因此也会辐射电磁波,电磁波的频率约为

20~30kHz。这些现象的产生均与受激电子相关联。

(2) 力化学反应 高分子材料在破坏过程中,由于化学键的断裂而产生自由基和离子等活性中心,在空气、热、光等环境中将导致裂(降)解或结构化反应。特别是在动态破坏过程中,比如橡胶的疲劳过程,这种力化学反应将对橡胶材料的强度性能和寿命产生较大的影响。

(3) 银纹化 在较高的应变下,许多高聚物(如 PVC、PE、PP 等)会由于“空化”而发生变形,形变区域显现白色,称为应力白化(即内部银纹化);在某些活性环境物质(如液体、油脂及某些气体)的存在下会使塑料的银纹化大大加速,促进银纹化破裂。从力学状态看,银纹化造成材料损伤,是材料宏观断裂破坏的先兆。

0.2 破坏现象的研究方法

材料强度与破坏的研究属于固体力学的领域,它的历史可以追溯到牛顿以前。传统的强度理论认为,材料承受载荷时其最大特征应力达到材料抗力时,便发生破坏,是以经验性数据为基础,依据许用应力和安全系数选择使用材料。这种经验的直观的传统强度理论忽略了材料强度不仅与载荷水平有关,还与裂纹(缺陷)的几何形状有关,因此不能描述裂纹端部力场的奇异性,不能解析材料实际强度远低于理论强度的原因,不能解释出现的低应力情况下的断裂现象。随着工业的发展,新材料不断出现,老材料的使用条件和范围也发生了很大变化,不断出现的断裂事故要求人们进一步深入研究材料强度与破坏理论。借助连续介质力学理论与实验方法,对传统的金属材料 and 无机非金属材料的研究实现了突破,在 20 世纪 40 年代至 60 年代建立了线弹性断裂力学和弹塑性断裂力学。从 70 年代以来,高分子材料的断裂力学在国内外逐渐发展起来,达到定量或半定量地估算材料寿命,为制定选材规范、研制新材料等奠定了新的理论基础。

材料所以达不到理想强度,是由于材料中都存在这样或那样的损伤或裂纹。这些损伤或裂纹的存在,不仅降低了强度,而且在重复的低应力作用下时间长了也会破坏。目前研究高分子材料强度与破坏的理论基础是断裂力学和强度的分子理论。

0.2.1 以断裂力学为基础的强度理论

依据连续介质力学的观点,可以把高分子材料看作是均一的力学连续介质,即不考虑材料的分子结构,材料内各物理量都是连续的、均一的,可以用坐标和时间的连续函数来描

述。断裂力学就是假定研究对象是连续介质,研究材料的损伤、变形、宏观裂纹的形成以及裂纹的扩展规律直至材料破坏的过程,从中建立起材料的损伤尺寸、工作应力以及抵抗裂纹扩展能力三者之间的定性和定量关系,可分为宏观断裂力学和细观断裂力学。宏观断裂力学重点研究宏观裂纹的形成和扩展的机制,直至材料破坏,以断裂等破坏终极现象作为防范目标,提出以断裂韧性理论为中心的破坏准则体系,将材料的破坏抗力唯象地反映在带裂纹标准试样的断裂指标上。细观断裂力学重点研究材料内部的微细损伤(如微空隙、微裂纹、界面失效等)的产生和发展,以及引起受损材料的宏观力学行为的变化。

高分子材料作为弹性固体研究时,可用线性断裂力学或非线性断裂力学来处理。理论上已经对高分子材料的断裂韧性作了定义,指出了正确应用的条件;许多文献研究了高分子材料中裂纹的产生和发展,并提出一些从临界应力、断裂韧性和断裂能来估算裂纹扩展速度的定性或定量方法;从断裂韧性或断裂能对温度、时间的依赖性等黏弹性进行了深入研究。

关于损伤的检测技术,可概括为直接测试法和间接测试法两种。直接测试法利用近代测试手段,如电子显微镜、渗透 X 射线技术、断层扫描(CT)技术等,直接检测材料中各种微(细)观损伤(缺陷)的数目、形状大小、分布状态、微裂纹的性质以及各种损伤所占的比例等。间接测试法利用材料的微细结构的不同决定了其物理性质(如力、光、声、热、电、磁等)变化,根据测试材料的某种物理性质的变化来描述材料中损伤的状态和发展,间接地分析材料的受损程度,如激光全息、光弹法、热像仪以及超声、声发射、X 射线等检测技术。两种测试方法有其适用性和局限性,单靠一种检测技术往往不能检测所有的损伤,需要几种检测方法相配合并结合一定的理论分析,才能得出正确结论。

由于电镜技术的发展,对高分子材料断裂表面形态学(断口形貌)的研究取得了较大的进展,陆续报道了不同断裂方式的断面所具有的各种特征形态,并且在材料的微(细)观结构、破坏过程中的开裂速度、裂纹扩展的模型以及屈服等与断面形态关系方面的研究工作日趋深入。

0.2.2 关于强度与破坏的分子理论

对高分子材料破坏本质的理解必须从微观层次深入研究才能实现。从原子、分子的水平看,所有高分子材料都有强烈的各向异性和不均一性,诸如分子量、分子链元素组成和构造、分子链的柔性和刚性、链的取向、晶区中的缺陷(位错)等都会对高分子材料的强度、屈服、形变和断裂机理产生十分重要的影响。

高分子材料的断裂必然产生新的表面,是由主价键或次价键的断裂而引发的。研究表明,在分子水平上(1~10nm)可发生两个基本不同的局部破坏现象,即链的滑移和键的断裂。这种微观的破坏还受链的取向程度、链的缠结或交联程度的影响。Taylor、Darin、Flory 等的研究工作已经获得承认。

由于高分子材料微观结构中的各向异性和不均一性,因此必须从微观的应力集中角度来研究破坏开始及裂纹扩展的难易性。比如统计力学的理论分析认为,承受应力的分子链的局部应力分布随时间而减少,当达到支撑载荷的临界值时就发生断裂。这就是断裂时间的统计力学处理,适用于非晶态高分子在 T_g 以上时的力学状态。

热活化破坏理论认为,破坏过程是一个速度过程,最基本的断裂事件是次价键或主价键的热活化破坏,这些事件积累在一起导致形成裂纹或受力试样的断裂。可以从分子参数的角度出发,讨论分子链的最终形变、断裂过程形成自由基的动力学以及均匀形变或非均匀形变

中分子链的断裂，从而对裂纹的产生和扩展作出分子解析。

由于高分辨率电镜技术和单原子探测技术（如隧道扫描电镜、原子力显微镜）等高端检测技术的进步，对于高分子材料的强度与破坏现象的微观研究提供了有效的手段。

综上所述，研究高分子材料强度和破坏的内容和方法极为广泛，涉及固体力学、物理学、化学及材料学等领域的学科交叉和深化。不同的研究者从不同的学科角度，用不同的方法进行研究，已经或正在取得一些可喜的研究成果。近年来，力学工作者参与高分子材料强度与破坏的研究，推广使用连续介质力学的理论与实验方法，在有关力学模型、理论与实验方法等方面，特别是关于非线性黏弹断裂的研究和高分子复合材料的力学性能及变形与破坏机理等方面，均取得了一些有益的进展。今后，高分子材料强度与破坏行为的理论与应用研究，将会在微观与宏观相结合的高度和水平上不断深入，并展现其丰实的内涵及其巨大的社会与经济价值。

第 1 章 高分子材料的应力-应变行为

高分子材料的弹性和黏弹性是其力学行为中的重要特征。有关材料经典的弹性理论的一些基本知识, 诸如应力、应变、弹性模量以及它们之间的相互关系等, 在 高分子材料科学与工程中仍被沿袭应用, 并且弹性理论也是进一步研究高分子材料黏弹性的基础知识。从高分子材料应力-应变行为, 不仅可以找出应力、应变和弹性模量的数值, 而且可以确定材料的强度和破坏特征。由于高分子材料具有黏弹松弛特征, 对时间和温度有较强烈的依赖性, 因此处于不同力学状态的材料会显现出不同的应力-应变行为。

1.1 高分子材料的力学状态

高分子材料的力学状态实质上是分子运动的宏观表现, 而温度对分子运动的影响是不言而喻的。

非晶态高聚物在不同的温度下呈现出不同的力学状态, 即玻璃态、橡胶态和黏流态, 可简单的由模量-温度曲线描述, 非晶态高聚物的模量-温度曲线如图 1-1 所示。

在玻璃态, 由于温度较低, 分子运动的能量很低, 不足以克服主链内旋转的位垒, 不能激发分子链中链段的运动, 因此链段和分子链处于被冻结的状态, 或者说, 链段运动的松弛时间几乎无限大, 只有较小的运动单元 (如侧基、短支链等) 可以运动, 高聚物外观呈固体玻璃态。在外力作用下, 形变很小而且与外力大小呈正比, 表现出符合胡克定律的普弹性。杨氏模量 (E) 约为 10^9 Pa 数量级。

在橡胶态, 随着温度的升高, 热能足以克服内旋转的位垒, 虽然整个分子链尚不能运动, 但链段运动被激发, 链段通过主链中单键的内旋转不断改变构象, 从而产生黏弹性变形。拉伸时, 分子链从卷曲的线团构象变为伸展构象; 当外力除去时, 分子链通过链段运动回复到原来的卷曲构象, 宏观表现为弹性回缩。这种外力作用下形变很大且能回复的特征称为高弹性。橡胶态高聚物的杨氏模量为 10^6 Pa 数量级, 比普弹性模量低得多, 高弹性形变可达 1000%, 比普弹性形变 0.1% 大得多。

在黏流态, 由于温度较高, 热能足以激发整个分子链的运动, 宏观表现为不可逆的黏性流动状态。此时的杨氏模量很低, E 值小于 10^3 Pa 数量级。

图 1-1 显示了非晶态高聚物随温度改变而呈现三种力学状态和两个转变区域, 其转变温度分别称为玻璃化转变温度 (T_g) 和黏流化温度 (T_f)。如果高聚物产生了化学交联, 高聚物形成网状结构, 整个分子链不能运动, 因此不发生黏流转变, 当然也就没有黏流态。

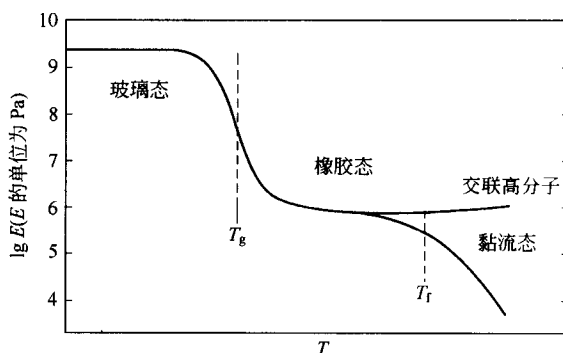


图 1-1 非晶态高聚物的模量-温度曲线

晶态高聚物的力学状态与非晶态高聚物有所区别，结晶高聚物的模量-温度曲线如图 1-2 所示，由于存在着结晶区和非晶区，其力学状态与结晶度有关。

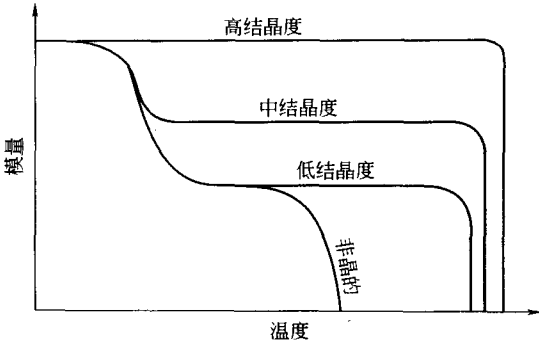


图 1-2 结晶高聚物的模量-温度曲线

橡胶在最佳结晶条件下的结晶度仅为 20%~30%。对于高度取向的高聚物纤维或高聚物单晶纤维的模量可高达 10^{11} Pa 以上。室温和标准试验条件下，不同类型高聚物的杨氏模量 (E) 和拉伸强度 (σ_b) 见表 1-1。

表 1-1 不同类型高聚物的杨氏模量 (E) 和拉伸强度 (σ_b) (室温和标准试验条件下)

高聚物类型	E/Pa	σ_b/MPa	高聚物类型	E/Pa	σ_b/MPa
橡胶	约 10^6	约 10	半结晶高聚物 ($<T_g$)	约 10^9	约 50
玻璃态高聚物	约 10^9	约 70	半结晶高聚物纤维	约 10^{10}	约 500
半结晶高聚物 ($>T_g$)	约 10^8	约 30	高聚物单晶纤维	约 10^{11}	约 2000

处于玻璃态、橡胶态和结晶态的高分子材料可视为弹性固体材料，可以利用固体力学的基本理论和基本分析方法研究高分子材料在任一特定条件下的载荷与变形规律，解析其应力、应变、模量、温度和时间等之间的本构关系，屈服现象与破坏形式，以及弹性应变能等。

1.2 应力与应变

据固体力学的观点，固体材料受力作用而发生的形变，是因物体内的质点（可理解成微小体积单元）间的相对位置发生变化，即各质点间发生的相对位移，在宏观上表现出物体形状大小的变化，并由此而产生应力和应变、应力状态和应变状态等概念。

1.2.1 应力与应变的概念

1.2.1.1 应力

一般来说，将作用在材料上的外力通称为载荷（或荷重）。材料受载荷的作用发生形变的同时，其内部产生反抗形变的内力，当形变稳定后分布于某截面上的内力与截面之比称为应力。任一截面上的应力可分解为法向应力（正应力） σ 和切向应力（切应力） τ ，法向应力作用在截面的垂直方向上，切向应力作用在截面的平行方向上。其单位为 $\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa}$ 。

实际应用中应力的表示方法有两种，即表观应力（工程应力）和真应力。在文献中若没有特别标注，一般均是指表观应力。应用表观应力时，其截面积为试样的起始面积。

法向应力

切向应力

真应力

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

$$\tau = \frac{F_s}{A_0}$$

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{F}{A}$$

(1-1)

式中， F 为法向载荷； F_s 为切向载荷； A_0 为试样的起始截面积； A 为试样形变时的真实截面积。

1.2.1.2 应变

绝对的刚性材料是不存在的，因此材料受载荷作用就要引起形变。形变的分解示意如图 1-3 所示，图 1-3 表明，物体的形变总是可以分解成纯体积形变（体积改变）和纯畸变形变（形状尺寸改变）。这些变化与其原来的形状尺寸或体积之比称为应变。应变表示相对变形，故是无量纲的。

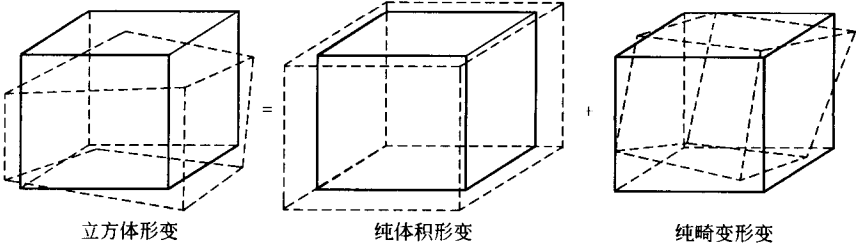


图 1-3 形变的分解示意

在纯畸变形变中，可分为长度的改变和角度的改变，即正应变和切应变，如图 1-4(a) 和图 1-4(b) 所示。

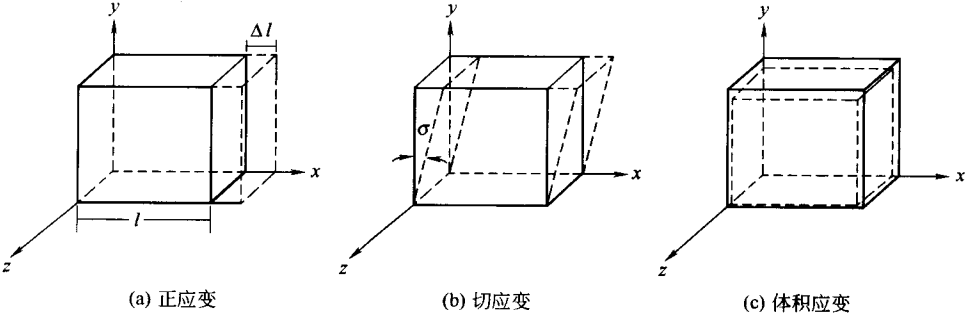


图 1-4 应变类型

正应变（也称线应变）是指任一轴向上，每单位长度的伸长或缩短。材料工程中常用表观应变（即伸长率 ϵ 或伸长比 λ ）和真应变 $\epsilon_{\text{真}}$ 表示。

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$