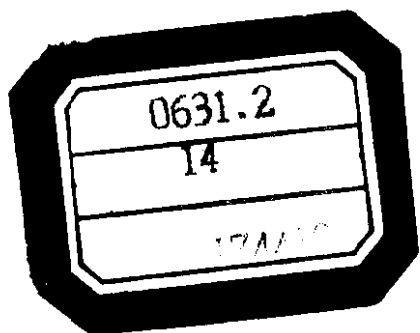


高聚物的力学性能

何平笙 编著

中国科学技术大学出版社



1744195

高聚物的力学性能

04/187/24

何平笙 编著



中国科学技术大学出版社

1997·合肥



北师大图 B1355519

图书在版编目(CIP)数据

高聚物的力学性能/何平笙编著.——合肥:中国科学技术大学出版社,1997
年2月

ISBN 7-312-00864-X/O·186

I 高聚物的力学性能

II 何平笙编著

III ①高聚物 ②材料性能 ③力学行为

IV O

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路96号,邮编:230026)

安徽省金寨县印刷厂印刷

全国新华书店经销

开本:850×1168/32 印张:10.375 字数:266千

1997年2月第1版 1997年2月第1次印刷

印数:1—3000册

ISBN 7-312-00864-X/O·186 定价:12.00元

内 容 提 要

作为材料来使用的高聚物,其力学性能是诸多物理性能中最为重要的。本书作者根据多年的教学经验,并顾及到非高分子物理专业学生的实际,从力学的基本知识入手,逐一介绍高聚物材料的粘弹性、高弹性以及在大形变时的屈服行为、断裂现象和高聚物熔体的流变力学行为。叙述力求严谨,深入浅出;内容层次分明,不失重点。

本书可作为高分子物理专业本科生教材以及高分子化学、塑料、橡胶和合成纤维类专业的研究生教材,也适合有关专业的工程技术人员阅读。

序

《高聚物的力学性能》是继《高聚物的结构与性能》(第二版,科学出版社,北京,1995)课程后为高分子物理专业学生开设的专业课.它着重讲授高聚物材料的粘弹性和高弹性,并以相当篇幅介绍高聚物材料在大形变时的屈服行为、断裂现象以及高聚物熔体的流变力学行为.本书也可作为高分子化学专业,以及塑料、橡胶和合成纤维类专业的研究生教材.由于在第一章中适当介绍了有关的力学基础知识,并对数学公式进行了推导,本书也适用于从事高聚物材料合成、加工、使用的有关工程技术人员阅读.

作为材料来使用的高聚物,其力学性能是诸多物理性能中最为重要的.由于大分子特殊的长链结构,高聚物具有其特定的力学状态——高弹态.高弹性是高聚物特有的由熵变引起的弹性,与由能量变化引起的普弹性有本质的区别.此外,有别于金属和无机材料,高聚物力学性能与温度和作用力时间的关系极大,具有明显的粘弹性.温度和时间是研究高聚物材料力学性能中需要特别考虑的两个重要参数.本书第一章有关应力、应变及其相互关系的力学基础知识是专为化学系学生写的;从第二章开始以三章的篇幅着重介绍高聚物力学性能的时间依赖性;第五、六章介绍高聚物力学性能的温度依赖性和各种力学转变现象;对高聚物材料特有的高弹性,则辟有专

门的章节(第七章)详加讨论;考虑到高聚物材料越来越多地作为结构材料应用于机械、建筑乃至高新技术领域中,第八、九章对有关高聚物材料使用中的屈服、破坏和断裂现象作了较多介绍;最后一章则是介绍高聚物熔体加工成形过程中的流变力学行为,希望能为学生将“结构与性能”关系的认识提高到“材料性能与制品性能”关系的认识提供一个初步的引介

在此我要特别感谢我校力学系的杨报昌教授,他在百忙中审阅了全书并提出了许多宝贵意见.同时也感谢高分子物理教研室的李春娥老师,是她用计算机录入了大部分书稿.

由于著者水平有限,书中难免存在错误和缺点,敬请读者指正.

何平笙

1996年4月

于中国科学技术大学

目 次

序	(I)
第一章 概论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 形变的类型	(3)
1.3 应力分析	(8)
1.4 平面应力状态	(13)
1.5 应变分析	(19)
1.6 广义虎克定律	(22)
1.7 牛顿流动定律	(28)
1.8 高聚物的粘弹性	(30)
第二章 高聚物力学性能的时间依赖性	(32)
2.1 蠕变及其回复	(32)
2.2 应力松弛	(37)
2.3 动态力学试验	(40)
2.4 典型高聚物粘弹性例举	(45)
2.5 恒速应力和恒速应变	(50)
2.6 状态方程	(51)
第三章 高聚物粘弹性的力学模型	(53)
3.1 概述	(53)
3.2 麦克斯韦(Maxwell)串联模型	(54)
3.3 伏杰脱-开尔文(Voigt - Kelvin)并联模型	(61)
3.4 三元件模型——标准线性固体	(66)
3.5 力学模型的普适形式	(72)
3.6 松弛时间谱和推迟时间谱	(75)

第四章 叠加原理	(79)
4.1 高聚物力学性能的历史效应	(79)
4.2 波尔兹曼(Boltzmann)叠加原理	(81)
4.3 蠕变柔量和应力松弛模量的关系	(86)
4.4 静态试验和动态试验的关系	(89)
4.5 幂指数定律	(95)
第五章 高聚物力学性能的温度依赖性	(98)
5.1 形变温度曲线、模量温度曲线和 动态力学行为的温度依赖性	(99)
5.2 时温相当和转换——时温转换原理	(105)
5.3 组合曲线(主曲线)	(108)
5.4 WLF 方程	(110)
5.5 位叠模型理论	(114)
第六章 高聚物的转变	(117)
6.1 玻璃化转变	(117)
6.2 玻璃化转变的理论	(123)
6.3 影响玻璃化温度的结构因素	(129)
6.4 改变玻璃化温度的各种手段	(133)
6.5 结晶性高聚物的熔融转变	(139)
6.6 高聚物的次级转变	(143)
6.7 典型高聚物转变举例	(146)
第七章 橡胶高弹性力学	(159)
7.1 高弹性的热力学分析	(159)
7.2 孤立链的构象熵	(164)
7.3 交联结构高弹性的统计理论	(171)
7.4 内能对高弹性的贡献	(178)

7.5	交联橡皮应力-应变的实验研究	(182)
7.6	弹性大形变的唯象理论	(189)
7.7	溶胀	(195)
7.8	交联度和模量的绝对值	(201)
第八章	高聚物的屈服行为	(206)
8.1	应力-应变曲线和真应力-应变曲线	(206)
8.2	高聚物屈服过程的特征	(212)
8.3	屈服准则	(217)
8.4	屈服的微观解释	(226)
8.5	应变软化现象	(231)
8.6	塑性不稳定性——细颈	(234)
8.7	高聚物大形变的热效应	(237)
8.8	取向硬化	(239)
第九章	高聚物的断裂和强度	(242)
9.1	高聚物的脆性断裂和韧性断裂	(243)
9.2	高聚物的理论强度	(247)
9.3	应力集中	(252)
9.4	格里菲思(Griffith)理论	(255)
9.5	断裂的动力学理论	(257)
9.6	玻璃态高聚物的银纹和开裂现象	(260)
9.7	高聚物的冲击强度	(263)
9.8	马克(Mark)三角形原理	(270)
9.9	复合材料	(274)
第十章	高聚物熔体的流变力学行为	(278)
10.1	高聚物熔体流动的非牛顿性	(278)
10.2	剪切粘度的测定及其影响因素	(282)

10.3	高聚物熔体的拉伸粘度·····	(293)
10.4	高聚物熔体的弹性·····	(296)
10.5	加工成形工艺中典型流动分析·····	(305)
10.6	电磁场作用下塑料的全新加工方法——高聚物 电磁动态塑化挤出法·····	(310)
10.7	高聚物力学性能与制品设计的关系·····	(313)
主要参考文献 ·····		(320)

第一章 概 论

1.1 引言

高聚物作为一种新型的结构材料之所以在我国的工农业生产、高科技以及日常生活中得到广泛的应用,主要是基于它们一系列优异的物理性能.在这些性能中,尤以力学性能最为重要.力学性能是决定高聚物材料合理应用的主导因素.高聚物力学性能的最大特点是它的高弹性和粘弹性.

高聚物是由大量小分子单体以化学键的方法结合而成的大分子化合物,分子量极大,可达 $10^4 \sim 10^7$ 数量级.由于组成高聚物主链的碳-碳单键(碳-氧单键,硅-氧单键)有内旋转自由度,以碳-碳单键为例,第二个碳-碳键对相邻的第一个碳-碳键来说有反式、左、右式三种可能的相对稳定的能谷位置,即有三个可能的构象.一个分子量不太高的大分子,例如在链中有 1000 个碳-碳键,这个分子链就有 $3^{1000} = 1.3 \times 10^{477}$ 个可能的链构象.在自由内旋转的理想情况下,细长的分子卷曲成一个乱线团(无规线团),高聚物分子的构象数可以达天文数字之多,它的熵值(构象熵)极大.量变引起了质变,极大的分子量加之碳-碳单键的内旋转,使得高分子链出现了为一般小分子化合物所不具有的结构特点,即由于高分子链的构象改变所导致的柔性.新结构的产生一定伴随出现一些异特的性能,高分子链的柔性在力学性能上的反映,就是高聚物独有的高弹性.橡胶在室温下就呈现了高弹性.在室温是塑料的高聚物,在更高的温度时也会表现出高弹性.它和一般材料普弹性的根本区别就在于高聚物的高弹性主要是起因于它们构象熵的改变.

在外力作用下,卷曲的高分子链通过碳-碳单键内旋转而改变自己的构象,高分子链逐渐被拉直,构象熵减小.外力消除后,构象熵重趋极大,重使高分子链卷曲成无规线团.在这过程中,键长和键角的改变,也就是能量的改变,是不重要的,而这种能量的改变正是引起普弹性的根本原因.

同样,由于高分子链的柔性,同一个高分子链也会表现出大小不同的运动单元(包括主链所带的侧链,侧基),使高聚物表现出明显的粘弹性.加之它的分子量的多分散性,即使是在通常的温度和外力作用时间,同一种高聚物可以具有三种不同的力学状态:玻璃态,橡胶态和流动态,出现范围涵盖好几个数量级的转变区域.高聚物的粘弹性是兼有固体弹性和液体粘性的一种特殊的力学行为.

高聚物的力学行为依赖于外力作用的时间.这个时间依赖关系不是由于材料性能的改变而引起的,而是由于这样一个事实,即它们分子对外力的响应达不到平衡,是一个速率过程.再有,高聚物的力学行为有很大的温度依赖性.时间和温度是研究高聚物力学性能中特别需要加以考虑的两个重要参数.加上高聚物材料应力-应变关系是非线性的,塑性行为中又有许多特殊之点,使得高聚物材料的力学性能要比金属材料复杂得多.

研究高聚物力学性能有两个相互联系的目的:一个是求得高聚物各种力学性能的宏观描述和测试合理化,以作为高聚物材料使用和高聚物制品设计的依据;另一个是寻究高聚物的宏观力学性能与它们内部结构的各个层次——原子,分子,分子量及其分布,支化,立体规整度,结晶,取向,交联,共聚物组成,序列分布,超分子结构,显微结构等——结构因素之间的联系,建立“多层结构-多种分子运动-多种性能”三者的相互关系,以便运用性能与结构之间的客观规律来指导具有特定性能的高聚物材料的制备,以及高聚物的加工成形.

1.2 形变的类型

在实际使用高聚物材料时,我们首先关心的是它们在外载下的形变.流动是物体形变的特殊情况,亦即它的形变随时间而连续地变化.而工程上最为关心的强度也是指固体高聚物对断裂和对高弹形变的抗力,以及高聚物在高温时对塑性流动的抗力.由于高聚物材料的形变既有很大的时间依赖性,又有很大的温度依赖性,经典的弹性理论一般不适宜用来描述高聚物材料的形变问题.但是在小形变时,即形变相对于它原来尺寸来说很小时,弹性理论中的一些假定和定理还是能近似用来讨论高聚物材料的形变.由弹性理论定义的应力,应变和弹性常数(模量)等,在高聚物材料科学上仍被沿袭使用.并且弹性理论也是进一步讨论粘弹性理论的基础知识.因此有必要简略介绍一下有关材料弹性理论的一些基本知识,主要是形变的类型,应力,应变及它们之间的关系——虎克定律.同理,也要介绍一下有关液体流动的基本规律——牛顿流动定律等有关知识.

从物理的观点来看,基本的形变是简单剪切和本体压缩(或本体膨胀).简单剪切时,物体只发生形状的改变而体积保持不变,本体压缩(或本体膨胀)则是物体的形状不变,只发生体积的改变.这两种简单的形变类型使我们能较容易地与形变时物体内部的分子运动相联系.但是本体压缩在实际上不容易实现和测量,因此常常应用的是简单剪切.需要特别指出的是高聚物分子的各种运动单元对剪切力的作用是很敏感的,因此简单剪切不但从物理观点,还是从应用观点来说都是研究高聚物力学行为的重要形变类型.其它类型的形变,如单向拉伸,单向压缩,弯曲等由于较易实现和测量,因此在高聚物力学性能的研究中也常常被采用.

一、简单剪切

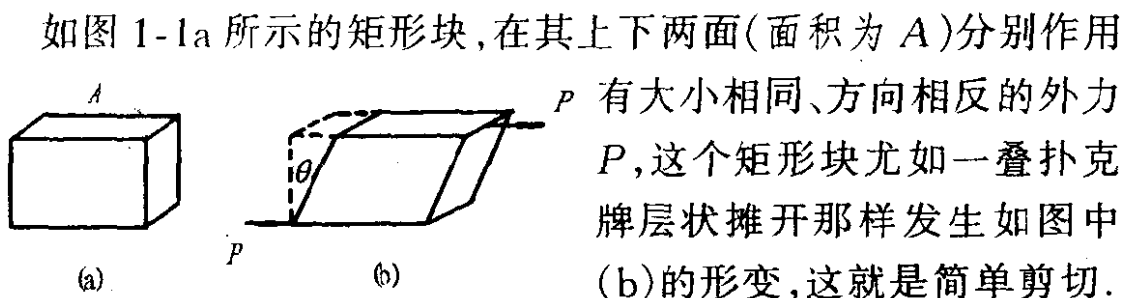


图 1-1 简单剪切

有大小相同、方向相反的外力 P , 这个矩形块犹如一叠扑克牌层状摊开那样发生如图中 (b) 的形变, 这就是简单剪切.

显然剪切应力 $\sigma = P/A$, 剪切应变 γ 定义为矩形块形变倾斜角 θ 的正切值, 即 $\gamma = \tan \theta$. 在小形变时, 也即 θ 角很小时, θ 与 $\tan \theta$ 的值相差甚微, 因此

$$\gamma = \tan \theta \approx \theta \quad (1-1)$$

剪切模量 G 定义为剪切应力对剪切应变之比

$$G = \frac{P/A}{\tan \theta} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (1-2)$$

如果物体在剪切力作用下全然不改变自己的形状, 则 $\theta = \tan \theta \rightarrow 0$, $G \rightarrow \infty$, 因此剪切模量是物体刚性的度量, G 越大, 材料越刚硬, 形变就越小.

模量的倒数一般称之为柔量, 剪切模量 G 的倒数叫做剪切柔量, 常记作 J

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

简单剪切的最大特点是在剪切时只有物体形状发生变化, 而体积保持不变. 因而通过简单剪切实验可以容易地把高聚物宏观力学性能与它们内部分子运动相联系, 以建立高聚物力学行为的分子理论. 同时, 简单剪切的实验对固体, 液体及介于它们之间的任何中间状态的物体 (粘弹体) 都能实现, 因此应用甚广.

剪切形变可由多种方式来实现. 如两对大小相等正交的拉, 压应力相当于两对剪切应力的作用 (图 1-2a); 空心圆筒的扭转也产

生剪切形变(图 1-2b);如果是较薄的层状材料,可以做开缝剪切

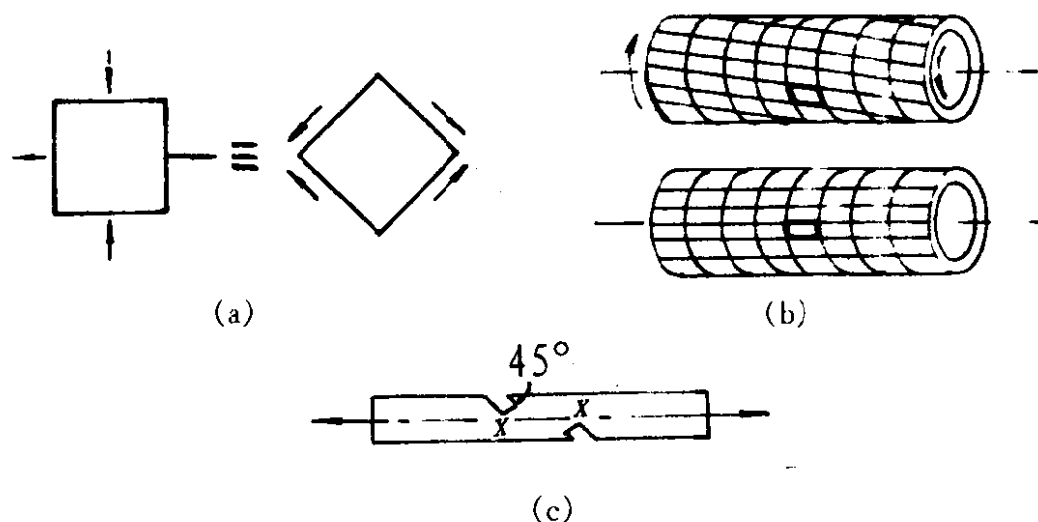


图 1-2 简单剪切的三种形式

试验,试样拉伸时截面 $x-x$ 受到剪切作用(图 1-2c).

二、本体压缩

如图 1-3 所示的立方块,各面都受同样大小的正向压应力作用(譬如把这立方块浸入水中,只要这立方块的体积足够小,它的六个面都受到同样大小的静水压力),则压缩应力各处均为 P ,本体压缩应变是体积的相对缩小 $-\frac{\Delta V}{V}$,则本体模量 K 定义为

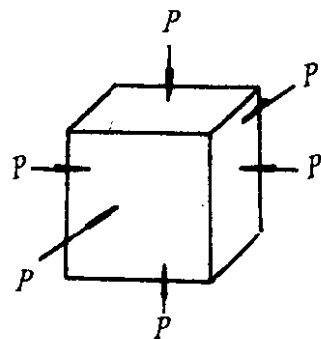


图 1-3 本体压缩

$$K = \frac{P}{-\Delta V/V} = -\frac{PV}{\Delta V} \quad (1-4)$$

K 是物体可压缩性的度量, K 越大,物体越不易被压缩.本体模量 K 的倒数叫本体柔量或可压缩度 B .

本体压缩的实验不好做,加上在各向等压应力下,无论固体,液体或粘弹体,它们的力学行为都甚小差异,因此尽管本体压缩是一种基本形变类型,在高聚物力学性能的研究中,至今工作还较少见有报导.

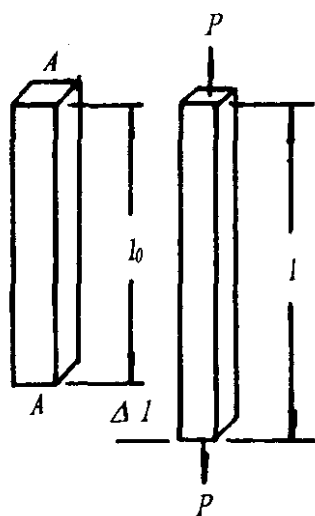
三、单向拉伸

图 1-4 所示的棒,在它的两个端头 A 上受到两个大小相等方向相反的正向拉力 P ,则拉伸应力为 $\sigma = P/A$. 如果力 P 把棒从原长 l_0 ,拉长到了 l ,则拉伸应变 ϵ_1 定义为

$$\epsilon_1 = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

拉伸应力与拉伸应变之比就是杨氏模量 E

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_1} \quad (1-5)$$



单向拉伸时,不仅在拉伸方向有外形尺寸的变化,并且在垂直于拉力 P 的方向上也伴有尺寸的变化(横向收缩). 如果横向尺寸分别由 b_0 、 d_0 变为 b 、 d ,则横向应变为

$$\epsilon_2 = \frac{b - b_0}{b_0}$$

和

$$\epsilon_3 = \frac{d - d_0}{d_0}$$

图 1-4 单向拉伸 泊松比 μ 是将这些外形尺寸的变化相互联系起来的常数,它定义为横向收缩对纵向拉伸之比

$$\mu = - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = - \frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} \quad (1-6)$$

由此可见,材料受拉时,在外形尺寸改变的同时它的体积也发生了变化. 一般来说,当材料处于拉应力下其体积增加,此时泊松比小于 $1/2$. 可以证明,如果拉伸时材料体积不变,则泊松比等于 $1/2$. 橡胶和流体的泊松比接近 $1/2$,即它们拉伸时体积几乎不变. 实验表明,对大多数高聚物,在拉伸时的体积变化相对于其形状改变来说是可以忽略不计的. 因此,由单向拉伸实验得到的资料可以

与简单剪切实验得到的资料相比较. 在小形变时, 剪切模量 G 和杨氏模量 E 有以下的近似关系

$$E \approx 3G \quad (1-7)$$

拉伸实验是很容易实现的, 从高聚物材料的拉伸图上可以得到很多有用的信息, 是一种应用很广的形变类型.

四、单向压缩

如果在如图 1-4 所示的棒上施加的是两个大小相等方向相反的压力, 则压缩应力和压缩应变的定义与拉伸时的完全一样, 只是由于物件被压缩, 压缩应力和压缩应变都应取负值. 这样, 在压缩时

$$\sigma = -\frac{P}{A}$$

$$\epsilon_1 = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (\text{负值})$$

$$\epsilon_2 = \frac{b - b_0}{b_0} \quad \text{和} \quad \epsilon_3 = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (\text{正值})$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_1}$$

$$\mu = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = -\frac{\epsilon_3}{\epsilon_1}$$

五、弯曲

如果一长度为 l_0 的梁或杆两端被支起, 中间受力 P 的作用 (简支梁); 或一端固定, 另一端受力 P 的作用 (悬臂梁), 则这梁将发生弯曲 (见表 1-1 中的图). 弯曲的特点是其上部 (或下部) 受压, 下部 (或上部) 受拉, 中间有一中性层, 长度保持不变. 弯曲形变可用梁的中心轴线离水平下降的距离 Y 来表示. 测定弯曲形变能得到材料的杨氏模量, 动态振簧法是应用弯曲形变类型的实例. 各种类型简支梁和悬臂梁的杨氏模量列于表 1-1.