

高聚物的 力学性能

〔美〕 L. E. 尼尔生 著



上海科学技术出版社

54.5721

高聚物的力学性能

〔美〕L. E. 尼尔生 著

馮之榴 陈东霖 余賦生 譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书着重说明高聚物力学性能的一般原理和經驗概括,并特別闡明結構与性能間的关系。除介紹有关高聚物粘彈性能的蠕变、应力松弛和动态力学性能以外,尚討論了应力-应变行为、冲击强度、硬度、热畸变、疲劳行为、摩擦性质以及各性能間的关系和取向与热处理对力学性能的影响等,并指出了决定力学性能的几个重要因素如玻璃化转变、次級转变和結晶等。

本书收罗文献較广,可供从事于高聚物的研究工作者、技术人員或高等学校有关专业的师生参考。

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS

Lawrence E. Nielsen

Reinhold Publishing Corporation · 1962

高 聚 物 的 力 学 性 能

馮之榴 陈东霖 余賦生 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 8 6/32 排版字数 216,000

1966 年 7 月第 1 版 1966 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—2,100

統一书号 15119·1851 定价(科六) 1.20 元

譯 序

在党的正确领导下,我国高聚物的生产和研究有了蓬勃发展,有关高聚物科学的专著亦有一定数量出版,但关于高聚物性能的书籍尚不多见。

Nielsen 所著“高聚物的力学性能”一书是适合于一般水平的读物。全书着重阐明结构与性能间的关系,并重视所测性能与实际应用之间的联系,故本书不仅对从事物性工作者适用,对其他方面的高分子工作者亦有裨益。

书中专门名词的翻译主要系根据科学出版社 1961 年出版的“化学化工词汇”及 1957 年出版的“高分子化学化工术语”二书。

对于原文中个别错误已加以改正,并作了注释。

译者的分工如下:第一、七、九章及原序为冯之榴,第二、五、十章及符号为余赋生,第三、四、六、八章及索引为陈东霖。

本书在翻译过程中虽经多次讨论和修改,但限于译者的水平,错误恐仍难免,希读者指正。

全稿承程铭时同志校阅,并蒙钱保功先生作最后审校,谨此表示谢忱。

书中部分内容及名词的翻译曾得到钱人元先生的教益,敬表谢意。

对在制图、缮写及校对等方面予以协助的同志,也特此志谢。

譯 者

1965 年 5 月

原 序

本书的目的是从理论和实验的观点对高聚物的多种力学性能作一简明的介绍,并着重描述一般原理和有用的经验概括。将这些力学行为和结构的概括收集在一起尚为第一次。将来某些理论的发展必将基于这些经验的概括;同时,它们也可能有利于实际应用。这些规律并不是完全正确或非常确切,但具有十分重要的实际价值,并能使我们易于了解高聚物的许多力学性能,而将力学行为的大量零散数据整理出头绪。

本书与其他许多讨论力学行为的书籍有所不同,内容将涉及范围更广的力学试验。除涉及与粘弹理论有关的一般试验如蠕变、应力松弛和动态性能以外,本书尚对应力-应变行为、冲击强度、硬度试验、热畸变试验、疲劳行为以及摩擦性质等给予相当多的章节。此外,还专立一章讨论取向现象以及热与溶剂的处理,它们对高聚物的加工过程极为重要,并对塑料和纤维的实用性质有很大的影响。

已发表论著的广泛引证,可使读者能容易而且迅速地找到许多课题的情报的重要来源,其中以与力学性能和高聚物转变有关领域中的最重要文献为重点。在许多场合都避免了数学推导;仅引列最后的有用方程式,并举了许多例证。

显然,本书的主要对象并不是高聚物力学性能领域中的专家。本书是按初级或中级的水平而编写,以适合下列读者的需要:

- (1) 在工业领域中研究高聚物的科学工作者,他们应具有一些力学性能及其与分子结构关系的知识。
- (2) 设计工程师,他们需要知道各种力学测试的意义,以及塑料和橡胶与其他结构材料的不同。

(3) 高聚物材料的制造者，他們对于加工过程中的变量如何影响力学性能感到兴趣，并且需要选择确当的高聚物以满足某一最终产品在力学性能方面的要求。

(4) 学生，他們对高聚物有兴趣并希望学到一些有关物理和力学性能方面的知識。

L. E. 尼尔生

1962 年

目 录

譯序

原序

第一章 力学行为引論	1
力学性能的重要性	1
力学名詞的定义	2
粘彈性材料的行为	8
第二章 高聚物的轉变	11
玻璃化轉变	11
玻璃化轉变与結構的关系	14
共聚物的結構	25
共聚物的玻璃化轉变	27
增塑体系的玻璃化轉变	28
結晶高聚物	29
結晶高聚物的熔点	30
結晶度和熔点与結構的关系	37
結晶高聚物的形态学	41
次級轉变	43
第三章 蠕变	46
一般行为与仪器裝置	46
模型	48
玻璃化轉变和温度对蠕变的影响	51
分子量和鏈纏結的影响	53
交联高聚物的蠕变	58
結晶高聚物的蠕变	60
应力的影响	62
迭加原理	63
蠕变断裂試驗	64
高聚物的蠕变研究	66

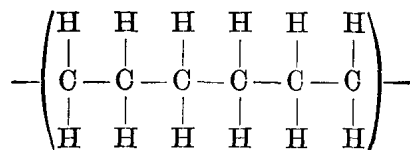
第四章 应力松弛	72
一般行为与仪器装置	72
应力松弛模型和松弛时间	73
转变与温度对应力松弛的影响	79
分子量与交联的影响	80
结晶高聚物	82
伸长的影响	84
时间-温度迭加原理和折合变数	85
高聚物中的化学反应	87
对高聚物的应力松弛的研究	89
第五章 应力-应变测量	94
试验的重要性及性质	94
应力-应变曲线的类型	96
模型	99
冷拉	101
温度和增塑剂的影响	104
试验速率的影响	106
橡胶	108
各种高聚物的性质及结构的影响	110
附录 Maxwell 单元的应力-应变行为	113
第六章 冲击强度和高聚物的强度理论	117
冲击试验	117
高聚物的断裂强度理论	121
两相体系的强度与模量	125
第七章 动态力学试验	132
意义和定义	132
仪器装置	133
阻尼项间的关系	143
模型和粘弹理论	146
动态性能与分子结构的关系	154
附录 A 用扭摆测定的动态力学性能	184
附录 B Maxwell 单元的动态力学行为	185
第八章 各性能间的相互关系	191
以松弛或推迟时间分布为基础的計算	191

从分子理論計算	193
熔体粘度与动态力学性能間的关系	194
蠕变和应力松弛与动态性能的关系	196
其他近似关系式	198
电学性能	199
第九章 其他力学性能	204
热畸变試驗	204
硬度	207
摩擦与磨蝕	210
疲劳	217
第十章 取向和热处理对力学性能的影响	222
分子取向	222
取向对硬性高聚物的应力-应变性能的影响	227
取向对高聚物动态性能的影响	231
取向对其他性能的影响	235
力学性能对热处理的依赖性	237
液体处理和熔結处理的效应	239
符号	246
索引	249

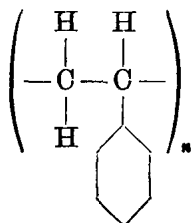
第一章 力学行为引論

力学性能的重要性

高聚物对于所有的人都是重要的。合成塑料、橡胶、薄膜和纤维都是由高分子所組成。天然高聚物包括蛋白质和纤维素。所有这些物质都具有很高的分子量,而其分子一般都是呈长鏈的形式。例如,一种典型的高聚物聚乙烯,是由 CH_2 基团构成的长鏈分子所組成:



同样,聚苯乙烯具有如下的結構:



其中 n 的数量級是几千。

高聚物的力学性能在其作为結構材料的任何应用中具有很大的意义。决定塑料、橡胶和纤维的用途的因素,其力学性能比化学行为更重要。一件塑料制品,其应用是否足够坚固?是否足够坚韧而能耐摔落?这些对于塑料部件的设计工程师和制造者都是极重要的問題。研究工作者需要了解为什么一种高聚物是坚韧的而另一种是脆性的,或为什么一种高聚物是硬性的而另一种却是橡胶。合成高聚物的化学家为了能“裁制”具有任何所需性质的材

料，需要知道力学性能如何与化学结构相联系。本书将叙述高聚物的力学行为，并将指出这些材料是如何不同于象金属和玻璃那样的通用结构材料。各种高聚物的性质相互間有很大的差别，这可能会引起混乱，但是，应用一般性原理就能使这种差别易于理解。此外，当可能时，将指出力学行为是如何依赖于高聚物的化学结构或分子结构。

力学名词的定义

力学行为所涉及的是由施加外力所产生的形变。某一均一的、各向同性的弹性材料具有最简单的力学性能；其力学的反应只要用二个参数来定义。描述各向异性的或结晶的材料的行为，则需要更多的参数。

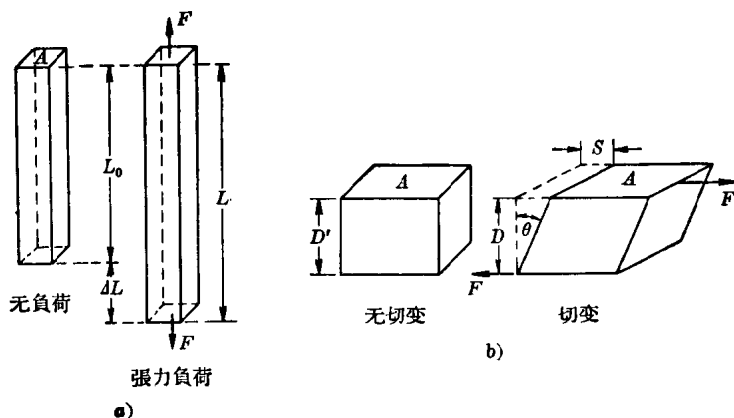


图 1.1

a—杆的张力拉伸； b—矩块物体的剪切

图 1.1a 所示为用张力负荷将杆拉伸。杆的原长为 L_0 ，其横截面积为 A 。张力 F 使杆长增加 ΔL 的量，使拉伸后长度增为 L 。对于服从虎克定律的材料，杨氏模量 E 的定义为抗张应力对抗张应变之比，即

$$E = \frac{\text{抗张应力 } \sigma}{\text{抗张应变 } \varepsilon} = \frac{\text{单位面积的力}}{\text{单位长度的伸长}} \quad (1.1)$$

因而

$$E = \frac{F/A}{\Delta L/L_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon}; \quad \text{或} \quad \sigma = \varepsilon E \quad (1.2)$$

应力定义为单位横截面积的力。对于小的伸长，通常将伸长率或应变 ε 定义为

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.3)$$

但对于大的伸长，有时其他的定义更为简便。

应变的其他定义是：(1) $\Delta L/L$ ；(2) $\ln(L/L_0)$ ；(3) $1/3 [L/L_0 - (L_0/L)^2]$ 。其中第(2)种定义， $\ln(L/L_0)$ ，有时称为真应变。第(3)种定义对橡胶很重要，系来自橡胶弹性的动力学理论^[2, 6]。在本书的大部分讨论中，应变将定义为 $\Delta L/L_0$ 。在各种伸长下由不同定义所给出的应变的比较，列于表 1.1。在伸长度很小时，所有的定义基本上都给出同一数值，但在高伸长度时，就有相当大的差别。

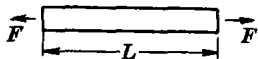
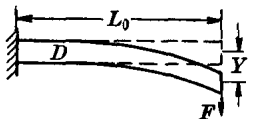
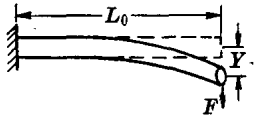
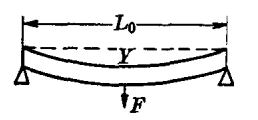
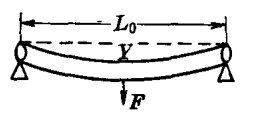
表 1.1 应变定义的比较

$\Delta L/L_0$	$\Delta L/L$	$\ln(L/L_0)$	$\frac{1}{3}[L/L_0 - (L_0/L)^2]$
0	0	0	0
0.010	0.0099	0.00995	0.00990
0.050	0.0476	0.0488	0.0477
0.100	0.0909	0.0953	0.0912
0.200	0.167	0.1823	0.1685
0.500	0.333	0.4055	0.3518
1.000	0.500	0.6932	0.583

上例指出了弹性材料对张力的反应如何取决于杨氏模量。相同的方程式也可应用于由应力而使杆的长度减少的情况。由压缩试验所测得的杨氏模量应与由拉伸试验所测得的相同。但在实际情况中，压缩试验所给出的模量等于或稍大于拉伸试验所给出的。

杨氏模量也能由梁或杆的弯曲形变来测定。表 1.2 所列为计算各种类型的悬臂梁和简支梁的杨氏模量的公式。

表 1.2 楊氏模量和梁的形变

梁	由于外力所 产生的形变	原来的尺寸	楊氏模量 (E)
	$\Delta L = L - L_0$	长度 L_0 横截面积 A	$E = \frac{F/A}{\Delta L/L_0}$
	Y	长度 L_0 寬度 C 厚度 D	$E = \frac{4FL_0^3}{CD^3Y}$
	Y	长度 L_0 半徑 r	$E = \frac{4FL_0^3}{3\pi r^4Y}$
	Y	长度 L_0 寬度 C 厚度 D	$E = \frac{FL_0^3}{4CD^3Y}$
	Y	长度 L_0 半徑 r	$E = \frac{FL_0^3}{12\pi r^4Y}$

矩块物体的剪切用图 1.1b 說明。剛度或切变模量 G 被定义为切应力对切应变的比。

$$G = \frac{\text{切应力 } \sigma_s}{\text{切应变 } \varepsilon_s} = \frac{\text{单位面积的切力}}{\text{切变面間单位距离的切变}} \quad (1.4)$$

或

$$G = \frac{F/A}{S/D} = \frac{F}{A \tan \theta} = \frac{\sigma_s}{\varepsilon_s} \quad (1.5)$$

梁在扭轉下的形变也涉及切形变。对于被扭轉角度 ϕ 的实心圆柱梁,其切变模量为

$$G = \frac{2LT'}{\pi r^4 \phi} \quad (1.6)$$

梁的长度为 L , 半徑为 r 。将此梁扭轉一角度 ϕ 所需的轉矩为 T' 。若梁的横截面为矩形,则其切变模量为

$$G = \frac{16LT}{CD^3\mu\phi} \quad (1.7)$$

在此情况下,梁的宽度为 C , 厚度为 D ; 对于正方形梁, C 等于 D 。形状因子 μ 为 C/D 的函数, 列于表 1.3 中。

表 1.3 形状因子 μ 的数值*

試样的宽与厚之比, C/D	形状因子, μ	試样的宽与厚之比, C/D	形状因子, μ
1.00	2.249	4.00	4.493
1.20	2.658	4.50	4.586
1.40	2.990	5.00	4.662
1.60	3.250	6.00	4.773
1.80	3.479	7.00	4.853
2.00	3.659	8.00	4.913
2.25	3.842	10.00	4.997
2.50	3.990	20.00	5.165
2.75	4.111	50.00	5.266
3.00	4.213	100.00	5.300
3.50	4.373	∞	5.333

* Trayer, G. W., and March, H. W., *Nat. Advisory Comm. Aeronaut.*, Report No. 334.

第三种模量为本体模量 B , 定义为静压力 P 对体积应变的比。

$$B = \frac{\text{静压力 } P}{\text{体积应变}} = \frac{\text{静压力}}{\text{单位体积的体积改变}} \quad (1.8)$$

$$B = \frac{P}{\Delta V/V_0} = \frac{PV_0}{\Delta V} \quad (1.9)$$

式中 V_0 为材料的原始体积, ΔV 为由施加压力而产生的体积改变。

有时用模量的倒数较用模量更为方便。本体模量的倒数称为可压缩度。切变模量和楊氏模量的倒数称为切变柔量和抗張柔量, 均用符号 J 表示。

当某一材料被拉伸时, 其横截面也和其长度一样发生改变。

泊松比 ν 是将这些尺寸的改变相互联系起来的常数,其定义为

$$\nu = \frac{\text{单位宽度的宽度改变}}{\text{单位长度的长度改变}} = \frac{\Delta C/C}{\Delta L/L_0} \quad (1.10)$$

可以証明,当拉伸时,如材料的体积不变,則泊松比为 0.50。一般來說,当材料处于抗張应力下,其体积增加,因而泊松比小于 0.50。大多数材料的泊松比为 0.20~0.50; 橡胶和液体的泊松比近于 0.50。

各种模量之間并非是无关的。对各向同性的材料而言,它們之間的关系可以下式表示:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu) \quad (1.11)$$

表 1.4 表明楊氏模量与切变模量之比以及本体模量与楊氏模量之比是随泊松比值的不同而改变。大多数材料的楊氏模量約为其切变模量的 2.5 至 3.0 倍;材料愈硬,此比值愈小。此表也指出,当材料在本质上愈象液体时 ($\nu \rightarrow 0.5$),其本体模量比楊氏模量愈大。

表 1.4 彈性常数之間的关系

泊 松 比	楊 氏 模 量	本 体 模 量
	切 变 模 量	楊 氏 模 量
0	2.00	0.333
0.10	2.20	0.417
0.20	2.40	0.556
0.25	2.50	0.667
0.30	2.60	0.833
0.35	2.70	1.111
0.40	2.80	1.667
0.45	2.90	3.333
0.50	3.00	∞

表 1.5 模量换算因子

被 换 算 单 位	换 算 成 的 单 位	乘 数
磅/吋 ²	达因/厘米 ²	6.895×10^4
达因/厘米 ²	磅/吋 ²	1.450×10^{-5}
磅/吋 ²	公斤/毫米 ²	7.03×10^{-4}
公斤/毫米 ²	磅/吋 ²	1.422×10^3
克/紫	达因/厘米 ²	$8.83 \times 10^8 d^*$
克/紫	磅/吋 ²	$1.28 \times 10^4 d^*$
达因/厘米 ²	巴	1.00×10^{-6}
达因/厘米 ²	公斤/厘米 ²	1.02×10^{-8}
公斤/毫米 ²	达因/厘米 ²	9.806×10^7
达因/厘米 ²	大气压	9.869×10^{-7}
磅/吋 ²	大气压	0.0681
大气压	达因/厘米 ²	1.013×10^6

* d=密度。

表 1.6 不同材料的力学性能的比较

材 料	楊氏模量 (达因/厘米 ²)	泊 松 比 ν	抗張强度 (磅/吋 ²)	抗張强度 密度
铝	7×10^{11}	0.33	9000	3300
铜	12×10^{11}	0.35	39000	4300
锡	4×10^{11}		4000	700
铅	1.5×10^{11}	0.43	2000	176
鑄鉄	9×10^{11}	0.27	15000	1900
軟鋼	22×10^{11}	0.28	60000	7500
玻璃	6×10^{11}	0.23	10000	4000
玻璃态石英	7×10^{11}	0.14		
花崗石	3×10^{11}	0.3	19000	7000
聚苯乙烯	3.4×10^{10}	0.33	6000	5600
聚甲基丙烯酸甲酯	3.7×10^{10}	0.33	7000	5900
耐綸 66	2×10^{10}		10000	9100
聚乙烯(低密度)	2.4×10^9	0.38	2000	2200
橡胶	2×10^7	0.49	2000	2200

在国际公制(c. g. s.)中,模量的因次为每平方厘米的达因数。在英制中,其因次为每平方吋的磅数(psi)。在文献中可以找到許多别的单位。表 1.5 所示为如何自某一单位系統換算成另一系統。例如,某种橡胶性材料的模量为 100 磅/吋²,如以国际公制表示,則为 6.895×10^6 达因/厘米²。

与其他材料相比較,高聚物模量的范围很大。楊氏模量的代表值在 10^6 达因/厘米²(橡胶)至 5×10^{10} (硬性高聚物)之間。高聚物的应用非常多样化的原因之一,就在于可能選擇硬度有很大不同的材料。表 1.6 列举了許多普通材料的一些力学性能,包括金属、玻璃和高聚物。金属的模量大約为硬性高聚物如聚苯乙烯的 100 倍。即使是玻璃,也比塑料坚硬約 10 倍。这是塑料在許多应用上受到的限制。但是,在許多情况下,这种限制是可克服的,即可将塑料部件做得比金属的略大,或可用加筋的方法使塑料增强。表 1.6 也指出塑料的强度比其他結構材料稍低。然而,塑料比金属要輕得多,因而当材料在等重量基础上而不是在等体积的基础上比較时,将高聚物与金属相比却是有利的。这在表 1.6 的最后一栏中表明。

粘彈性材料的行为

到現在为止,只討論了理想彈性材料。这类材料的行为有似理想的彈簧,服从虎克定律,即其应变与应力成正比。某一給定負荷将使其拉伸至一定的长度,但当負荷除去时,即回縮到原来的长度。

高聚物并不具有理想的彈性。除有彈性材料的一些特性外,它們还具有粘性液体的一些特性。因而高聚物被称为粘彈性材料。当以某一切应力加于液体时,它将产生形变,当应力除去时,它将不能回復至原来的状态。

牛頓液体的粘度被定义为切向切应力对速度梯度之比。在图 1.1b 中,如在面积为 A 的許多硬片之間装满粘液,在力 F 的作用下这些硬片以速度 v 相对移动,則粘度 η 为