

第四节 聚合物的力学强度

一、概述

非极限范围内的小形变：用模量来表示形变特性

极限范围内的大形变：用应力~应变曲线来反映

大多采用拉伸方式进行应力-应变试验，以给定的应变速率对试样施加负荷，直到试样断裂。

材料所受外力超过承受的能力，材料就要发生破坏，**机械强度**就是材料抵抗外力破坏的能力，是材料力学性能的重要指标。对于各种不同的破坏力，则有不同的强度指标，如拉伸、压缩、弯曲、剪切、冲击等强度。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

1

二. 聚合物的拉伸强度和拉伸过程

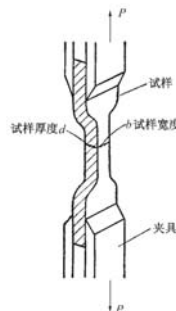
1. 拉伸强度

也称抗张强度，在规定温度、湿度、拉伸速率下，哑铃形标准试样断裂时，单位面积所承受的最大负荷。

$$\sigma_t = \frac{P_m}{bd} = \frac{P_m}{A_0}$$

P_m ：断裂前试样承受的最大载荷；

b 、 d 随试样伸长减小。由于达到最大载荷时测量不方便，一般用起始横截面积 A_0 计算拉伸强度。



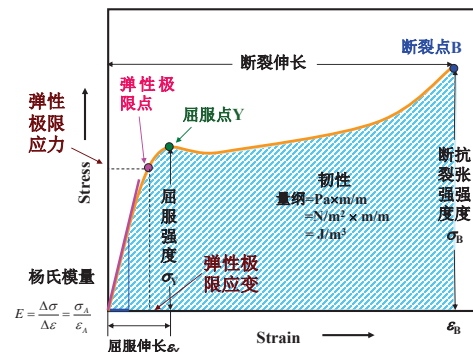
2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

2

2. 应力-应变曲线

记录拉伸过程中试样所受应力与产生的形变



2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

3

应力-应变曲线反映的材料力学性质

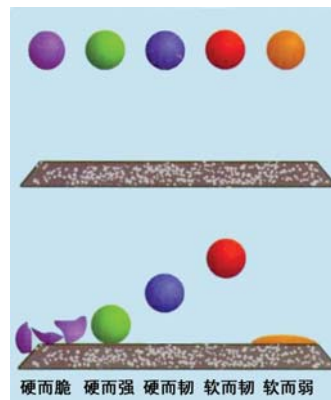
力学参量	力学性质
弹性模量/杨氏模量	刚性(软/硬)
屈服应力/断裂应力 (或断裂强度、抗拉强度)	强度(强/弱)
伸长率/曲线下部面积	韧性(韧/脆)
屈服点	弹性
断裂伸长	延性
弹性线下部的面积	回弹性

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

5

根据高聚物材料的拉伸应力-应变曲线的杨氏模量、屈服点、伸长率的大小及其断裂强度等情况，大致可把非晶态高聚物的拉伸行为分为五种类型：



2017/5/24

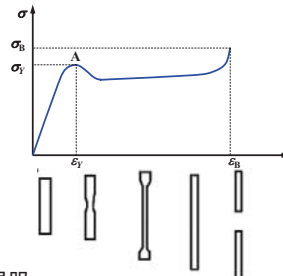
高分子课程教学 授课：陈涛

6

3. 缩颈现象

大多数聚合物在适宜温度与拉伸速率下冷拉都会出现局部变细，形成细颈，称为缩颈现象。

细颈和非细颈部分截面积分别维持不变，而细颈部分不断扩展，非细颈部分逐渐缩短，直到整个试样完全变细。



原因：

- 试样中部承受较高应力而先屈服，
- 存在薄弱点，使屈服应力降低，低应力下先屈服

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

8

三. 脆性断裂与韧性断裂

材料破坏有二种方式

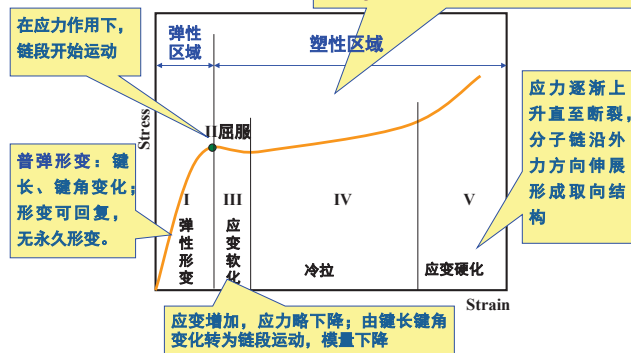


高聚物材料的最大优点是其内在的韧性，在断裂前能吸收大量的能量，脆性断裂是工程上必须尽量避免的。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

9



2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

4

序号	1	2	3	4	5
类型	硬而脆	硬而强	硬而韧	软而韧	软而弱
曲线					
模量	高	高	高	低	低
拉伸强度	中	高	高	中	低
断裂伸长率	小	中	大	很大	中
断裂能	小	中	大	大	小
实例	PS PMMA 酚醛树脂	硬PVC AS	PC ABS HDPE	硫化橡胶 软PVC	未硫化橡胶 齐聚物

软~硬：模量 强~弱：拉伸强度 韧~脆：断裂能

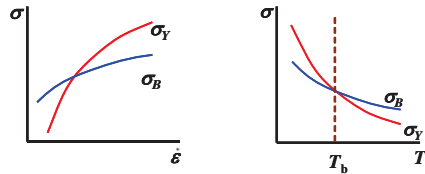
2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

7

1. 脆化温度 T_b

在一定温度或应变速率下，材料的断裂应力和屈服应力随应变速率提高而增加，或随温度升高而下降，但屈服应力对拉伸应变速率及温度的变化更为敏感。在外界条件一定时，当外加应力首先达到较低的值时，材料就会发生断裂或屈服。



$\sigma_Y = \sigma_B$ 时的温度，即发生脆性断裂的最高温度，是脆性断裂与韧性断裂的分界线及塑料最低使用温度，称为脆化温度。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

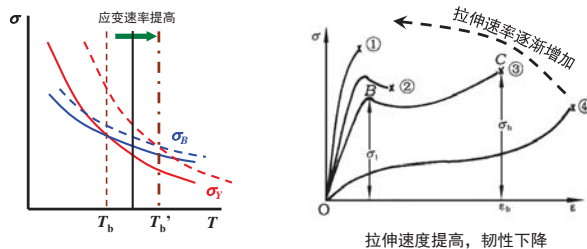
10

B. 拉伸速率的影响

根据时温等效原理：

拉伸速率 ↑ 相当于温度 ↓

断裂应力和屈服应力提高
断裂伸长率降低
脆化温度提高



拉伸速度提高，韧性下降

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

13

(3) 低温次级转变

韧性聚合物：存在显著低温次级转变，

如PC、PTFE、PE、PVC

脆性聚合物：无低温次级转变

如PS、PMMA

但不绝对，某些存在低温次级转变的聚合物，如聚苯醚、聚甲基丙烯酸环己酯，仍然发生脆性断裂

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

16

2. 断裂方式的影响因素

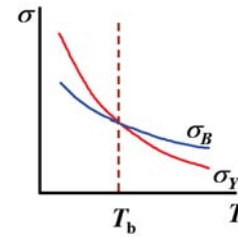
(1) 拉伸条件的影响

A. 温度的影响

$T > T_b$ 时， $\sigma_B > \sigma_Y$ ，韧性断裂；

温度降低， σ_Y 升高比 σ_B 快；

$T < T_b$ 时， $\sigma_B < \sigma_Y$ ，脆性断裂。



2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

11

C. 受力方式的影响

冲击时脆性断裂，低速拉伸时可能转变成韧性断裂，剪切和压缩下更易韧性断裂

D. 材料缺口的影响

材料上的缺口(产生应力集中)将增加其脆性断裂的机会，或使断裂由韧性转变为脆性。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

14

四. 强(受)迫高弹形变

1. 概念

玻璃态高聚物下在大外力作用下发生的大形变，其本质与橡胶的高弹形变一样，是由卷曲高分子链在外力拉伸下伸直引起的形变，但表现的形式却有差别：

在试样断裂前如果停止拉伸，除去外力，玻璃态下链段运动被冻结，试样的大形变无法回复。一旦温度升高到 T_g 以上时，链段开始运动，形变才得以回复。

通常称为强迫高弹形变。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

17

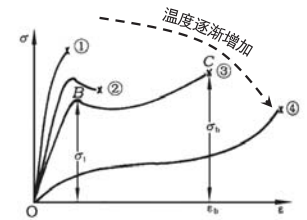
① 当 $T \ll T_g$ ，应力随应变线性增加，直至发生脆性断裂，形变

变小，断裂伸长率 $< 10\%$ ；

② $T < T_g$ ，出现屈服，应变软化，但由于温度仍然较低，继续拉伸，试样仍然在较小应变(不超过20%)处发生断裂

③ $T < T_g$ (T_g 以下十几度)，发生韧性断裂，应变较大，部分材料可达到1000%；

④ $T > T_g$ ，进入高弹态，在不大的应力下产生高弹形变，曲线不再出现屈服点，而呈现一段较长的平台。



2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

12

(2) 聚合物结构的影响

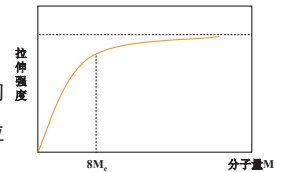
A. 分子量：分子量增加韧性提高

B. 分子取向：沿取向方向的拉伸韧性提高，与取向垂直的方向上拉伸韧性降低，冲击强度提高

C. 侧基：刚性侧基使材料屈服应力和脆性断裂应力提高，柔性侧基使之降低，无明显规律

D. 交联：提高屈服应力，脆断应力影响不大，使脆化温度提高，随交联密度增大，脆性增大

E. 增塑：屈服应力降低比脆断应力快，可提高韧性



2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

15

2. 玻璃态聚合物发生强迫高弹形变的主要条件

外部条件

① 断裂应力 $>$ 屈服应力 ($\sigma_B > \sigma_Y$)。若 $\sigma_B < \sigma_Y$ ，材料没有发生强迫高弹形变即被拉断；

② 温度在 $T_b \sim T_g$ 之间。温度太低， $\sigma_B < \sigma_Y$ ，发生强迫高弹形变前就脆性断裂；

③ T_b 与 T_g 值间有一定间隔。

④ 一定的应力。使链段运动的松弛时间减少至与拉伸速度相适应；

⑤ 一定的拉伸速度。太快，强迫高弹形变来不及发展，太慢，出现粘性流动。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

18

结构条件:

分子链**柔性大**, 玻璃态下堆砌紧密, 链段运动困难, 需大外力才能运动, T_b 与 T_g 很接近, 甚至超过材料强度, 发生**脆性断裂**。

刚性太大, 链段不能运动, 不出现强迫高弹形变, 发生**脆性断裂**。

分子量小与链柔性大效果类似。

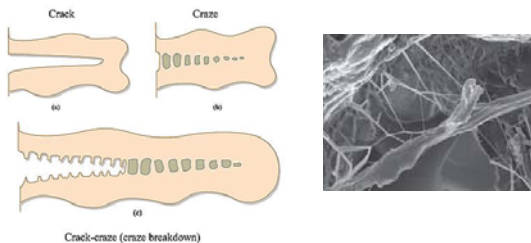
课堂讨论



(2) 银纹的特点

①不是裂缝(Crack)

裂缝是空的, 而银纹内部含有体积分数为40~60%、伸长率50~60%的取向链(**微纤**或**银纹质**)联系两银纹面。



银纹进一步发展, 以至于微纤断裂时, 就成为裂缝。

3. 结晶高聚物的拉伸

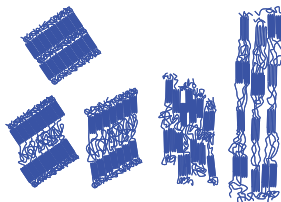
晶态聚合物从玻璃化温度到接近熔点的温度范围内都可以冷拉成颈, 外力除去后, 升温到接近**熔点**, **形变部分回复**。

分子机理: **发热软化理论**

外力→缩径区分子链取向→构象熵 S 减小, $\Delta S < 0$ 放热→缩径区附近温度↑→屈服强度↓→容易变形使缩径进一步扩大

伴随聚集态的变化:

冷拉时晶片倾斜、滑移、转动, **晶粒重排取向**, 再结晶形成微晶或微纤束



- 1.什么是拉伸强度?
- 2.解释应变软化和应变硬化现象。
- 3.由应力-应变曲线可以得到哪些力学性能?
- 4.从分子运动观点解释聚合物的应力-应变曲线。
- 5.什么是聚合物的强迫高弹形变? 其本质是什么?
- 6.试比较结晶高聚物与玻璃态高聚物的拉伸行为。
- 7.什么是脆化温度?

②长度方向与外力垂直, **银纹质**呈束状或片状, 沿外力方向**高度取向**。

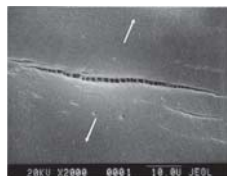
银纹平面垂直于张应力方向

③银纹仍有模量, 约为本体的3~25%, 不一定引起断裂和破坏。

在较大的外力作用下会进一步发展成破坏性的裂缝, 最后使材料发生断裂而破坏。

④银纹具有可逆性, 在压力下或在 T_g 以上退火时, **能回缩和愈合**, 回复均一状态。裂缝不具有可逆性。

⑤存在一个产生银纹的最低临界应力和最低临界伸长率。临界应力随温度增加线性降低, 临界应力以下不会产生银纹。



4. 结晶高聚物与玻璃态高聚物拉伸行为的比较

- (1)都经历弹性形变, 屈服(“成颈”)、发展大形变、以及“应变硬化”等阶段。
- (2)大形变均为高弹形变, 通常统称为“冷拉”。断裂前的大形变在室温下都不能自发回复。
- (3)非晶态高聚物的冷拉范围为: $T_b \sim T_g$, T_g 以上形变回复; 结晶高聚物为: $T_g \sim T_m$, 接近 T_m 形变**部分回复**
- (4)非晶态聚合物拉伸过程中只发生链的取向, 不发生相变, 而晶态聚合物主要是结晶的破坏、变形、滑移、取向和重结晶。

五. 聚合物的塑性形变

非晶玻璃态聚合物发生0.5%形变, 呈现局部形变或**银纹**, 发展成裂缝后脆性断裂, 或屈服形成**剪切带**, 发生韧性断裂。
即: **脆性断裂中形成银纹**; **韧性断裂中形成剪切带**

1. 银纹(craze)

(1) 现象

在张应力作用下, **垂直于应力方向**上出现微细的**空化**条纹状。由于密度和折光指数差异, 光在条纹与本体的界面上全反射, 呈银色的光亮条纹, 是**高分子材料特有的现象**。



(3)引起银纹的原因

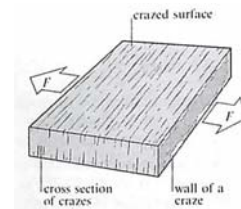
基本原因有两种:

A. 力学因素

张应力的存在容易**造成银纹**, 而纯压缩力不产生银纹。

在取向方向上较难产生银纹, 但在垂直于取向方向上易产生银纹。

杂质、缺陷易导致应力集中, 使材料在内应力下于储存或使用过程中产生银纹。



B.环境因素

与环境因素有关而产生的银纹称为环境应力银纹。

环境因素诱发银纹与材料的内应力有关。银纹的分布通常呈不规则排列。

根据环境因素的不同，环境应力银纹主要有：

- (1) **溶剂银纹**，可能是由于溶剂溶胀高聚物表面而造成局部 T_g 降低或导致结晶引起的；
- (2) **非溶剂银纹**，由于表面活性物质如醇、润湿剂等的作用，降低了银纹表面能，加速对裂纹的扩展；
- (3) **热、氧化应力裂纹**，由于温度或氧化等作用使高聚物内部结构改变而引起。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

28

3.银纹与剪切带的相互作用

一定条件下，银纹与剪切带的形成可以同时发生，相互间也能发生相互作用：

- 银纹与银纹相遇时，会使银纹转向或支化；
- 银纹与剪切带相遇，剪切带内高度取向的分子链使银纹终止；
- 银纹前锋的应力集中引发剪切带，终止银纹；

相互作用的结果大大缓解材料的冲击破坏过程，并增加破坏过程的能量，从而提高材料韧性，提高抗冲击性能，使原本发生脆断的材料转变为韧性断裂。

可用于橡胶增韧塑料的改性。

2017/5/24

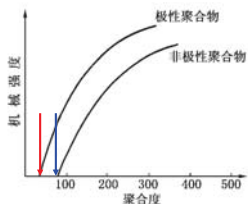
高分子课程教学 授课：陈涛

31

临界聚合度：高聚物的分子量或聚合度一定要达到一定数值后，才能显示出适用的机械强度，这一数值称为临界聚合度 (critical degree of polymerization)。

对于PA、PET强极性高聚物来说，其临界聚合度约为40，而PE等非极性高聚物的临界聚合度约为80。

分子量并非越高越好，一般希望聚合物分子量既能达到一定的强度，同时又能有利于加工。



高聚物的聚合度对机械强度的影响

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

34

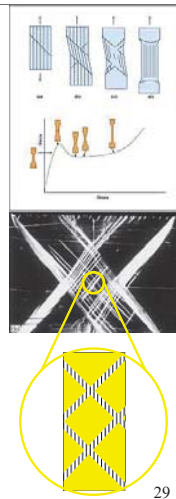
2.剪切带(Shear band)

韧性聚合物拉伸至屈服点时，在细颈出现之前，试样上出现与拉伸方向成45°角的剪切滑移变形带，称为**剪切带**。

有明显的**双折射**现象，表明**剪切带内部**，**高分子链沿外力方向高度取向**。

剪切带宽度~1μm，剪切带**内部没有空隙**，由若干~0.1μm不规则微纤构成，形变过程**没有明显的体积变化**。

剪切带的产生与发展吸收了大量能量，并发生**取向硬化**，阻止形变的发展，使细颈稳定



2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

29

六. 影响聚合物强度的因素

➢材料结构因素

聚合物本身结构(化学结构、分子量及其分布、支化和交联、结晶与取向)；

材料组成与结构(添加剂、共聚与共混、应力集中等)

➢外界环境因素

温度、湿度、光照、氧化老化、作用速度等。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

32

分子量分布的影响主要考虑低聚物部分。

- 增加小于临界分子量的低聚物含量，容易导致局部分子间破坏，使材料强度降低，断裂伸长率可能增加。
- 如果分子量分布虽然很宽，但分子量都超过临界值，则分子量分布对高聚物强度的影响不大。
- 相同分子量而分子量分布较窄的高聚物，其强度随分子量增加的程度比分子量分布宽的大。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

35

当剪切强度小于断裂强度时，先出现剪切屈服；反之，在出现剪切屈服前，试样断裂。

剪切带的形成原因：

- (1) 几何不稳定性：横截面小的地方局部应力增大
- (2) 应变软化：局部形变阻力降低，导致应力集中

剪切带的形成与发展与聚合物化学组成、应力及温度有关，随应力与温度的增加，剪切带增长速度随之增加，表明剪切带的增长是**应力活化**和**温度活化**过程。

2017/5/24

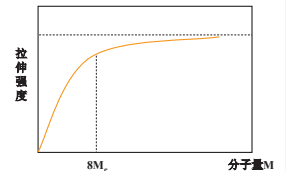
高分子课程教学 授课：陈涛

30

1. 聚合物结构的影响

(1)分子量及分子量分布

当分子量小于有效链段相对分子量时，随着分子量的增大，有效链段间的相互作用增强，拉伸强度和冲击强度都会提高。



当分子量提高到超过有效链段分子量后，对拉伸强度的改善不再明显，但**冲击强度则继续增加**。

超高分子量PE的冲击强度比普通低压聚乙烯提高3倍以上，在-40℃时甚至可提高18倍之多。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

33

(2) 链刚性

主链含有芳杂环、脂肪环或芳杂环侧基的高聚物，其拉伸与弯曲强度和模量比脂肪族主链的高，但冲击强度稍有减弱。

许多工程塑料主链含有芳杂环，例如芳香尼龙、聚苯醚、双酚A聚碳酸酯的强度和模量分别比对应的普通尼龙、脂肪族聚醚和脂肪族聚碳酸酯的高。

含苯环侧基的PS的拉伸强度和模量比PE高。

注意：一般来说，模量和强度的变化是一致的，但韧性却相反。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

36

(3)取代基

引入极性取代基或可产生氢键基团，增加高分子间作用力，提高聚合物强度。极性基团或氢键的密度愈大，则强度愈高

聚合物	HDPE	PVC	PA610	PA66
拉伸强度, MPa	15-16	50	60	80

如果极性基团过密或取代基团过大，对链段的运动产生阻碍，材料不能实现强迫高弹形变，表现为脆性断裂，因此拉伸强度虽然大了，但材料变脆。

取向导致高聚物材料力学性能的各向异性，材料沿取向方向的强度可提高几倍甚至几十倍。

纤维、薄膜和板材都利用取向来提高材料拉伸强度、模量和断裂伸长。

因为取向后高分子链沿着外力的方向平行排列，分子间作用力增强，同时体系中的宏观不均匀性沿拉伸方向自动均化和消除(缺陷消除)，最终有利于材料强度的提高，从脆性转变为韧性。

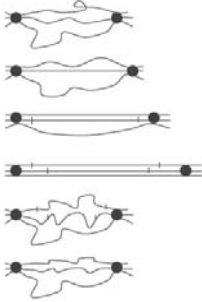
A. 粉状填料

主要用于橡胶的补强

天然橡胶添加20%的胶体碳黑，拉伸强度可从16MPa---26MPa

粉状填料的补强机理：

一般认为填料粒子的活性表面能与若干高分子链相结合形成一种交联结构，可以通过交联点将应力分散传递到其它分子链上。



(4)链支化

支化程度增加，分子间距离增大、作用力减小，使拉伸强度会降低，但冲击强度会提高。

LDPE的拉伸强度比HDPE的低，而冲击强度反而比HDPE高。

(5)交联

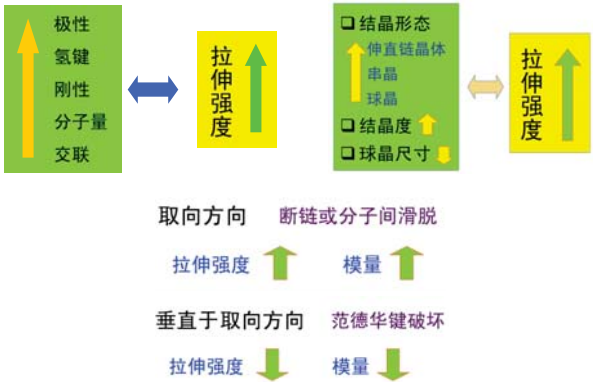
适度的交联可有效增加分子链之间的联系，限制分子链间的相对滑移及分子链的活动性，有利于强度的提高。

橡胶的硫化，酚醛、脲醛、环氧及不饱和聚酯树脂交联。

交联密度较大时，短网链易成为应力集中点而首先断裂，使材料拉伸及冲击强度均下降，材料变硬、变脆。

过度硫化的橡胶成为硬橡皮。

总结：



B. 纤维状填料

最早的纤维状填料是各种天然纤维，如棉、麻、丝极其织物等。

后来发展起来的玻璃纤维以其高拉伸强度和低廉价格等突出的优点迅速地代替了天然纤维，成了最普遍的纤维填料。

特种纤维：碳纤维、石墨纤维、硼纤维和单晶纤维—晶须，具有高模量、耐热、耐磨、耐化学试剂以及特殊的电性能，因而在宇航、导弹、电讯和化工等方面得到特殊的应用。

(6)结晶和取向

结晶度增加有利于提高拉伸强度、弯曲强度和弹性模量。结晶度太高，则导致冲击强度和断裂伸长率降低，材料变脆。

- PP中无规结构含量增加，结晶度降低，其拉伸强度和弯曲强度都下降。
- LDPE具有支链结构，影响了其分子链的规整性，不利于结晶，拉伸强度比HDPE小。
- 提高橡胶的结晶度会使材料变硬韧。

结晶形态对高聚物的冲击强度和断裂行为影响大。

- 大球晶内部空隙或结晶界面的缺陷较多，造成高聚物变脆，冲击强度和断裂伸长率显著下降。
- 加入成核剂，形成微晶而不生成球晶，提高结晶高聚物冲击强度。

2.高分子材料的组成与结构影响

(1)填料

在高聚物中加入固体填料得到多相复合材料。固体填料根据其在复合材料中的使用目的分为惰性填料和活性填料。

惰性填料：只起填充稀释以降低制品的成本的作用，强度也随着降低。

活性填料：适当使用可显著提高强度，也常称为增强剂、补强剂

热固性树脂—使用各种纤维织物与树脂作成层压材料，从根本上克服了热固性树脂的脆性。其中以玻璃布为填料的称为玻璃纤维层压材料，强度可与钢材相比美，最突出的环氧玻璃纤维层压塑料的比强度甚至超过高级合金钢，因而这类材料在国内被称为玻璃钢。

热塑性塑料—以短纤维为增强填料，这样得到的增强材料称为玻璃增强材料。增强后，材料的拉伸、压缩、弯曲强度和硬度可提高1~3倍。但冲击强度可能降低，但缺口敏感性则有明显的改善，热变形温度也有较大提高。

(2)增塑剂

凡是添加到高聚物中**增加塑性**的物质都称为增塑剂。一般为与高聚物相容性较好且不易挥发的小分子物质。

增塑剂的加入对高聚物起屏蔽、隔离、稀释作用，减小了高分子链之间的作用，使材料可塑性增大，**拉伸强度降低**，强度的降低值与增塑剂的加入约成正比。

另一方面，由于增塑剂使链段运动能力增强，故随着增塑剂含量的增加，材料的**冲击强度提高**。

高聚物内含有的单体、低聚物或混入的杂质、吸收的水分也能起到增塑作用，通常称为**自动增塑作用**。例如水的增塑作用可以造成合成纤维湿态强度的剧烈下降。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

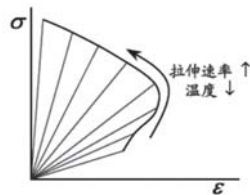
46

3.温度和形变速度的影响

高聚物是粘弹性材料，破坏过程是一种松弛过程，因此外力作用速度与温度对高聚物的强度有显著的影响。

提高拉伸速度相当于降低温度，在固定的时间间隔内，都将使链段运动跟不上外力的作用，材料表现出更高的弹性模量和屈服强度，冲击强度下降，脆性增加，韧性下降。

随拉伸速度增加或温度降低，断裂应力持续增加，断裂伸长有极大点。将曲线断裂点连接得到**破坏包络线**。



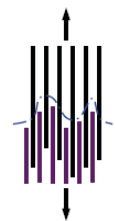
2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

49

(2) 分子间的滑脱

高分子链平行于受力方向排列，使与断裂截面上所有高分子链有关的分子间作用力（包括范德华力和氢键）同时破坏，比共价键的键能大。



粗略估算

断裂面上高分子链的数目与前者相同，由于高分子的**摩尔内聚能比共价键键能大5~10倍**，故理论强度约为

$$\sigma \approx 1 \sim 2 \times 10^5 \text{ MPa}$$

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

52

(3)共聚和共混

共聚可以综合两种均聚物的性能。

PS原是脆性的，如果在PS中引入丙烯腈单体共聚，所得共聚物的拉伸和冲击强度都提高了。

PB-PS接枝共聚—HIPS和ABS树脂，冲击强度可以大幅提高。

共混是一种很好的改性手段（参见第四章多组分混合体系）。橡胶与塑料共混以增韧脆性的塑料或增强橡胶，有效提高材料的韧性，提高冲击强度。

橡胶增韧塑料的冲击强度的大小与许多因素有关，例如两相的化学组成和结构、两相的分子量、橡胶相的含量、相结构、界面结构和两相相容性等，其中**相容性**是关键。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

47

4. 高分子的理论强度

➢ 从分子结构的角度看，聚合物之所以有抵抗外力破坏的能力，主要靠分子内的化学键和分子间的范德华力和氢键

➢ 如果不考虑其他因素的影响，可以由微观角度计算出聚合物的理论强度

➢ 为了简化问题，把聚合物**断裂的微观过程**归纳为三种

化学键破坏

分子间滑脱

范德华力或氢键破坏

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

50

(3) 范德华力或氢键的破坏

高分子链垂直于受力方向排列，使断裂截面两侧高分子链间的分子间作用力（包括范德华力和氢键）同时破坏。



粗略估算

高分子的截面积为 0.2nm^2 ，纵剖面积为 $100\text{nm} \times 0.5\text{nm} = 50\text{nm}^2$ ，断裂截面上的链数是前者的 $0.2/50$ ，故理论强度约为

$$1 \sim 2 \times 10^5 / 250 = 400 \sim 800 \text{ MPa}$$

与实际测得的高取向纤维的拉伸强度在同一数量级，**与实际情况相符**。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

53

(4) 应力集中

如果材料存在缺陷，受力时材料内部的应力平均分布状态将发生变化，使缺陷附近局部范围内的应力急剧地增加，远远超过应力的平均值，这种现象称为**应力集中**。

应力集中物包括裂缝、空隙、缺口、银纹和杂质等。

缺陷的形状不同，应力集中系数(最大局部应力与平均应力的比值)也不同，锐口缺陷的应力集中系数比钝口的大得多。

改进制造和加工工艺，减少杂质、内应力和裂缝，有利于提高材料强度。

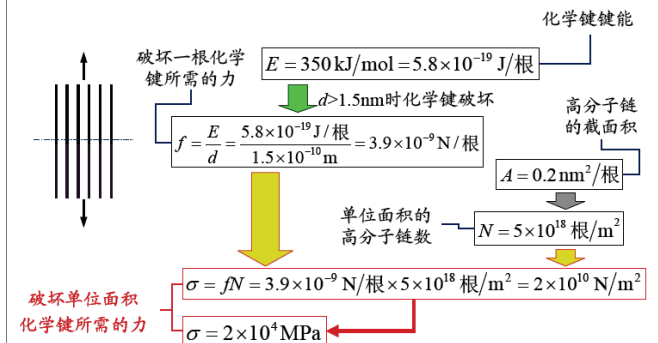
2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

48

(1)化学键破坏

断裂截面上所有高分子链的化学键同时破坏



2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

51

(4)高聚物破坏的过程

在断裂时三种方式兼而有之：

首先——在未取向部分的次价力(局部)被破坏

然后——由于应力集中使分子主链(局部)断裂

最后——继续由于应力集中使出现宏观上的断裂

断裂的不同时机使得高聚物材料的实际强度远远小于理论强度，通常聚合物理论断裂强度在几千MPa，而实际只有10~100 MPa。

2017/5/24

高分子课程教学 授课：陈涛

54

理论与实际存在差异的主要原因：

- 由于材料内部存在各种缺陷，缺陷造成的应力集中使局部区域的应力远高于平均应力
- 因为破坏总是先发生在某些薄弱环节，不可能是那么多的化学键或分子间作用力同时破坏
- 高分子材料的聚集态结构不可能象理论计算时那么规整

2.影响材料韧性的因素（自学）

高分子材料的制备条件和聚合物本身结构的不同，冲击强度也各不相同。

- 韧性聚合物——如PE、PC等，缺口冲击强度>250J/m
- 脆性聚合物——PS、PMMA、浇铸酚醛树脂等，冲击强度<50J/m。
- PC、POM、PA、聚芳酯、聚醚醚酮等兼具良好的强度和韧性，用作工程塑料。

(2)实验条件的影响

因素	影响趋势
温度	低温下脆性断裂，升温可转变为韧性断裂
形变速率	低形变速度下韧性断裂，高形变速度下转变为脆性断裂。
受力方式	受冲击时表现出脆性，但在拉伸实验中可能表现出韧性。在剪切和压缩力的作用下，材料更易表现出韧性。
缺口敏感性	无缺口表现出韧性的材料，存在缺口时可能表现出脆性。缺口底部曲率半径越小，应力集中越显著

通过控制高分子材料的凝聚态结构，将具有足够高分子质量的大分子链完全伸展并有序平行排列起来，大幅提高强度和模量。

- 刚性的、不溶、不熔的石墨纤维——很高的取向度和分子有序性。
- 柔性的、低熔点和可溶的PE——稀溶液凝胶纺丝，降低链缠结，然后拉伸至接近理论极限，强度可达到2~6GPa，提高约200倍。缺点：耐热性不高，蠕变大。
- 半刚性和刚性棒状热致性和溶致性液晶聚合物——聚亚苯基苯并二噻唑(PBO)、芳香族聚酰胺，如聚对苯二甲酸对苯二胺(PPTA)和聚对氨基苯甲酸(PBA)等向列型液晶，通过液晶纺丝，使高度伸展液晶态高分子链在纺丝应力下完全取向并迅速凝聚，冻结成高取向液晶态，获得高强度、高模量的纤维。

(1)聚合物结构的影响

因素	影响趋势
分子量	分子量增加，韧性提高
取向	沿取向方向韧性提高，垂直取向方向韧性降低
侧基	刚性侧基使材料变脆，柔性侧基使材料韧性增加
交联	交联密度较小时，交联密度增大，韧性增大，但交联密度较大时，韧性下降
结晶	$T > T_g$ ，结晶提高冲击强度。 $T < T_g$ ，结晶降低冲击强度，微晶为应力集中体。 大球晶使冲击强度下降，减小球晶尺寸，提高韧性

3. 高分子材料的增韧

韧性是聚合物材料的重要性能。除开发高韧性塑料外，改进现有材料的韧性成为重要手段。

凡是可以提高聚合物韧性的方法都可以用来增韧，其中，共混方法已成为提高聚合物冲击强度的重要途径。

常用的方法

- 弹性体增韧
- 刚性有机粒子增韧
- 超细无机粒子增韧

...

七.冲击韧性

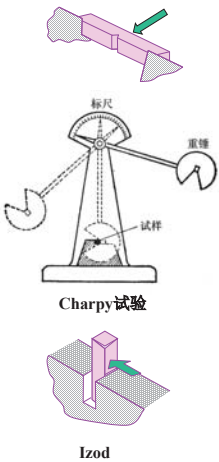
1.冲击强度

冲击强度衡量高分子材料在高速冲击状态下韧性，反映抵抗高速冲击破坏的能力。定义为试样受冲击载荷而折断时单位面积所吸收的能量。

$$\sigma_i = \frac{E}{A}$$

摆锤式冲击实验：简支梁(Charpy试验)；悬臂梁(Izod试验)。

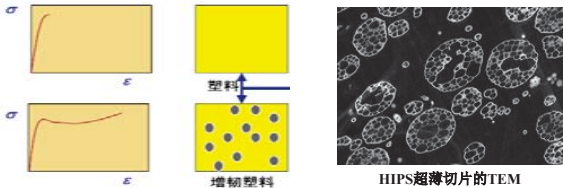
单位：KJ/m² ; J/m。



因素	影响趋势
填料	纤维状使应力更宽分布，提高冲击强度 非纤维状，应力集中体，冲击强度降低
增塑	降低脆化温度，提高韧性 反增塑作用——在少量增塑剂作用下大分子链段活动性增加，促使它们更整齐紧密地堆砌排列，使链段的活动性下降，材料变得更硬脆
热塑性塑料	玻璃化温度附近，提高温度，冲击强度提高
热固性塑料	在很宽温度范围内冲击强度几乎无变化

(1)橡胶增韧塑料——提高聚合物韧性最成功例子

塑料作为连续相保持原有的刚性和抗张性能，引入5%~20%的橡胶粒子为分散相。得到的材料具有高的抗冲击强度和断裂伸长率，韧性大幅度提高，但拉伸强度和模量有所降低，并常使失去透明性和增大熔体黏度。

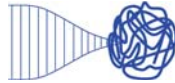
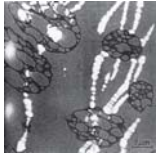
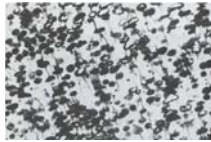


橡胶增韧塑料的增韧机理

A. 多重银纹机理

分散的橡胶相起应力集中体的作用，受冲击时同时诱发大量的银纹，吸收大量能量，从而增韧

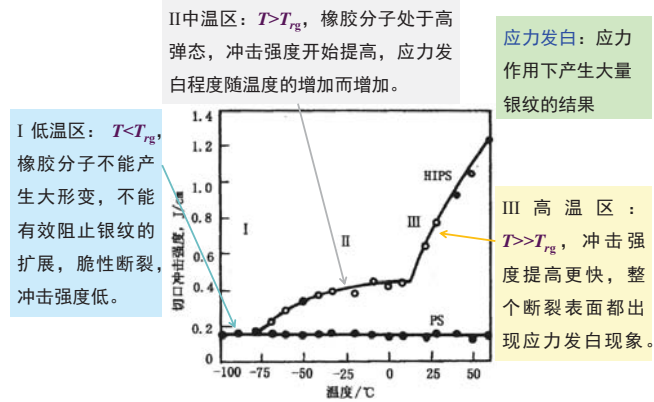
大量银纹存在时，应力场相互干扰，使银纹端部的应力减小，银纹端部发展到橡胶粒子时也可能被终止



课堂讨论



HIPS冲击强度与温度关系曲线有三个明显不同的冲击行为区



增韧起作用的条件:

- 使用温度必须高于 T_{rg}
- 橡胶与塑料的溶度参数接近但有一定差距:
橡胶必须构成另一相, 不能与塑料互溶, 但要与塑料有一定粘性。粘结性差造成空化(Cavitation)
- 橡胶粒子应处于最佳粒度:
增加粒子尺寸有利于阻止银纹发展, 减小粒子尺寸有利于产生银纹



- 橡胶粒子要达到一定用量

1. 什么是银纹? 有何特点?
2. 什么是剪切带?
3. 高聚物可能的破坏方式是什么?
4. 什么是冲击强度? 单位是什么?
5. 冲击实验有几种类型? 样品为什么要预制缺口?
6. 简述影响聚合物力学性能的结构因素。
7. 简述结晶和取向对聚合物力学性能的影响。
8. 简述应力集中物、增塑剂、填料对聚合物力学性能的影响。
9. 简述测试条件对力学性能的影响。
10. 简述影响聚合物韧性的因素及提高韧性的方法。