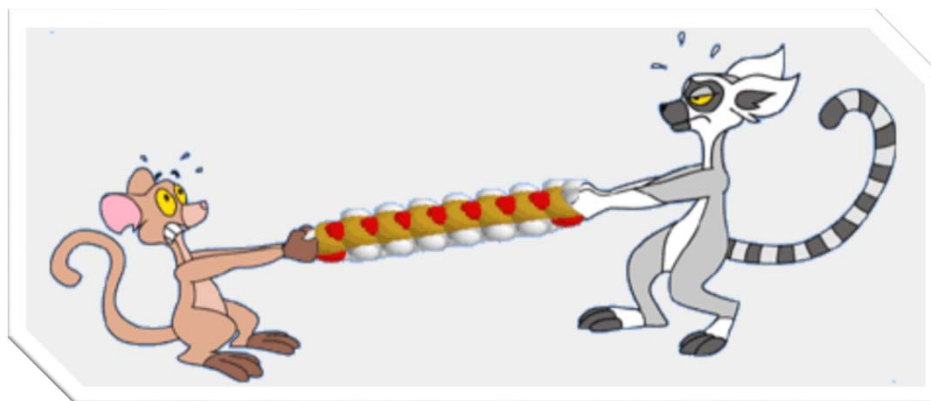
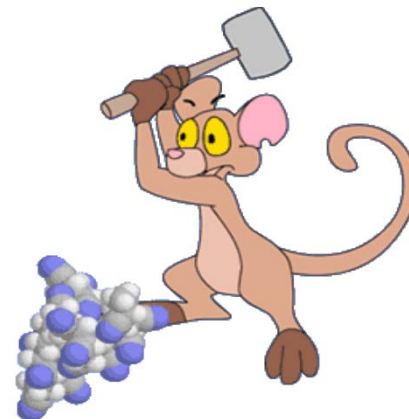
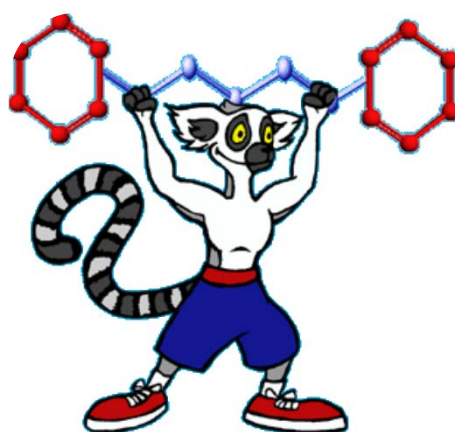




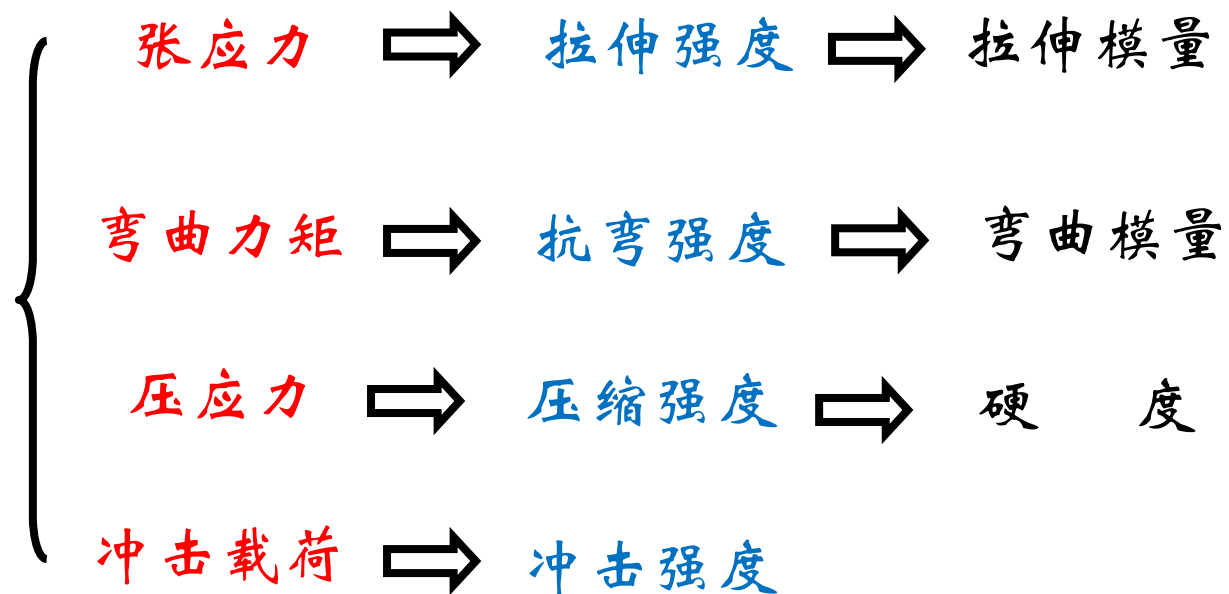
第四章 聚合物的 力学强度 (二)



科普网址: http://www.pslc.ws/macro/kidsmac/site_map.htm

一、高分子的理论强度

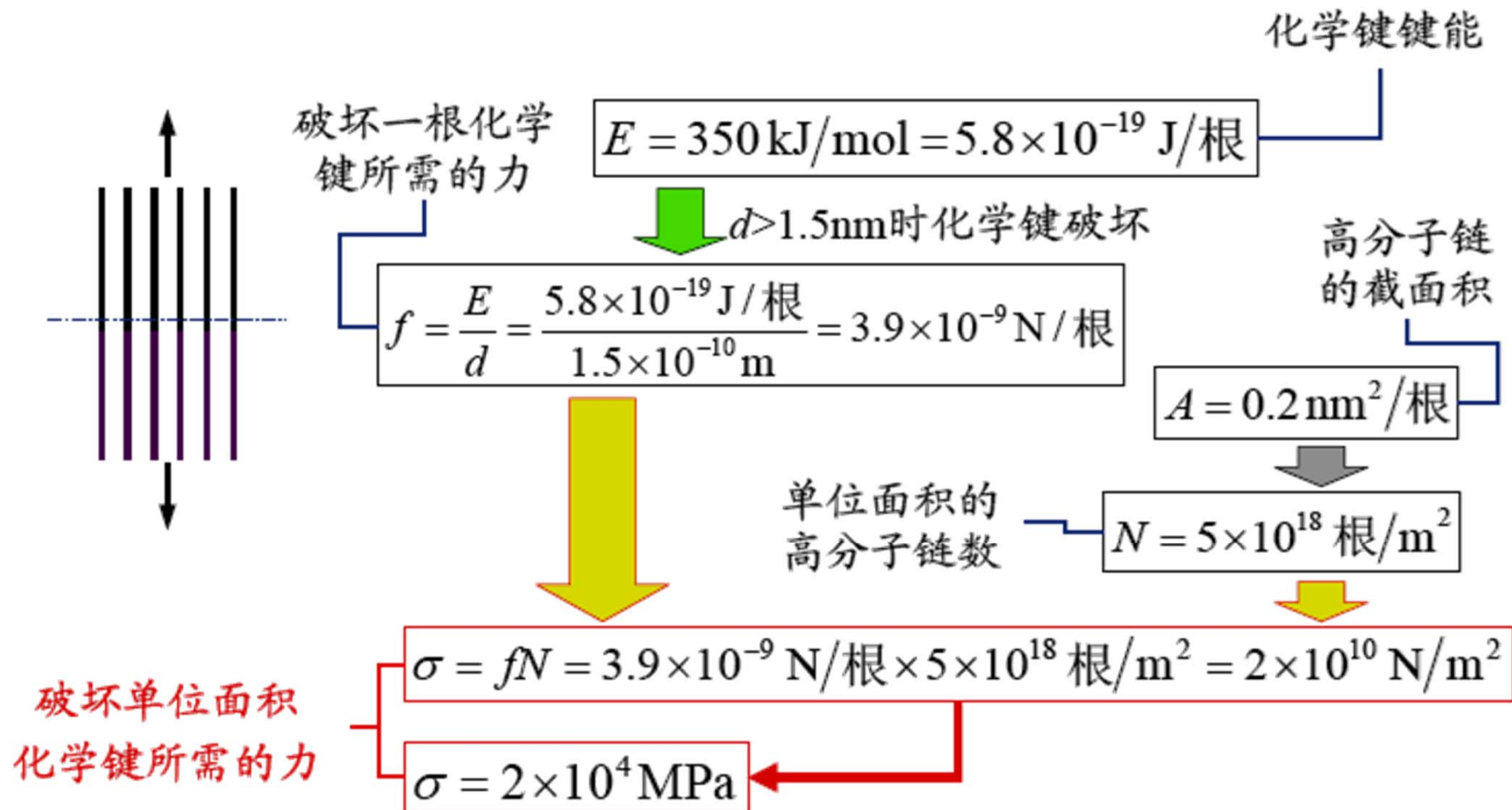
强度是指物质抵抗破坏的能力



- 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

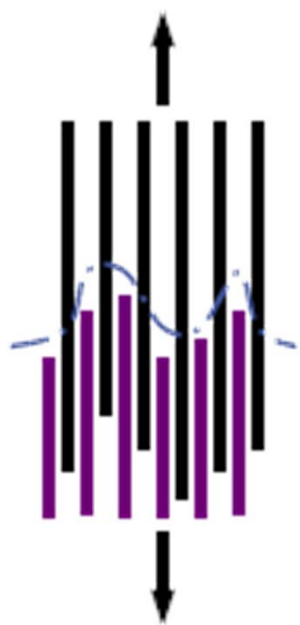
(1) 化学键破坏

断裂截面上所有高分子链的化学键同时破坏



(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

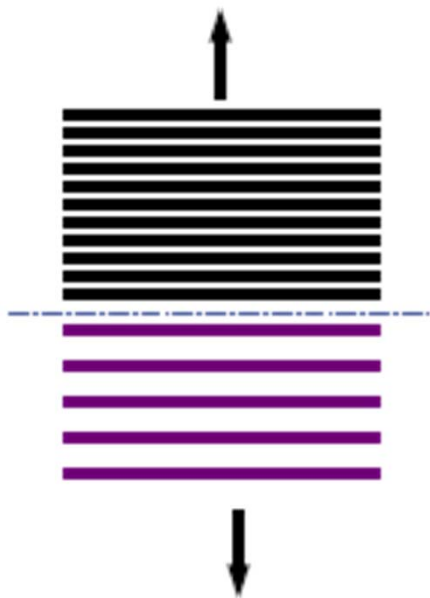
断裂面上高分子链的数目与前者相同，由于高分子的摩尔内聚能比共价键键能大5~10倍，故理论强度约为

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

(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。

(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

断裂的不同时性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。

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

通过控制高分子材料的凝聚态结构，将具有足够高相对分子质量的大分子链完全伸展并有序平行排列起来，可以获得最高的强度和模量。

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、低熔点和可溶的聚乙烯——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。

二、影响高聚物力学性能的因素

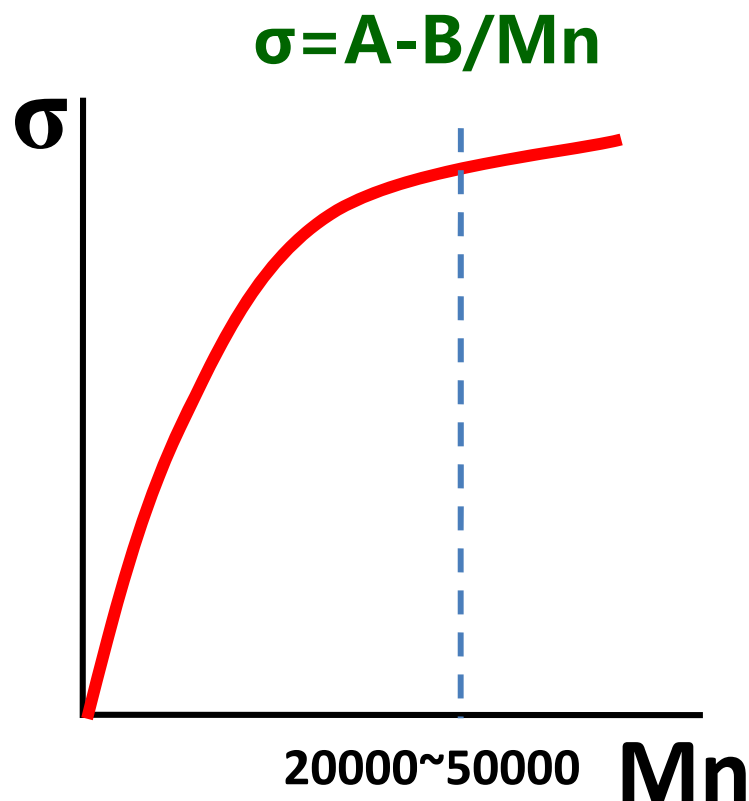
1. 结构因素
2. 结晶与取向
3. 应力集中物的影响
4. 增塑剂的影响
5. 填料的影响
6. 共聚和共混的影响
7. 外力作用速度和温度的影响

1. 结构因素

① 分子量及分子量分布

随着分子量的增大，拉伸强度和冲击强度都会提高

研究表明，当分子量提高到某一临界值后，对拉伸强度的改善不再明显，但冲击强度则继续增加



★ 超高分子量聚乙烯的冲击强度比普通低压聚乙烯提高三倍以上，在 -40°C 时甚至可提高18倍之多

1. 结构因素

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
含苯环侧基的聚苯乙烯的拉伸强度和模量比聚乙烯的高

一般来说，模量和强度的变化是一致的，但韧性相反

1. 结构因素

③ 链支化

分子链支化程度增加，使分子之间距离增大，分子间作用力减小，因而高聚物的拉伸强度会降低，但冲击强度会提高

✦ 高压聚乙烯的拉伸强度比低压聚乙烯的低
而冲击强度反而比低压聚乙烯高

1. 结构因素

④ 交联

适度的交联可以有效地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

交联密度较大时，体系中的短网链在受力时往往容易成为应力集中点，因此短网链首先断裂，使材料拉伸及冲击强度均下降

1. 结构因素

⑤ 极性和氢键

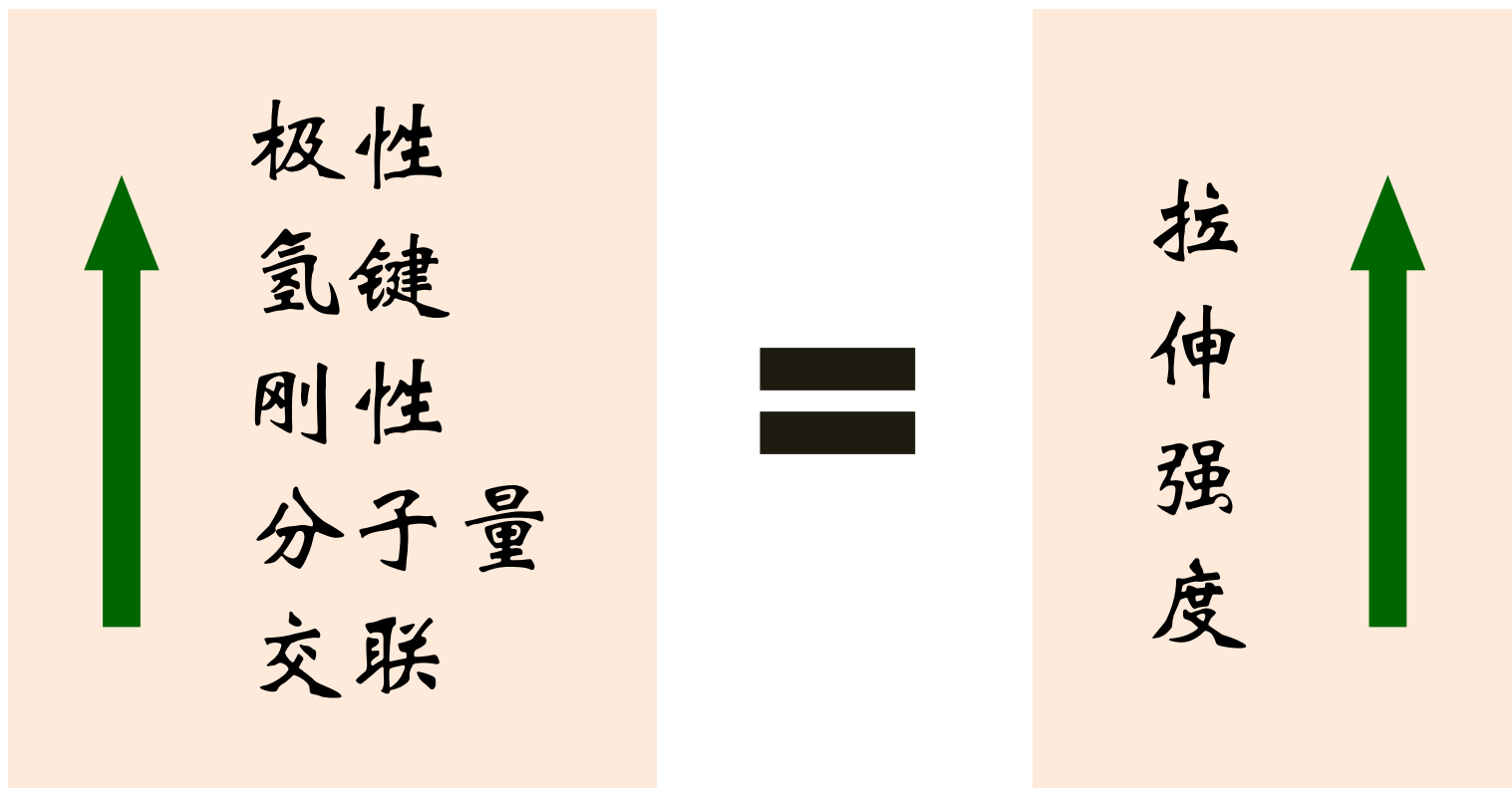
极性高聚物具有较非极性高聚物更强的分子间作用力，增加高分子的极性或产生氢键可使材料的强度提高

★ 非极性的低压聚乙烯的拉伸强度只有15-16MPa，具有极性取代基的聚氯乙烯的拉伸强度为50MPa，可产生分子间氢键的尼龙610的拉伸强度为60MPa。

极性基团或氢键的密度愈大，则强度愈高，尼龙66的极性基团及氢键密度比尼龙610更大，其拉伸强度可达80MPa，比尼龙610还大

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

1. 结构因素



2. 结晶与取向

结晶度



拉伸强度、弯曲强度、弹性模量



球晶尺寸



冲击强度



2. 结晶与取向

取向方向 断链或分子间滑脱

拉伸强度 模量



垂直于取向方向 范德华键破坏

拉伸强度 模量



3. 应力集中物

① 应力集中现象

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

3. 应力集中物

② 应力集中物

- 能产生应力集中效应的裂缝、空隙、缺口、银纹和杂质等
- 应力分析表明，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，锐口的应力集中系数比钝口的大得多
- 应力集中是造成高聚物实际强度与理论强度之间巨大差别的主要原因

4. 增塑剂

- 增塑剂的加入减小了高分子链之间的作用，因而强度降低，强度的降低值与增塑剂的加入量约成正比。
- 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

5. 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，增强剂 补强剂

5. 填料

① 粉状填料

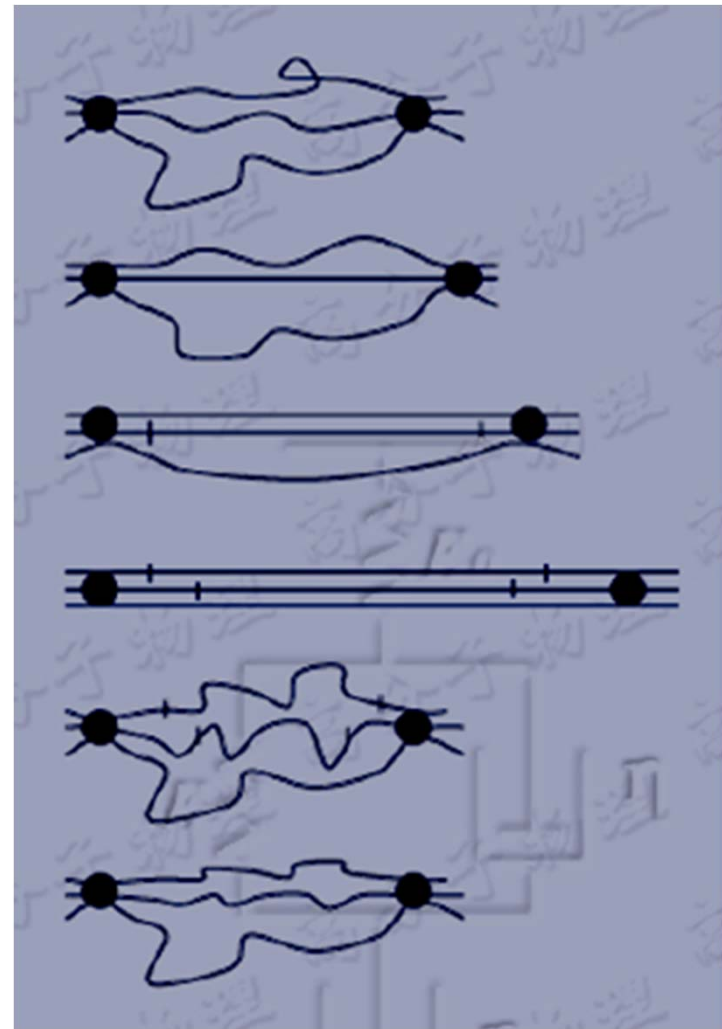
主要用于橡胶的增强

天然橡胶添加20%的胶体碳黑

拉伸强度可从 16 MPa \rightarrow 26 MPa

补强机理：

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



5. 填料

② 纤维状填料

最早的纤维状填料是各种天然纤维，如棉、麻、丝及其织物等。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，它们具有高模量、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。PBO、PBI

5. 填料

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。

6. 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中引入丙烯腈单体进行共聚，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。

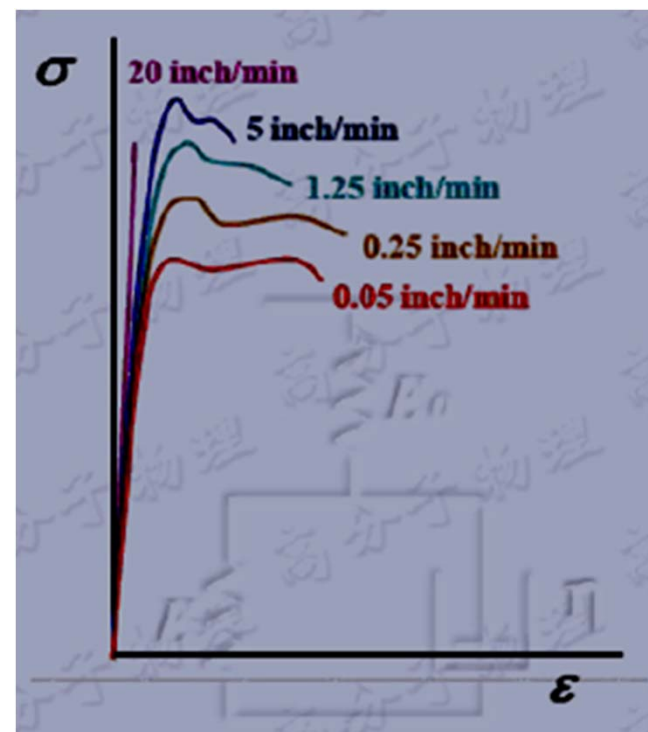
共混是一种很好的改性手段。橡胶与塑料共混—提高冲击强度—相溶性是关键

7. 外力作用速度和温度

① 外力作用速度

由于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。

如果一种高聚物材料在拉伸实验中链段运动的松弛时间与拉伸速度相适应，则材料在断裂前可以发生屈服，出现强迫高弹性，材料呈韧性断裂，反之则材料发生脆性断裂。



提高拉伸速度：

模量和强度增加，韧性下降

提高拉伸速度：

相当于降低温度

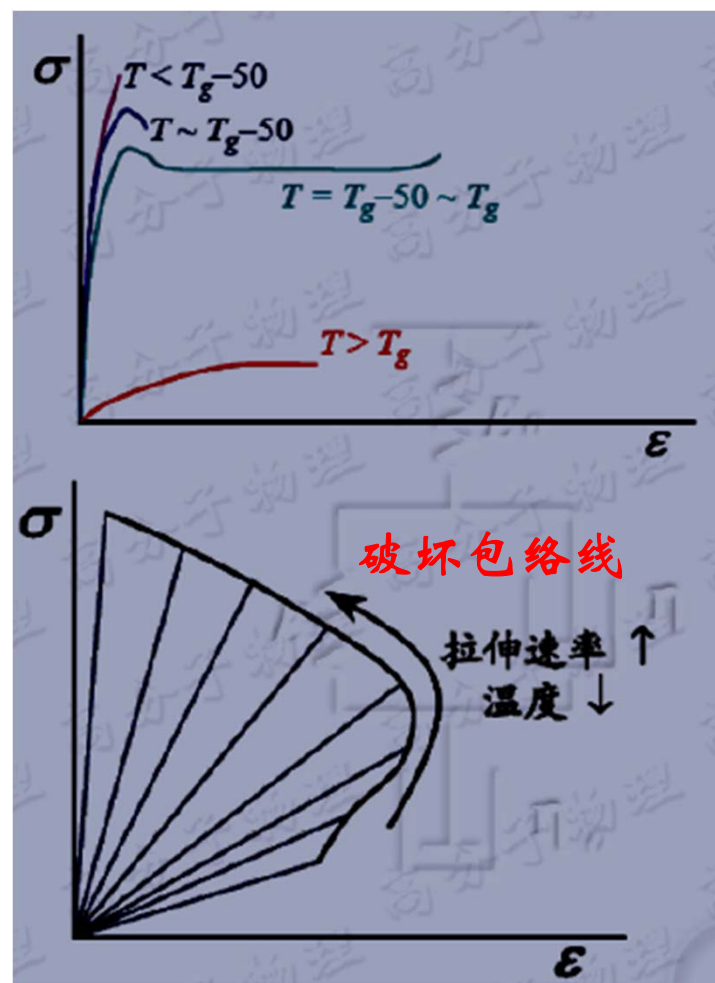
7. 外力作用速度和温度

② 温度

温度升高——材料变软变韧，拉伸强度下降

温度升高——高聚物的冲击强度升高；热固性聚合物的冲击强度受温度的影响较小

增加外力作用速度与降低温度效果相同，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，脆性增加



三、高分子材料的韧性

韧性有拉伸韧性和冲击韧性，前者可用断裂伸长率来表征，后者可用冲击强度来表征

1. 影响材料韧性的因素

(1) 实验条件的影响

(A) 温度

在低温下发生脆性断裂，升高温度可转变为韧性断裂

(B) 形变速率

在低的拉伸和冲击速度下发生韧性断裂，在高拉伸和冲击速度下转变为脆性断裂

五、高分子材料的韧性

(C) 受力方式

一些材料在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

(D) 缺口敏感性

无缺口表现出韧性的材料，当存在缺口时可能表现出脆性

五、高分子材料的韧性

(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：沿取向方向的韧性提高，与取向垂直的方向上降低。

(C) 侧基：刚性侧基使材料变脆，柔性侧基使材料韧性增加

(D) 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。

(E) 增塑：增塑可提高韧性

五、高分子材料的韧性

2. 高分子材料的增韧

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

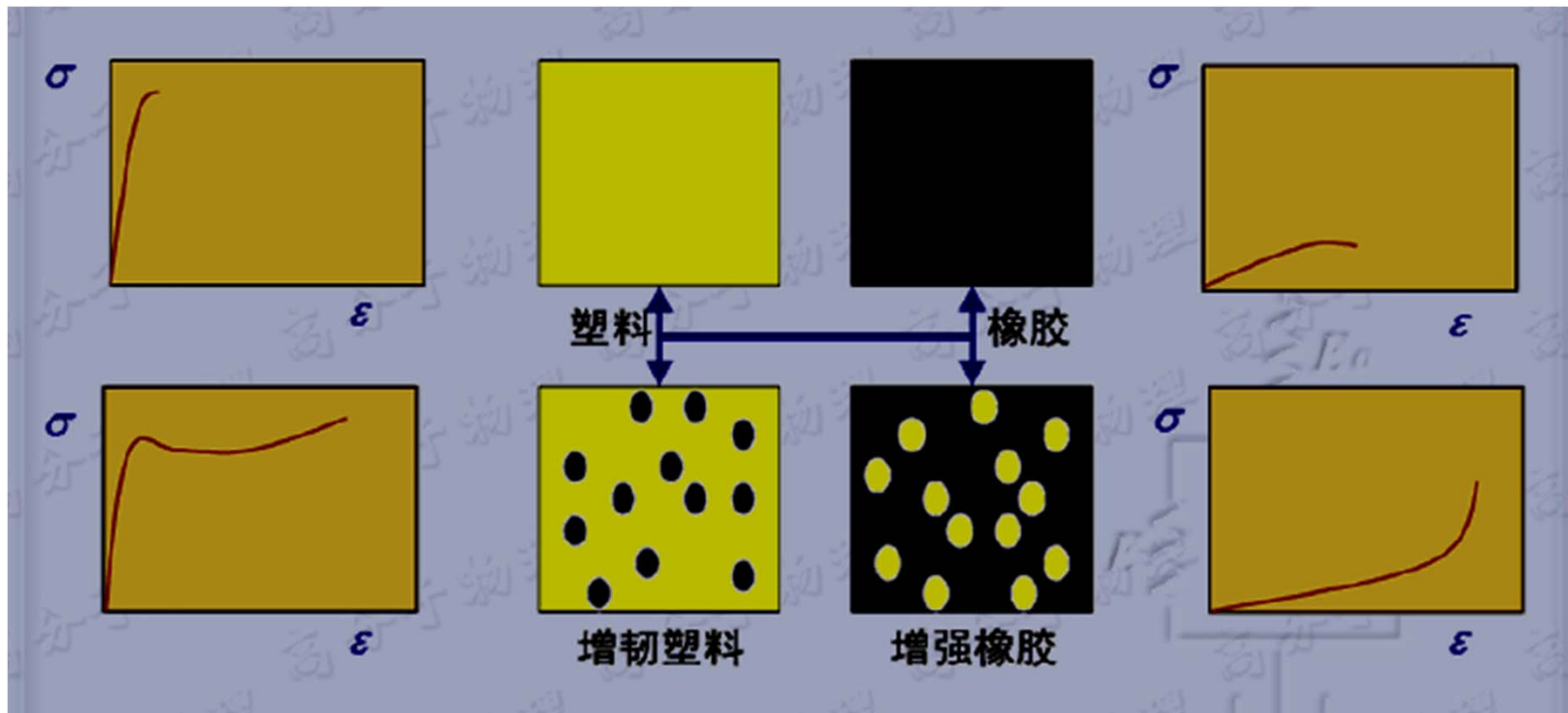
刚性有机粒子增韧

超细无机粒子增韧

...

五、高分子材料的韧性

3. 橡胶增韧塑料（以HIPS为例）

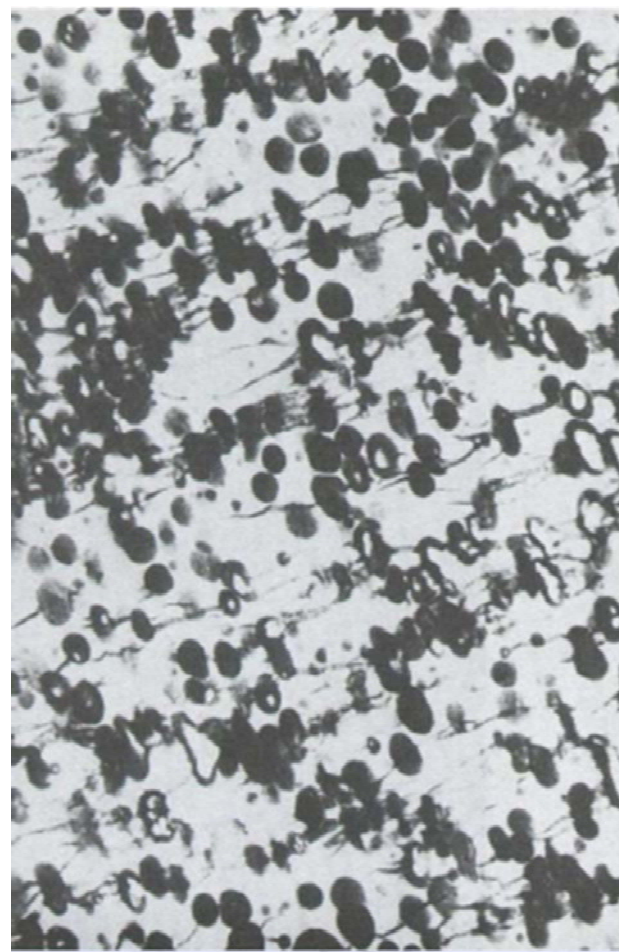


五、高分子材料的韧性

橡胶增韧塑料的增韧机理

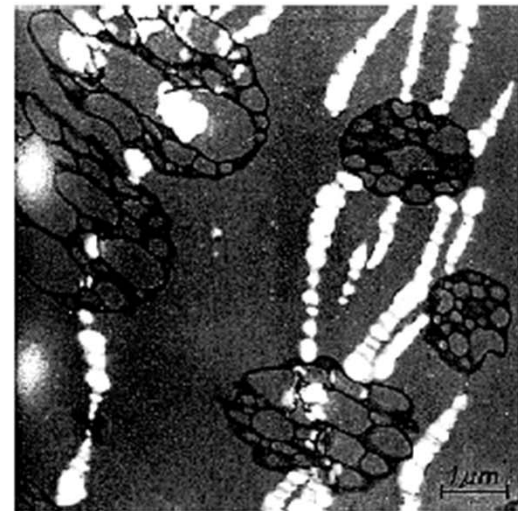
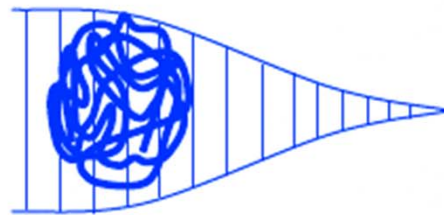
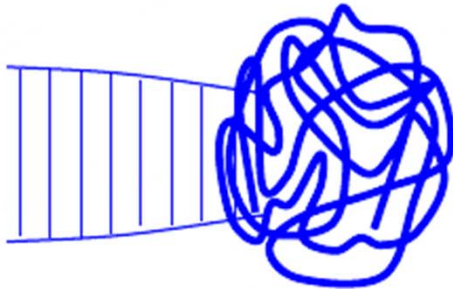
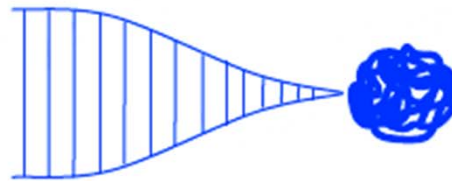
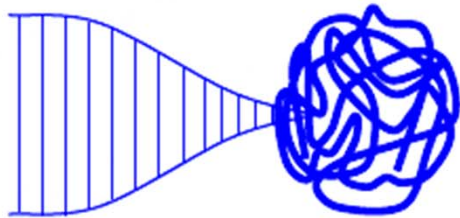
多重银纹机理

■ 分散的橡胶相起应力集中体的作用，受冲击时诱发大量的银纹（微裂纹），同时诱发的大量银纹会吸收大量能量，从而起增韧



五、高分子材料的韧性

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



大橡胶粒子与银纹厚度相当，终止银纹

小橡胶粒子嵌于银纹体内对终止银纹有一定作用

HIPS中橡胶粒子对银纹的终止作用

课堂讨论



课堂讨论

1. 简述影响聚合物力学性能的结构因素
2. 简述结晶和取向对聚合物力学性能的影响
3. 简述应力集中物、增塑剂、填料对聚合物力学性能的影响
4. 简述测试条件对力学性能的影响
5. 简述影响聚合物韧性的因素
6. 简述提高聚合物韧性的方法