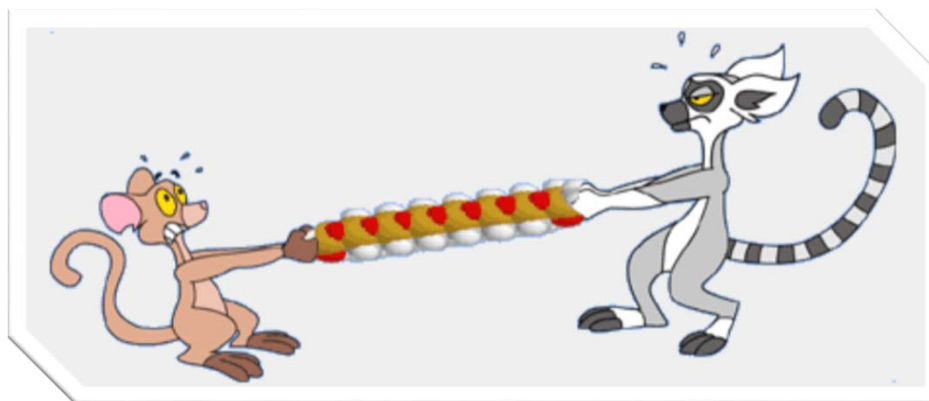
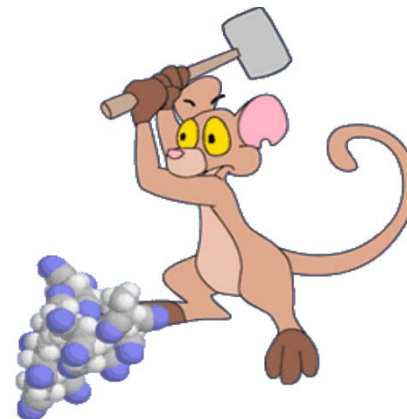
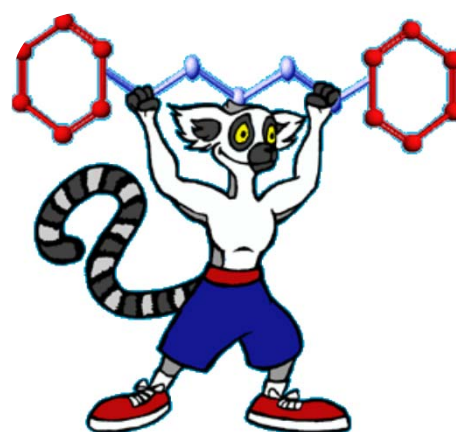




# 第四章 聚合物的 力学强度 (一)



## 一、概述

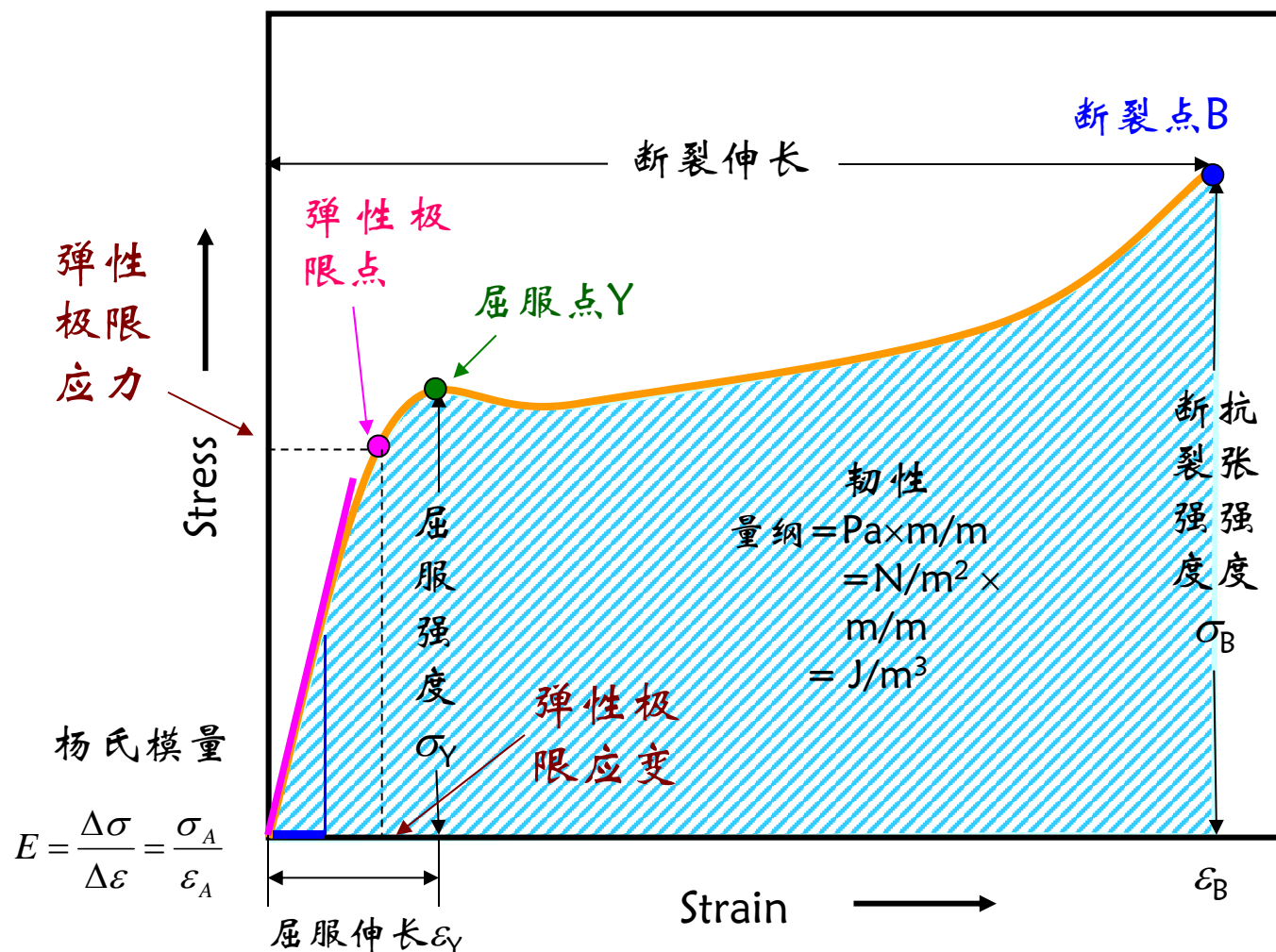
非极限范围内的小形变：用模量来表示形变特性

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。

## 二、聚合物的拉伸强度和拉伸过程

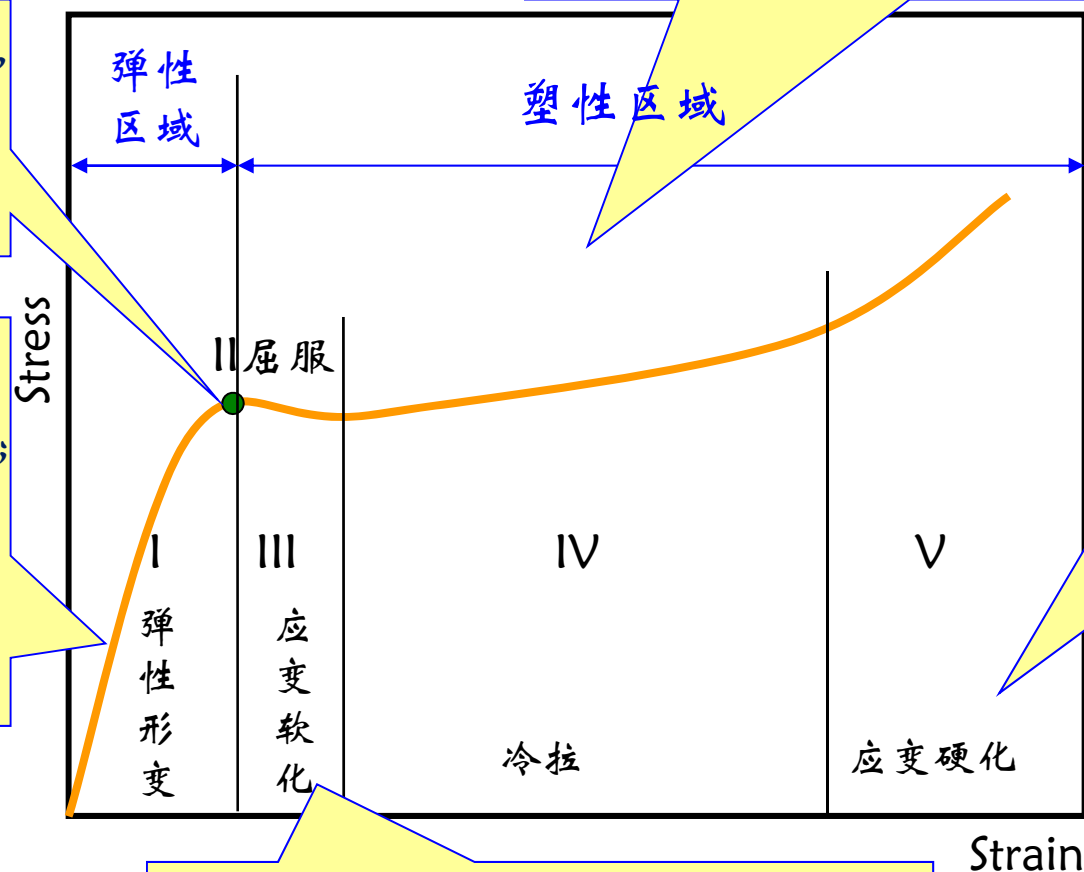
### 1. 应力-应变曲线



强迫高弹形变及高弹形变：应力几乎不增加，应变却增加很多，链段运动，构象伸展； $T_g$ 以上，形变可回复。

在应力作用下，链段开始运动

普弹形变：键长、键角变化；形变可回复，无永久形变。



应力逐渐上升直至断裂，分子链沿外力方向伸展形成取向结构

应变增加，应力略下降；由键长键角变化转为链段运动，模量下降

## 应力-应变曲线反映的材料力学性质

### 力学参量

弹性模量/杨氏模量

屈服应力/断裂应力

(或断裂强度、抗拉强度)

伸长率/曲线下部面积

屈服点

断裂伸长

弹性线下部的面积

### 力学性质

刚性(软/硬)

强度(强/弱)


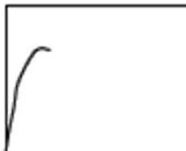
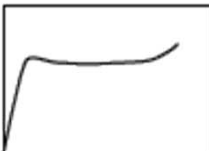

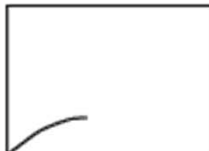
韧性(韧/脆)

弹性

延性

回弹性

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：

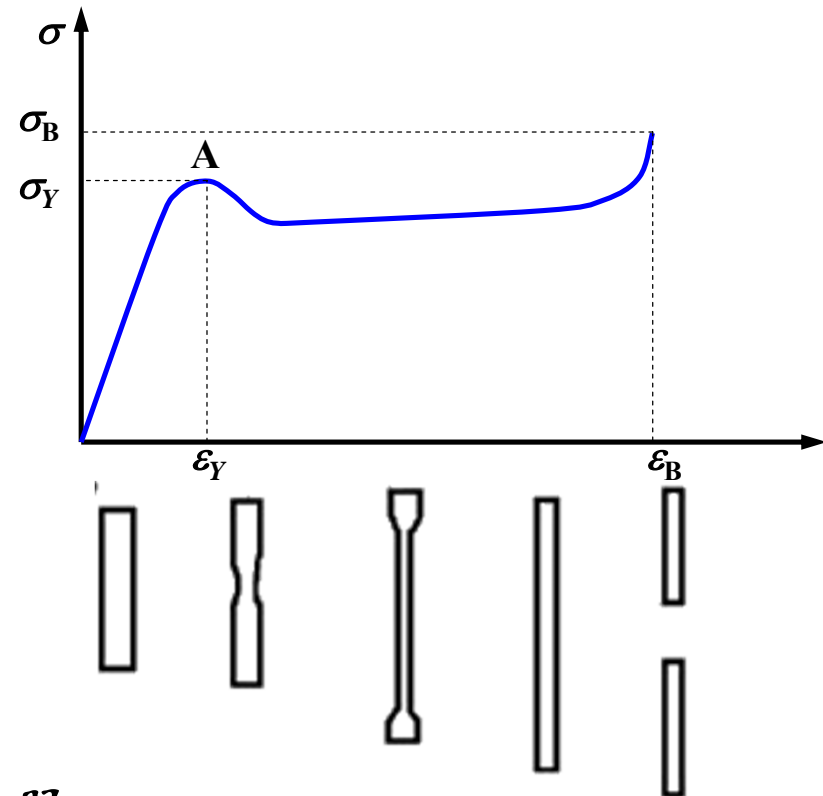
序号	1	2	3	4	5
类型	硬而脆	硬而强	强而韧	软而韧	软而弱
曲线					
模量	高	高	高	低	低
拉伸强度	中	高	高	中	低
断裂伸长率	小	中	大	很大	中
断裂能	小	中	大	大	小
实例	PS PMMA 酚醛树脂	硬PVC AS	PC ABS HDPE	硫化橡胶 软PVC	未硫化橡胶 齐聚物

软~硬：模量    强~弱：拉伸强度    韧~脆：断裂能

## 2. 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

### 3. 强(受)迫高弹形变

#### (1) 概念

非晶高聚物玻璃态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。

#### 与高弹形变的区别：

- ◆ 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



## (2) 玻璃态材料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。

## 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。

## 4. 结晶高聚物的拉伸

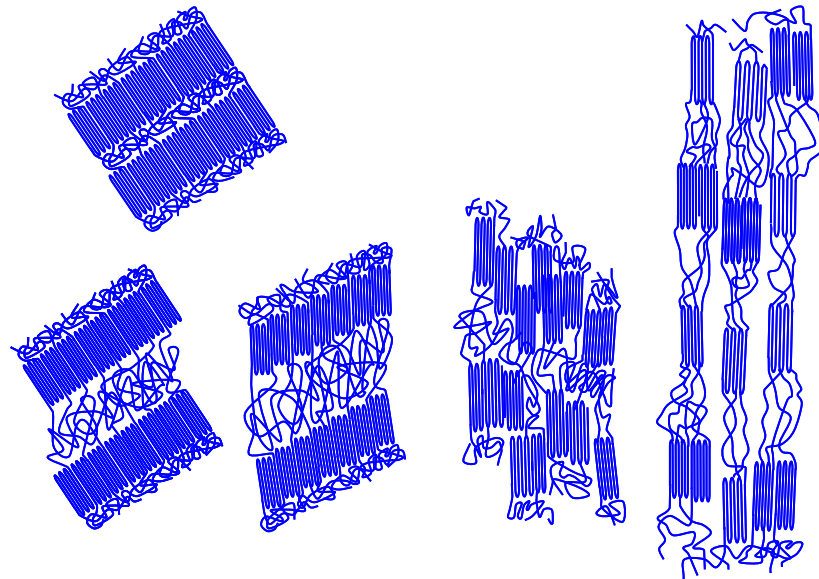
晶态聚合物从玻璃化温度到接近熔点的温度范围内都可以冷拉成颈，外力除去后，升温到接近熔点，形变部分回复

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  $\uparrow$ →屈服强度  $\downarrow$ →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



## 5. 结晶高聚物与玻璃态高聚物拉伸行为比较

(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) 冷拉范围：

玻璃态高聚物： $T_b \sim T_g$ ， $T_g$ 以上形变回复

结晶高聚物： $T_g \sim T_m$ ，接近 $T_m$ 形变部分回复

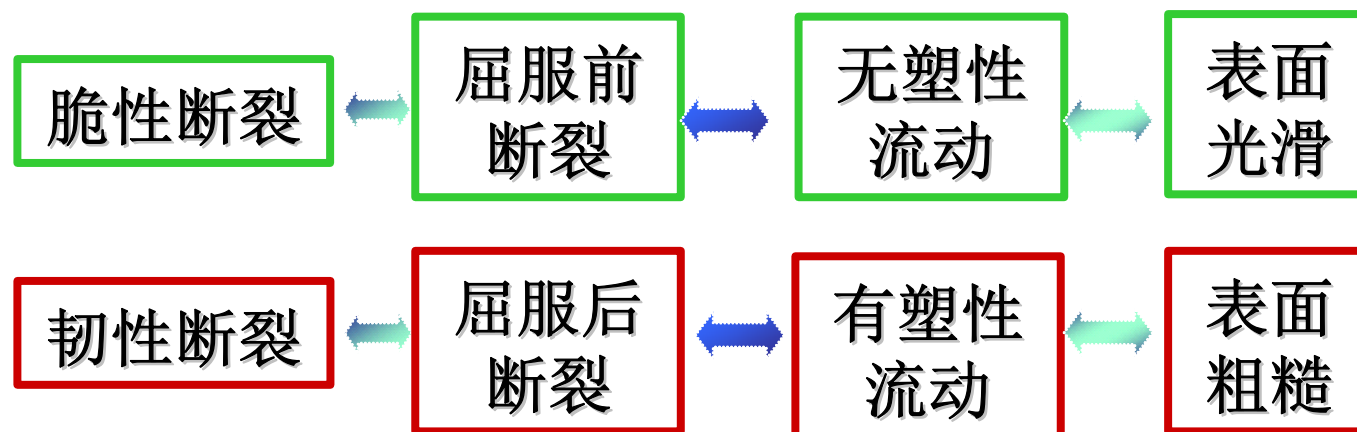
(4) 拉伸过程：

玻璃态聚合物：只发生链的取向，不发生相变

结晶高聚物：结晶的破坏，取向和再结晶

### 三. 脆性断裂与韧性断裂

材料破坏有二种方式



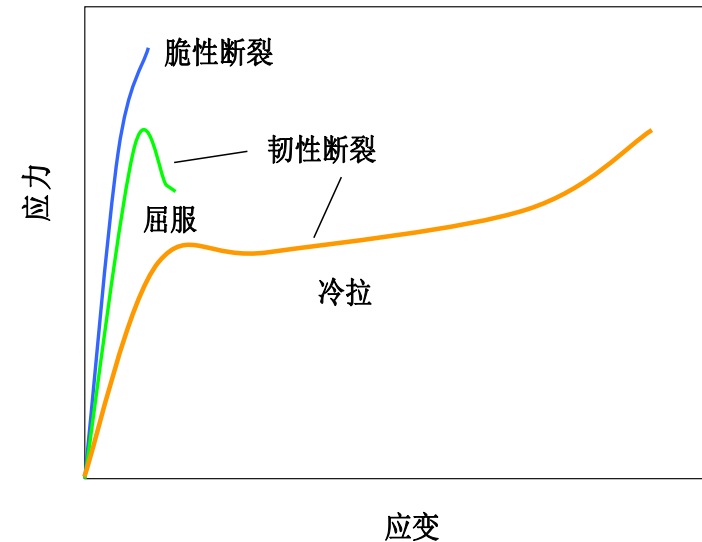
高聚物材料的最大优点是其内在的韧性，在断裂前能吸收大量的能量，脆性断裂是工程上必须尽量避免的

## 脆性断裂 or 韧性断裂？

### (1) 应力-应变曲线

**脆性断裂：**应力-应变曲线呈线性关系，断裂伸长率低于5%，曲线下的面积所代表的能量很小

**韧性断裂：**屈服或高弹形变后才断裂，断裂伸长率较大，断裂所需能量较高



### (2) 试样断裂面形貌

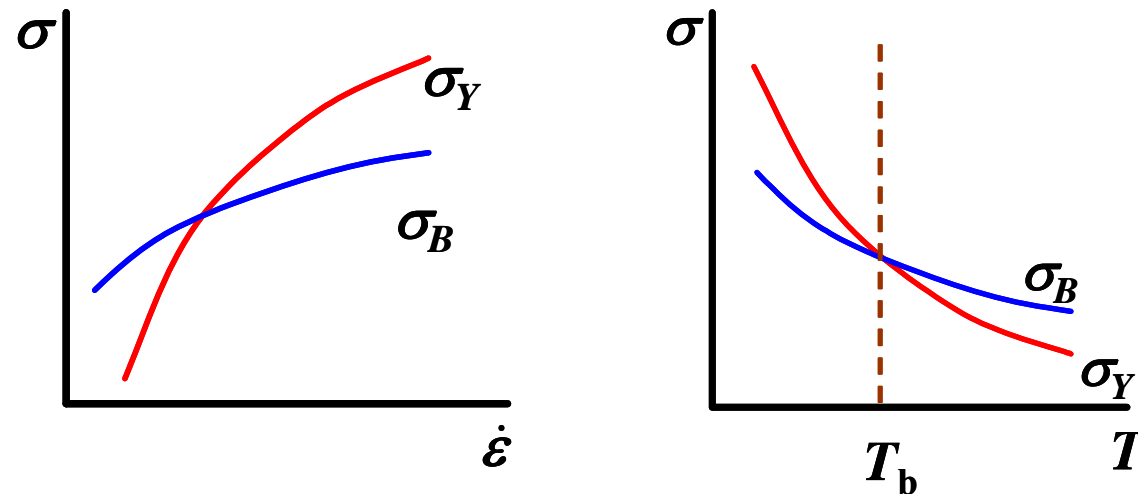
脆性断裂面光滑平整；韧性断裂面粗糙，断口凹凸不平

### (3) 冲击强度

缺口冲击强度小于  $2 \text{ kJ/m}^2$  为脆性破坏，但不绝对

## 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。

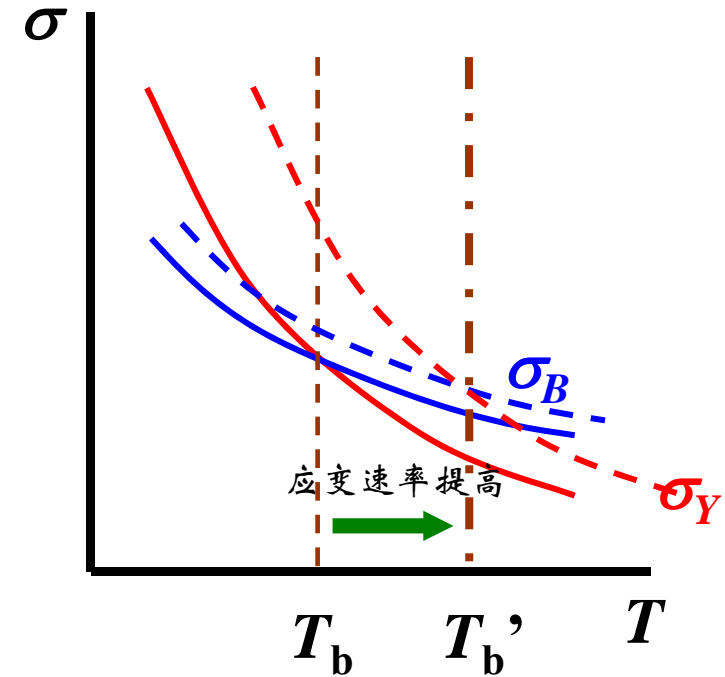


$\sigma_Y = \sigma_B$  时的温度，即发生脆性断裂的最高温度，是脆性断裂与韧性断裂的分界线及塑料最低使用温度，称为脆化温度

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

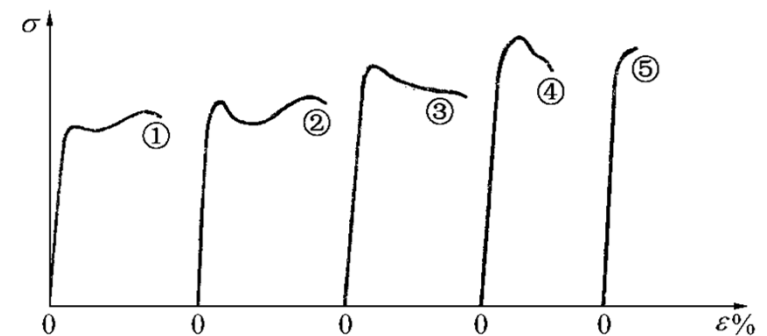
温度降低,  $\sigma_Y$  升高比  $\sigma_B$  快

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



提高应变速率, 断裂应力和屈服应力提高, 使脆化温度提高,

$T < T_b'$  时, 易脆性断裂。



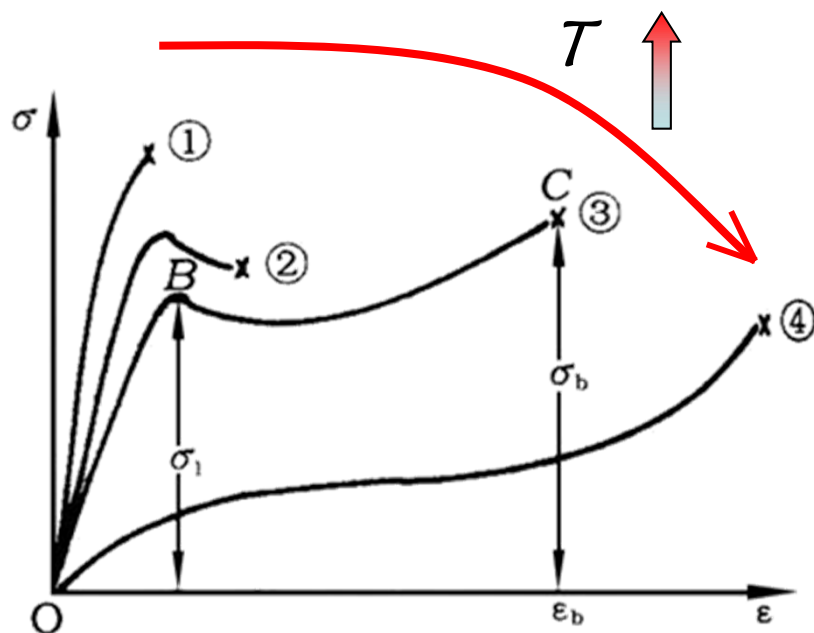
拉伸速度提高, 韧性下降



## 2. 断裂方式的影响因素

### (1) 拉伸条件的影响

#### A. 温度的影响



①  $T \ll T_g$ : 应力随应变线性增加，直至发生脆性断裂，形变小，断裂伸长率  $< 10\%$

② 稍提高温度， $T < T_g$ : 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

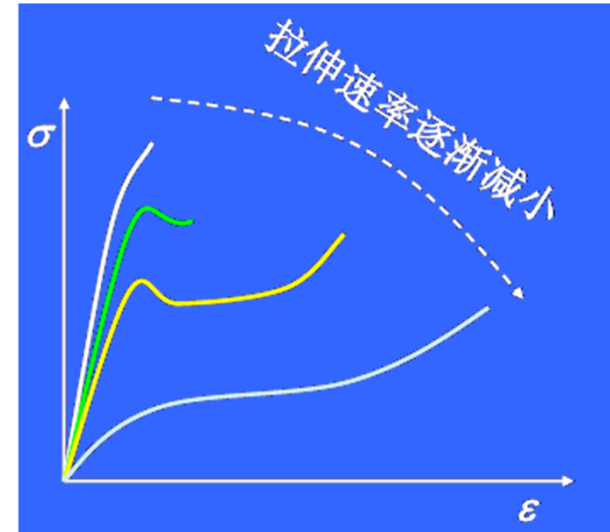
## B. 拉伸速率的影响

根据时温等效原理：

拉伸速率↑相当于温度↓

拉伸速率↓相当于温度↑

断裂强度↑  
断裂伸长率↓



## 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

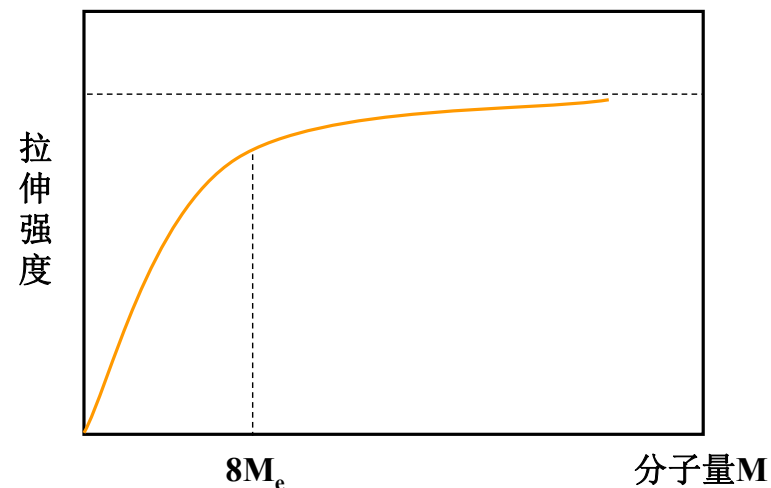
材料上的缺口(产生应力集中)将增加其脆性断裂的机会，或使断裂由韧性转变为脆性

## (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

### 3. 应变诱发塑料—橡胶转变

应变软化，第一次拉伸像塑料；第二次拉伸像橡胶

与结构的变化有关：

塑料橡胶的双连续相——橡胶连续，塑料分散相。

## 四、银纹和剪切带

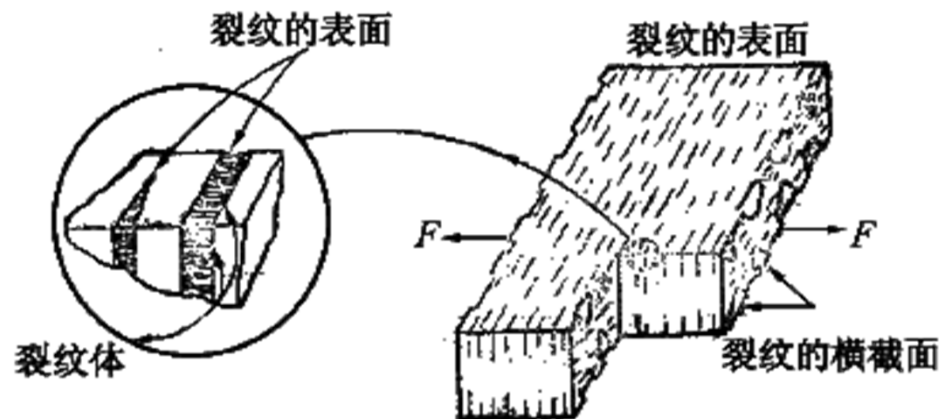
非晶玻璃态聚合物发生0.5%形变，呈现局部形变或银纹，发展成裂缝后脆性断裂，或屈服形成剪切带，发生韧性断裂。即：

脆性断裂形成银纹；韧性断裂形成剪切带

# 1. 银纹

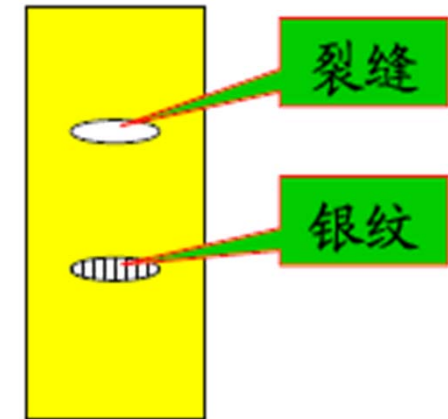
## (1) 现象

在张应力作用下，材料某些薄弱地方出现应力集中而产生局部的塑性变形和取向，在材料表面或内部垂直于应力方向上出现微细的空化条纹状变形区，该变形区密度和折光指数低于本体，光线在裂纹和本体之间的界面上全反射，呈银色的光亮条纹，固称为银纹(crazing)，是高分子材料特有的现象



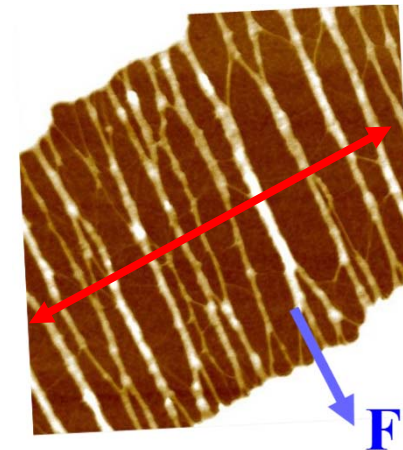
## (2) 银纹的特点

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。



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。

③银纹仍有模量，约为本体的3~25%，不一定引起断裂和破坏。但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。

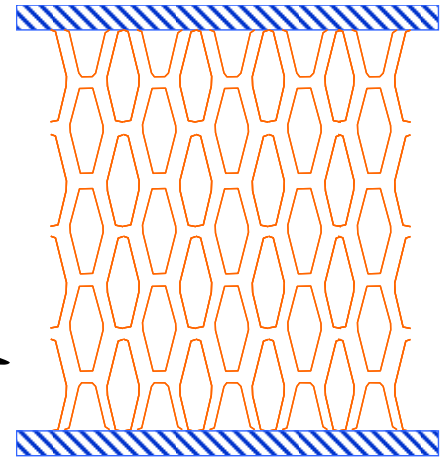


④银纹形变导致体积增加，截面积基本不变

⑤银纹中伸展的链是网络结构，由链束与系带链构成

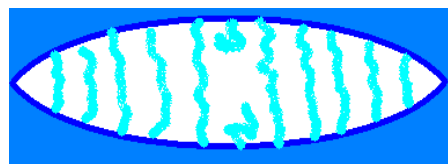
⑥银纹具有可逆性，在压力下或在 $T_g$ 以上退火时，银纹能回缩和愈合，回复到未开裂时的光学均一状态。裂缝不具有可逆性。

⑦存在一个产生银纹的最低临界应力和最低临界伸长率。临界应力下不会产生银纹

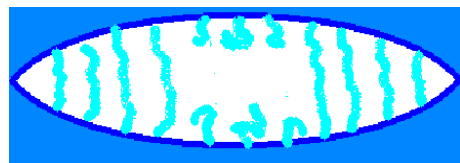




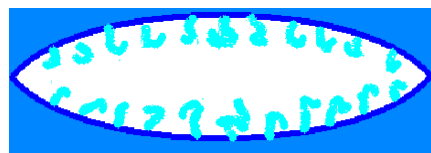
### (3) 银纹扩展为裂缝



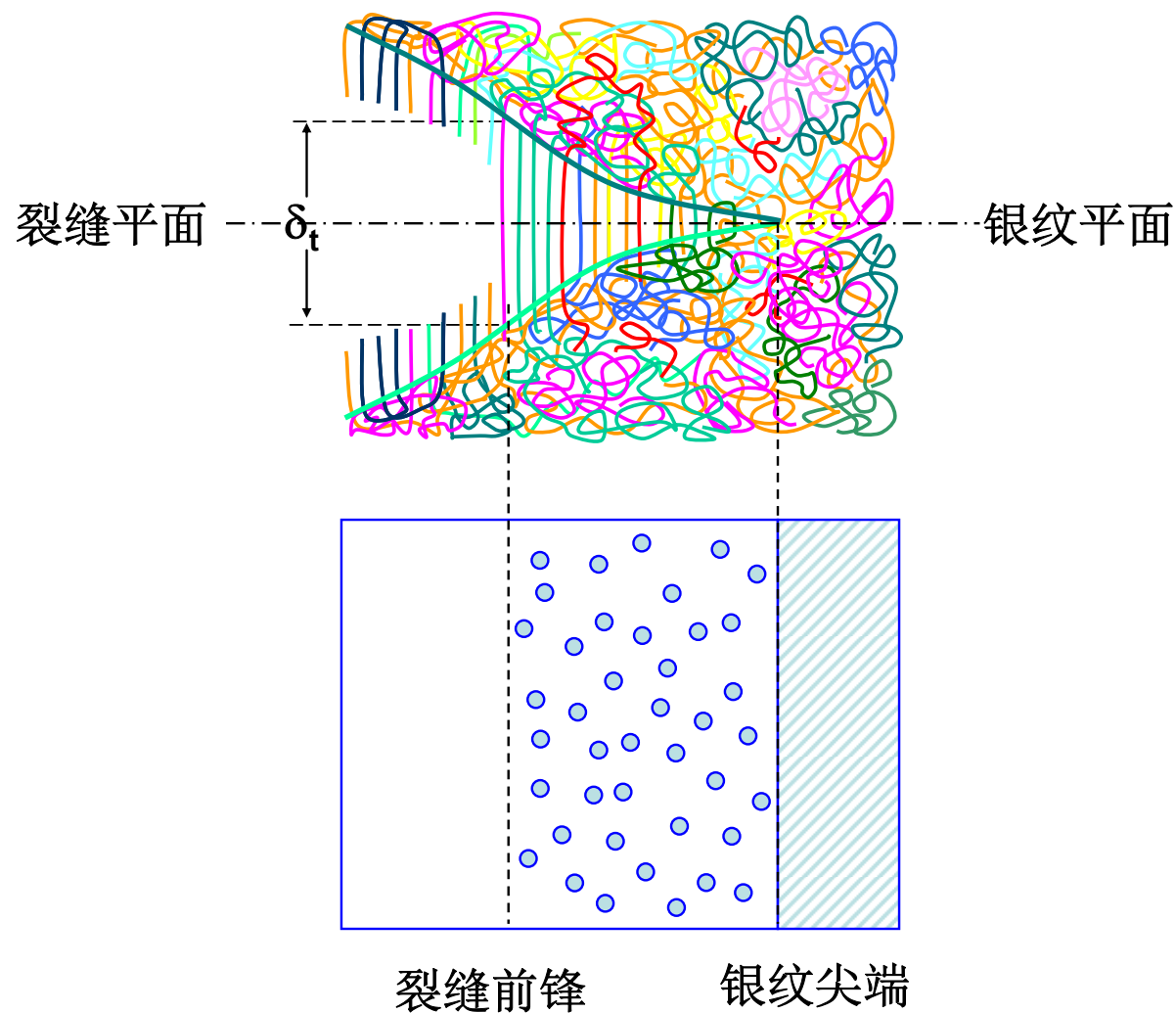
中间分子链断裂



扩展



形成裂纹



## (5) 引起高聚物银纹的基本原因

### 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

张应力引起的银纹一般出现在试样的表面或接近表面处，银纹中高聚物呈塑性变形，高分子链沿应力方向取向并吸收能量。

由于银纹质的取向方向与应力方向一致，因此银纹平面垂直于张应力方向。

## 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：

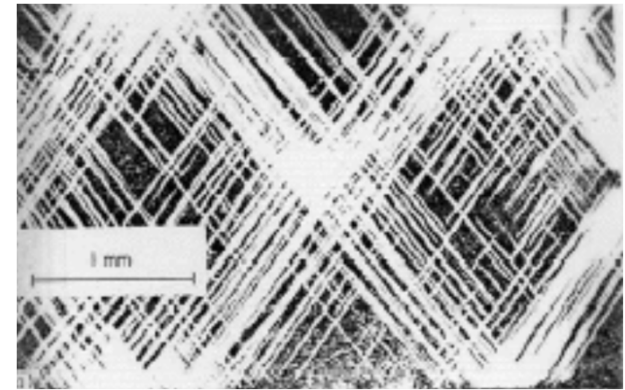
(1) **溶剂银纹**：可能是由于溶剂溶胀高聚物表面而造成局部  $T_g$  降低或导致结晶引起的

(2) **非溶剂银纹**：由于表面活性物质如醇、润湿剂等浸润作用，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

## 2. 剪切带

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 $45^\circ$ 角的剪切滑移变形带

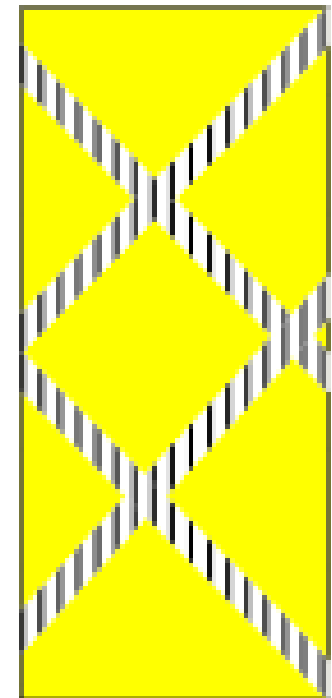


有明显的双折射现象，剪切带厚度约 $1\mu\text{m}$ 左右，在剪切带内部，高分子链沿外力方向高度取向。

剪切带内部没有空隙，每个剪切带由若干个细小的不规则微纤构成，因此，形变过程没有明显的体积变化

◆ 剪切带的产生与发展吸收大量能量

◆ 由于发生取向硬化，阻止形变进一步发展

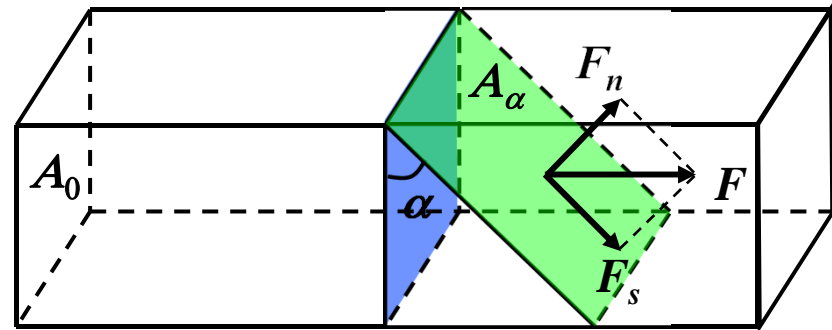


## (1) 剪切屈服机理

受到轴向拉力  $F$  的作用时,

横截面  $A_0$  上的应力  $\sigma_0 = F/A_0$ 。

试样上与横截面夹角为  $\alpha$  的一个斜截面的力分解为该截面的法向力和剪切力两个分力—— $F_n$  和  $F_s$



$$A_\alpha = \frac{A_0}{\cos \alpha} \quad F_n = F \cos \alpha \quad F_s = F \sin \alpha$$

法向应力  $\sigma_{\alpha n} = \frac{F \cos \alpha}{A_0 / \cos \alpha} = \sigma_0 \cos^2 \alpha$

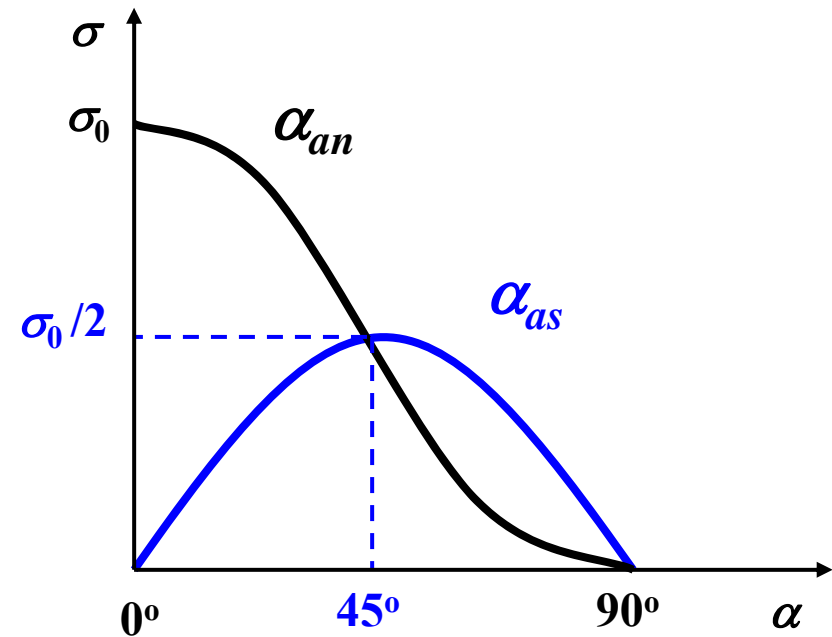
剪切应力  $\sigma_{\alpha s} = \frac{F}{A_0} \sin \alpha \cos \alpha = \frac{1}{2} \sigma_0 \sin 2\alpha$

$$\sigma_{\alpha n} = \sigma_0 \cos^2 \alpha$$

$$\sigma_{\alpha s} = \frac{1}{2} \sigma_0 \sin 2\alpha$$



$\alpha=0$	$\sigma_s=0$	$\sigma_n=\sigma_0$
$\alpha=45^\circ$	$\sigma_s=\sigma_0/2$	$\sigma_n=\sigma_0/2$
$\alpha=90^\circ$	$\sigma_s=0$	$\sigma_n=0$



当应力  $\sigma_0$  增加时，法向应力和切向应力增大的幅度不同

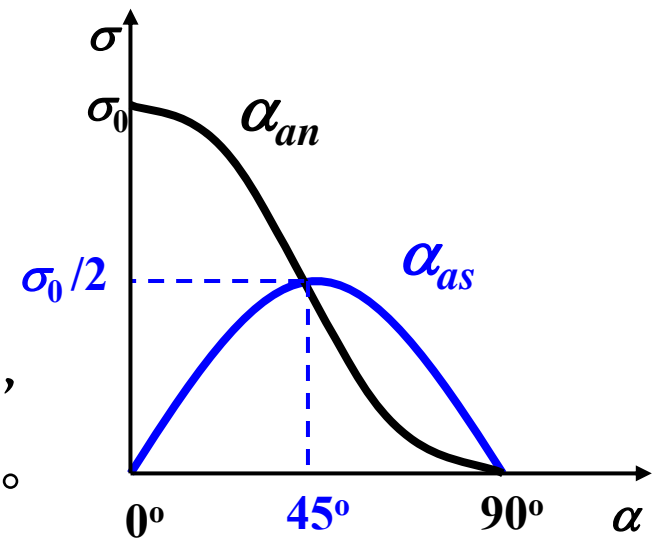
### 两种抵抗外力的方式

抗张强度：抵抗拉力的作用， $\alpha=0^\circ$ ， $\sigma_{\alpha n}=\sigma_0$ ，张应力最大

抗剪强度：抵抗剪力的作用， $\alpha=45^\circ$ ， $\sigma_{\alpha s}=\sigma_0/2$ ，剪切应力最大

**屈服判据**  $\frac{1}{2}|\sigma_0| \geq \sigma_Y$  发生屈服

在最大切应力达到剪切强度前，横截面上的法向正应力 $\sigma_n$ 已达到材料的拉伸强度 $\sigma_0$ ，试样来不及屈服就断裂了，断面与拉伸方向相垂直，表现为脆性。



若斜截面上的最大切应力首先增加到材料的剪切强度，材料屈服，表现为韧性。出现与拉伸方向成 $45^\circ$ 和 $135^\circ$ 角的剪切滑移变形带。进一步拉伸时，剪切带由于分子链高度取向强度提高，暂时不进一步的变形，而边缘则进一步发生剪切变形，逐渐生成对称的细颈，直至扩展至整个试样。

### 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，以提高塑料的抗冲击性能，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。



# 课堂讨论



1. 试比较非晶态高聚物的强迫高弹性和结晶高聚物的冷拉与成颈。并指出强迫高弹产生的条件。
2. 为什么说脆性断裂和韧性断裂都是松弛过程？
3. 试述聚合物的结构对强度的影响。
4. 廉价的高聚物经一定方法处理后，可以制得具有特定性能的产物，试提出一种或两种方法制得以下高聚物：
  - (1) 抗拉强度好和耐断裂的聚乙烯；
  - (2) 耐冲击聚苯乙烯；
  - (3) 软聚氯乙烯；
  - (4) 防水聚酰胺；
  - (5) 耐臭氧橡胶。