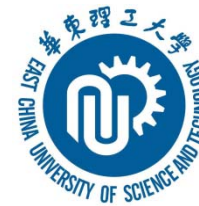


## 第四章 聚合物的力学性能

- ▶ 对于大部分应用而言，力学性能比高聚物的其它性能显得更为重要。
- ▶ 高聚物材料具有所有已知材料中可变性范围最宽的力学性能。



# 第一节 描述力学性能的基本物理量

---

## 一、应力与应变

### 1. 一般描述

#### (1) 应变

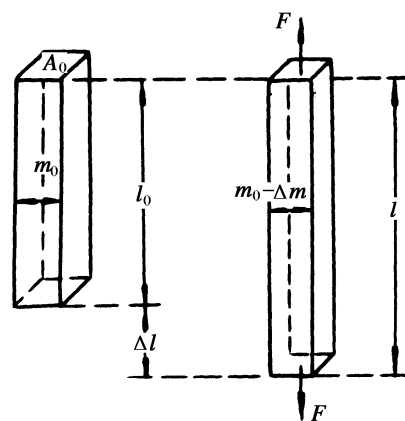
- ▶ 材料在外力作用下，发生的几何形状和尺寸的变化。

## (2) 应力

- ▶ 材料发生宏观变形时，产生附加内力以抵抗外力。
- ▶ 定义单位面积上的附加内力为应力。
- ▶ 平衡时，其值与单位面积上所受的外力相等。

## 2. 三种不同形变模式下的应力与应变

### ► (1) 简单拉伸



- $\varepsilon$ : 拉伸应变;  $l_0$ : 材料的起始长度;  $l$ : 材料变形后的长度

## 定义

► 拉伸应变: 
$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\%)$$

► 拉伸应力: 
$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

✿ 这种拉伸应变和拉伸应力的定义在工程上被广泛运用，因而称为习用应变和习用应力习用应变有时也称为相对伸长或伸长率。

## 真应力和真应变：

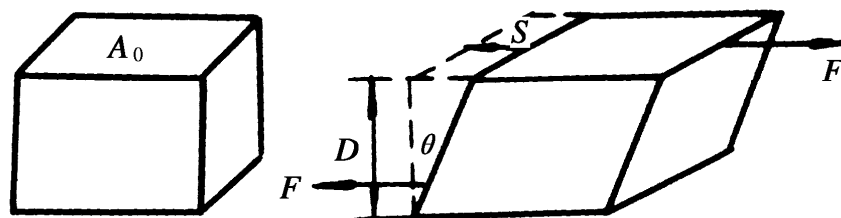
- ▶ 计算应力应该用真实的截面积 $A$ 代替 $A_0$ ，得到的应力称为真应力。

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- ▶ 在某一时刻长度从 $l_i$ 变到 $l_i+dl_i$ ，则真应变为：

$$\delta = \int_{l_0}^l \frac{dl_i}{l_i} = \ln \frac{l}{l_0}$$

## (2) 简单剪切



- ▶ 材料受到的力  $F$  是与截面  $A_0$  相平行的大小相等、方向相反的两个力。

- ▶ 偏斜角  $\theta$  的正切定义为切应变,

$$\gamma = \tan \theta$$

- ▶ 当切应变足够小时,

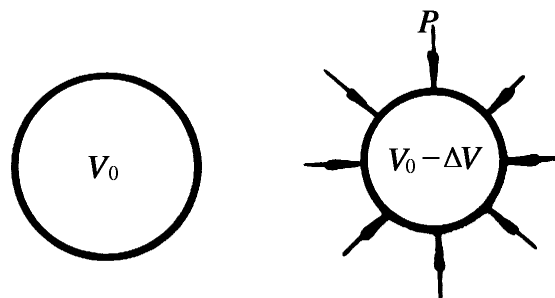
$$\gamma \approx \theta$$

- ▶ 材料的剪切应力为:

$$\sigma_s = \frac{F}{A_0}$$



### (3) 均匀压缩



- ▶ 在均匀（流体静力）压缩的情况下，材料受到的是围压力  $P$ ，发生体积形变，使材料从起始体积  $V_0$  缩小为  $V_0 - \Delta V$
- ▶ 材料的均匀压缩应变  $\Delta$  定义为单位体积的体积减小

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V_0}$$

## 二、模量与柔量

### 1. 模量

- ▶ 对于理想的弹性固体，应力与应变的关系服从虎克定律，即应力与应变成正比，比例常数称为弹性模量，简称模量。

$$\text{弹性模量} = \frac{\text{应力}}{\text{应变}}$$

- ▶ 弹性模量表征材料抵抗变形能力，模量越大，愈不容易变形，表示材料刚度越大。
- ▶ 弹性模量的单位与应力的单位相同。

杨氏模量

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}}$$

剪切模量

$$G = \frac{\sigma_s}{\gamma} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\tan \theta} = \frac{F}{A_0 \tan \theta}$$

体积模量

$$B = \frac{P}{\frac{\Delta V}{V_0}}$$

## 2. 柔量

- ▶ 有时，用模量的倒数比用模量来得方便。
- ▶ 定义模量的倒数为柔量，柔量越大，越容易变形。

拉伸柔量

$$D = \frac{1}{E}$$

剪切柔量

$$J = \frac{1}{G}$$

**体积模量的倒数则为可压缩度**

### 三、泊松比

- ▶ 在拉伸实验中，材料横向单位宽度的减小与纵向单位长度的增加之比值。用 $\nu$ 表示：

$$\nu = -\frac{\frac{\Delta m}{m_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon}$$

#### 四、三种模量之间的关系

- ▶ 各向同性材料：

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

- ▶ 理想不可压缩物体变形时，体积不变：

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 0, B = \infty, \nu = 0.5, E = 3G$$



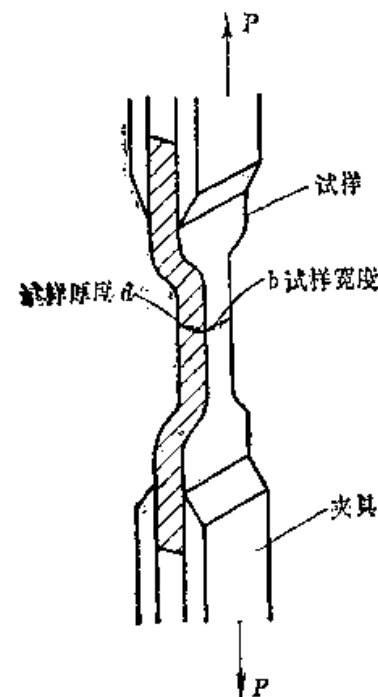
- ▶ 大多数材料泊松比在0.2到0.5之间；橡胶和小分子液体的泊松比接近0.5。
- ▶  $\nu$ :  $0 \sim 0.5$
- ▶  $B$ :  $E/3 \sim \infty$
- ▶  $G$ :  $E/2 \sim E/3$
- ▶  $E$ 、 $G$ 、 $B$ 和 $\nu$ 这四个参数中只有两个是独立的；只要知道两个参数，就足以描述各向同性材料的弹性力学行为了。

## 五、几种常用的力学性能指标

### ▶ 1. 拉伸强度

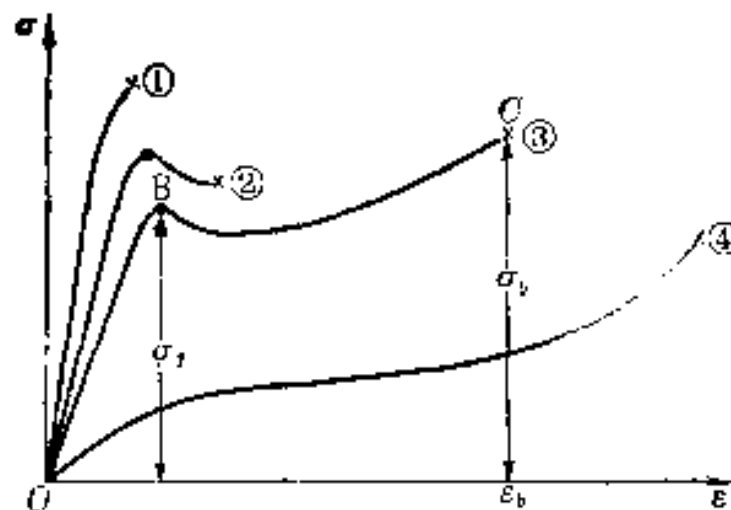
$$\sigma_t = \frac{P_m}{A_0}$$

- ▶  $P_m$ : 断裂前试样承受的最大载荷;
- ▶  $A_0$ : 试样的起始横截面积。



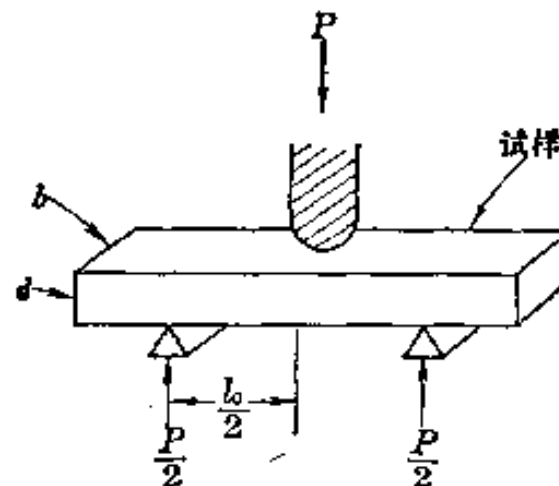
- 拉伸模量（即杨氏模量）：拉伸初始阶段的应力与应变比例

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$$



## 2. 弯曲强度

- ▶ 亦称挠曲强度
- ▶ 是在规定实验条件下，对标准样品施加静弯曲力矩，直到试样断裂为止，取实验过程中的最大载荷，并按下式计算弯曲强度（三点弯曲）

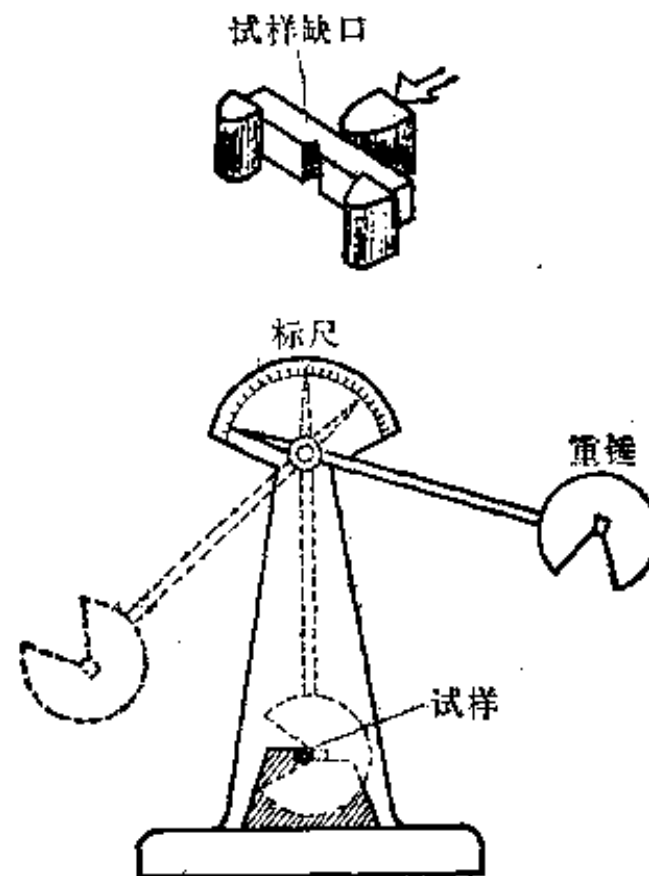


$$\sigma_f = 1.5 \cdot \frac{P_m l_0}{b d^2}$$

$$E_f = \frac{\Delta P l_0^3}{4 b d^3 \delta}$$

### 3. 冲击强度

- ▶ 表征材料韧性，表示抵抗冲击载荷破坏的能力。



## 冲击强度

- ▶ 试样受冲击载荷而折断时单位面积所吸收的能量。
- ▶ 摆锤式冲击实验：简支梁；悬臂梁。

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

单位

KJ/m<sup>2</sup> ; J/m

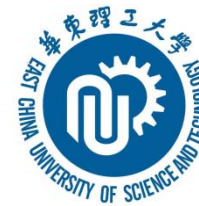
## 4. 硬度

- ▶ 衡量材料表面抵抗机械压力的能力。
- ▶ 与材料的抗张强度和弹性模量有关。
- ▶ 硬度实验方法很多，加荷方式有动载法和静载法两类。
- ▶ 有布氏、洛氏和邵氏等名称。

## 布氏硬度:

实验是以平稳的载荷将直径 $D$ 一定的硬刚球压入试样表面, 保持一定时间使材料充分变形, 并测量压入深度 $h$ , 计算试样表面凹痕的表面积, 以单位面积上承受的载荷 (公斤/毫米<sup>2</sup>) 为材料的布氏硬度。





## 第二节 聚合物的高弹性

- ▶ 高弹态是聚合物特有的基于链段运动的一种力学状态，它所表现的高弹性是材料中一项十分难得的可贵性能。
- ▶ 对高弹性材料，一方面应努力提高耐老化性能，提高耐热性，另一方面则需降低其玻璃化温度，改善耐寒性。

## 一、聚合物高弹性的特征

### 1、弹性模量很小，而形变量很大

- ▶ 铜、钢：1%； 橡胶：1000%，
- ▶ 橡胶类物质的弹性形变叫做高弹形变。
- ▶ 橡胶的模量比其它物质小一万倍以上。
- ▶ 形变量小的原因； 弹性模量小的原因。

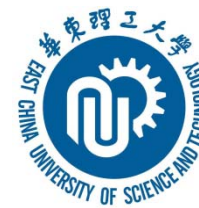
## 2. 橡胶具有热弹效应

- ▶ 橡胶在伸长时会放热，回缩时会吸热。

$$dQ = T \cdot \Delta S$$

## 3. 具有明显的松弛特性

- ▶ 橡胶发生形变需要时间。



## 二、高弹性的高分子结构特征

### 1. 分子链的柔性

- ▶ 橡胶类聚合物都是内旋转比较容易、位垒低的柔性高分子。

---

## 2. 分子间的相互作用

- ▶ 分子间作用力较小的非极性聚合物。

## 3. 分子间的交联

- ▶ 控制一定的交联密度对于获得高弹性是十分重要的。

## 4. 结晶与结晶度

- ▶ 常温下不易结晶的柔性大分子链才具有橡胶弹性。
- ▶ 聚乙烯、聚甲醛等，不呈现高弹性。
- ▶ 天然橡胶和古塔波胶：
  - ▶ 前者具有顺式结构，在室温下不易结晶，具有优良的高弹性能，是一种综合性能优良的橡胶。而后者具有反式结构，容易结晶，是没有弹性的树脂状物质。

## 5. 聚合物的分子量

- ▶ 当高分子的链段开始运动，而整个分子链尚不能运动时，聚合物呈高弹性。非晶态聚合物高弹性的温度范围是 $T_g$ 和 $T_f$ 之间，这个温度范围通常随分子量的增加而逐渐加宽。

### 三、橡胶的弹性理论

- ▶ **第一步**是对橡胶的弹性进行热力学分析；
- ▶ **第二步**是用统计方法定量地计算高分子量的末端距和熵；
- ▶ **第三步**是把孤立分子链的性质用于交联网络结构的体系中，试图用定量的方法表示网络结构高聚物的高弹性。



## 1. 橡胶弹性的热力学

### (1) 橡胶的热力学方程

- ▶ 假定恒温下，长度为 $l_0$ 的橡胶试样，在外力 $f$ 的作用下伸长 $dl$ ，由热力学第一定律可知，体系内能的变化 $dU$ 等于体系吸收的热量 $dQ$ 减去体系对外所做的功 $dW$ ，即：

- ▶ 
$$dU = dQ - dW$$

- ▶ 由热力学第二定律可知，在等温可逆过程中：

- ▶ 
$$dQ = T \cdot \Delta S$$

- 体系对外所做的功包括两方面：其一，拉伸过程中橡胶体积变化所做的膨胀功  $P\Delta V$ ；其二是拉伸过程中形状变化所做的功  $-fdl$ ，即：

$$dW = PdV - fdl$$

- 则：

$$dU = TdS - PdV + fdl \quad (1)$$

- 实验证明，橡胶在拉伸过程中，体积几乎不变， $dV=0$ ，得：

$$dU = TdS + fdl$$

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (2)$$

## 物理意义

- ▶ 外力作用在橡胶上，一方面使橡胶的内能发生变化，另一方面使橡胶的熵发生变化。或者说：橡胶的张力是由于内能的变化和熵的变化引起的。

- 如果用  $f_u$  表示内能变化引起的弹性力,  $f_s$  表示熵引起的弹性力, 则

$$f = f_u + f_s$$

- 为了验证上式, 先要把不能被直接测量的  $\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V}$  加以变换:

- ▶ 根据Gibbs自由能的定义:

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

- ▶ 对于微小的变化:

$$dG = dU + VdP + PdV - TdS - SdT$$

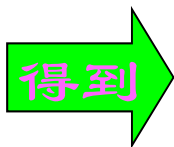
- ▶ 将 (1) 式的自由能表达式代入得:

$$dG = fdl + VdP - SdT$$

► 由上式可得：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,P} = f$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{l,P} = -S$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{l,P}\right]_{T,V} = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,P}\right]_{l,V} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$$

► 所以 (2) 可写成:

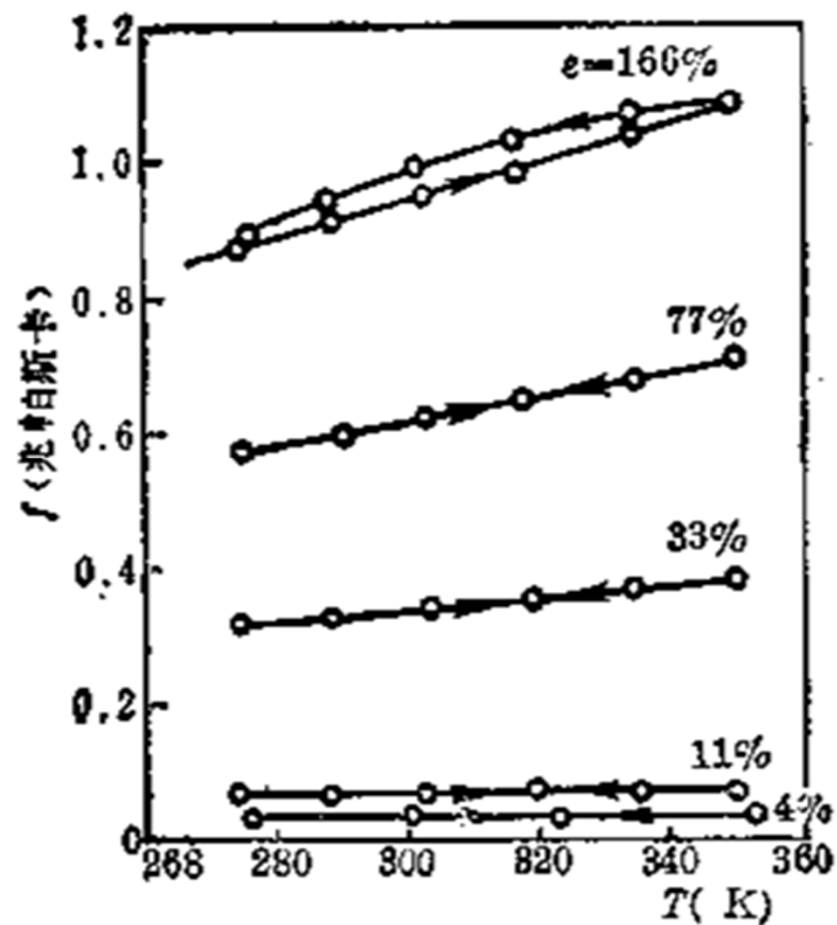
$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V}$$

► 这就是橡胶的热力学方程式, 这里  $\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V}$  的物理意义是: 在试样长度  $l$  和体积  $V$  维持不变的情况下, 试样张力  $f$  随温度  $T$  的变化。



- ▶ 在实验时，将橡皮在等温下拉伸到一定长度 $l$ ，然后测定不同温度下的张力 $f$ 。因为上式是按平衡态热力学处理得到的，实验改变温度时，必须等待足够长的时间，使张力达到平衡值为止。为了验证是否到达平衡态，一般还分别做升温和降温对照。
- ▶ 以张力 $f$ 对绝对温度作图，
- ▶ 截距为：
$$\left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V}$$
- ▶ 斜率为：
$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V}$$

- ▶ 以不同的拉伸长度  $l$  做平行实验，在  $f$  对  $T$  的图上便可得到一组直线。



## 结果表明

- 在相当宽的伸长范围和温度范围内，张力与温度之间一直保持良好的线性关系，直线的斜率随伸长率的增加而增加，而且各直线外推到  $T=0$  时，几乎都通过坐标原点，即  $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} \approx 0$ ，说明橡胶拉伸时，内能几乎不变，而主要引起熵的变化。

- ▶ 就是说，在外力作用下，橡胶的分子链由原来的蜷曲状态变为伸展状态，熵值由大变小，终态是一种不稳定体系，当外力除去后就会自发回复到初态。这就说明了为什么橡胶高弹形变是可回复的。
- ▶ 又根据恒温可逆过程  $dQ = TdS$ ，
- ▶ 则可解释橡胶在拉伸过程中会放出热量的道理。

## (2) 理想高弹体

► 等温形变过程中内能保持不变的弹性体为**理想弹性体**。

► 当  $\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} = 0$  时

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$$

► 即理想弹性体拉伸时，只引起熵变，或者说，只有熵的变化对理想弹性体的弹性有贡献，因此也称这种弹性为**熵弹性**。

## 2. 橡胶弹性的统计理论

- ▶ 从热力学分析的结果知道，对于理想弹性体来说，其弹性是熵弹性，形变时回缩力仅仅由体系内部熵的变化引起，因此有可能用统计方法计算体系熵的变化，进而推导出宏观的应力-应变曲线。

## (1) 孤立柔性链的熵

- ▶ 对于一个孤立的柔性高分子链，可以按等效自由结合链来处理，看作是含有 $n_e$ 个长度为 $l_e$ 的链段自由结合链。
- ▶ 如果把它的一端固定在直角坐标的原点，另一端落在距原点距离为 $r$ 的点 $(x, y, z)$ 处的几率为：

$$P(x, y, z) = \left( \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)}$$

► 其中,

$$\beta^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{n_e l_e}$$

► 根据 Boltzmann 定律,

$$S = k \ln \Omega = C - k\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)$$



## (2) 橡胶网络形变时的熵变

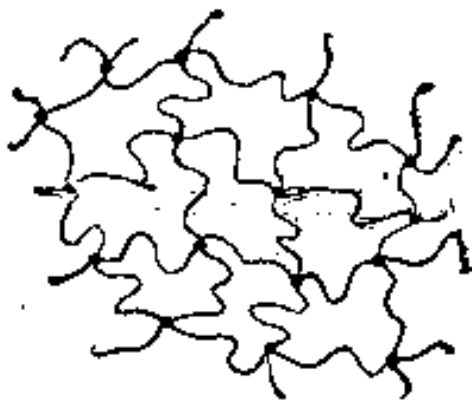
- ▶ 真实的橡胶交联网是复杂的，为了理论处理的方便，要采用一个理想的分子交联网代替实际的橡胶交联网。这个理想的交联网模型假定：

(A) 每个交联点由四个链组成，交联点是无规分布的。

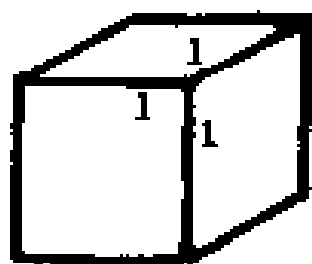
(B) 两交联点之间的链—网链是高斯链，其末端距符合高斯分布。

(C) 交联网的熵是各个网络链的熵的总和。

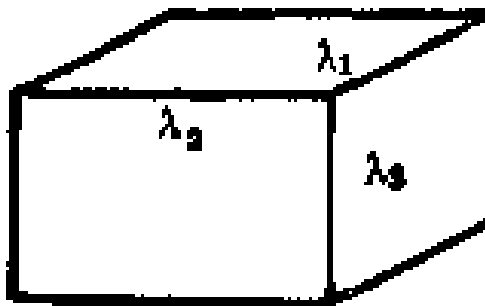
(D) 交联网中的交联点在形变前后都是固定在其平均位置上的，形变时，符合“**仿射**”变形的假定。



- 如果橡胶试样变形前在 $x$ ,  $y$ ,  $z$ 方向上每边长为 $1, 1, 1$ , 变形后的长度为 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ,

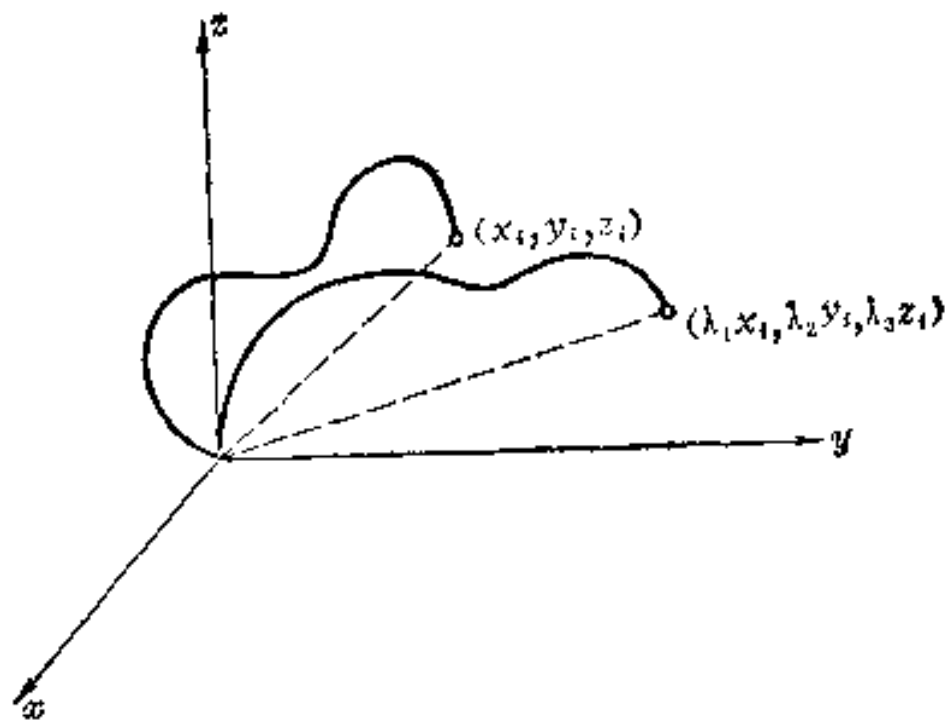


形变前



形变后

- ▶ 如果交联网中第  $i$  个网链的一端固定在坐标原点，另一端形变前在点  $(x_i, y_i, z_i)$  处，
- ▶ 形变后应在点  $(\lambda_1 x_i, \lambda_2 y_i, \lambda_3 z_i)$  处，



- 第*i*个网络链形变前构象熵为：

$$S_{i0} = C - k\beta^2(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$$

- 形变后构象熵为：

$$S_{i1} = C - k\beta^2(\lambda_1^2 x_i^2 + \lambda_2^2 y_i^2 + \lambda_3^2 z_i^2)$$

- 形变时网络链的构象熵的变化为：

$$\Delta S_i = S_{i1} - S_{i0} = -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2]$$

- 如果试样的网络链总数为  $N$ ，交联网总熵变为：

$$\Delta S = -k\beta^2 \sum_{i=1}^N \left[ (\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2 \right]$$

- 由于每个网链的末端距都不相等，我们取平均值，则：

$$\Delta S = -kN\beta^2 \left[ (\lambda_1^2 - 1)\overline{x^2} + (\lambda_2^2 - 1)\overline{y^2} + (\lambda_3^2 - 1)\overline{z^2} \right]$$

- 因为交联网是各向同性的，所以：

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3} \overline{r^2}$$

- 式中  $\overline{r^2}$  是网链的均方末端距。将上式代入得：

$$\Delta S = -\frac{1}{3} kN\beta^2 \overline{r^2} \left[ (\lambda_1^2 - 1) + (\lambda_2^2 - 1) + (\lambda_3^2 - 1) \right]$$

► 而：

$$\beta^2 = \frac{3}{2} \cdot n_e l_e^2 = \frac{3}{2r^2}$$

得到

$$\Delta S = -\frac{1}{2} kN (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$



### (3) 状态方程

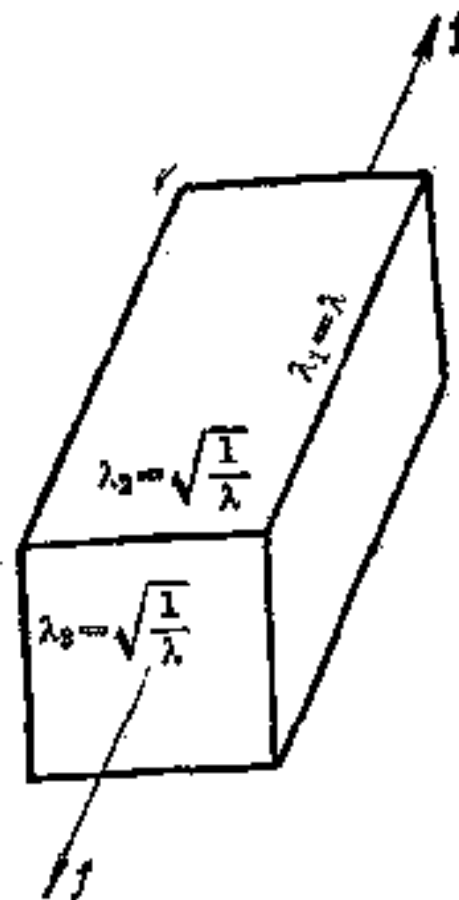
- ▶ 形变过程中，交联网的内能不变

$$\Delta U = 0$$

- ▶ 则Helmholtz自由能 ( $A=U-TS$ ) 的变化为：

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \frac{1}{2} NkT (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

- 对于单轴拉伸情况，  
假定在  $X$  方向上拉伸，  
则：  $\lambda_1 = \lambda$  ；  
 $\lambda_2 = \lambda_3$  由于拉伸时体  
积不变，则  
 $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ ，因而：  
 $\lambda_2 = \lambda_3 = (1/\lambda)^{-1}$



► 故：

$$\Delta A = \frac{1}{2} NkT \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)$$

► 根据 *Helmholtz* 自由能的定义，在恒温可逆过程中，体系 *Helmholtz* 自由能的减少，等于体系对外所做的功。

$$-\Delta A = \Delta W$$

► 交联网变形时体积不变，则：

$$\Delta W = -fdl$$

► 得:

$$dA = fdl$$

► 又:

$$A = A^o + \Delta A$$

$$\lambda = \frac{l}{l_0}$$

► 因而:

$$f = \left( \frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial (\Delta A)}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial l} \right)_{T,V} = \frac{NkT}{l_0} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

- 如果试样的起始截面积为 $A_0$ ，体积 $V_0=A_0L_0$ ，并用 $N_0$ 表示单位体积内的网链数，即网链密度 $N_0=N/V_0$ ，则拉伸应力为：

$$\sigma = \frac{f}{A_0} = N_0 kT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

交联橡胶的状态方程，描述了交联橡胶的应力应变关系

- ▶ 对于一般的固体物质:

$$\sigma = E\varepsilon = E \cdot \frac{l - l_0}{l_0} = E(\lambda - 1)$$

- ▶ 说明交联橡胶的状态方程所描述的应力-应变关系并不符合虎克定律
- ▶ 但:

$$\lambda = 1 + \varepsilon$$

$$\lambda^{-2} = (1 + \varepsilon)^{-2} = 1 - 2\varepsilon + 3\varepsilon^2 - 4\varepsilon^3 \dots$$

- ▶ 当  $\varepsilon$  很小时,

$$\lambda^{-2} = 1 - 2\varepsilon$$

- ▶ 则:

$$\sigma = 3N_0kT(\lambda - 1)$$

- ▶ 就是说, 当形变很小时, 交联橡胶的应力-应变关系符合**虎克定律**。

► 根据定义:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3N_0kT \quad (3)$$

- 这一关系式说明了橡胶的弹性模量随温度的升高和网链密度的增加而增大的实验事实。
- 又高弹态聚合物在变形时, 体积几乎不变, 则:  $\nu=0.5$

$$E = 2G(1 + \nu) = 3G \quad \text{► (4)}$$



- 比较 (3) 与 (4) 可知:

$$G = N_0 kT$$

- 因此, 橡胶的状态方程也可写成:

$$\sigma = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) = \frac{E}{3}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

#### (4) 橡胶网络的结构与缺陷

- ▶ 橡胶网络是大分子链通过化学交联形成的三维网状结构。一个理想网络的所有网络链端都接在交联点上，且每一个交联点上连有四个网络链。这种网络链对橡胶的弹性是作出贡献的，又称之为有效链。

- ▶ 对于理想网络，单位体积内的网络链的数目  $N$  等于

$$N_0 = \frac{\rho}{\overline{M}_c} \cdot \tilde{N}$$

- ▶  $\rho$  : 聚合物的密度
- ▶  $\overline{M}_c$  : 交联点之间的网络链的分子量
- ▶  $\tilde{N}$  : 阿佛加德罗常数

► 实际的网络并不是理想的，存在着各种缺陷

(A) 分子链之间的物理缠结，它限制了链的可能构象数，起着类似化学交联的作用，这种缺陷将增加橡胶的模量。

(B) 分子内交联，形成闭圈，它对网络的弹性没有贡献

(C) 自由链段，也就是网络链只有一端与网络链连接起来，它对网络的弹性是没有贡献的。

由于自由链段的存在，单位体积内的网链数 $\tilde{N}$ 必须修正。因为每个线型分子链交联后都有两个末端形成自由链，因此单位体积内的网络链数为：

$$N_0 = \tilde{N} \left( \frac{\rho}{\overline{M}_c} - \frac{2\rho}{\overline{M}_n} \right) = \frac{\tilde{N}\rho}{\overline{M}_c} \left( 1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}_n} \right)$$

： 交联前橡胶的数均分子量。

$$\overline{M}_n$$

### 3. 橡胶的溶胀平衡方程

#### (1) 平衡溶胀度 (溶胀比) $Q$

- ▶ 交联高聚物在溶胀平衡时的体积与溶胀前的体积之比为平衡溶胀度 (溶胀比)  $Q$

$$Q = \frac{1}{V_2}$$

- ▶ 式中  $V_2$  为溶胀网络内聚合物的体积分数。

## (2) 平衡溶胀方程

- ▶ 溶胀过程中自由能的变化应由两部分组成:
- ▶ 聚合物与溶剂的混合自由能 ( $\Delta G_{\text{mix}}$ ) 和网络的弹性自由能 ( $\Delta G_{el}$ ):

$$\Delta G = \Delta G_{\text{mix}} + \Delta G_{el}$$

- 根据Flory-Huggins理论可得：

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2 + \chi_1 n_1 V_2)$$

- 从橡胶的弹性理论出发：

$$\begin{aligned}\Delta G_{el} &= \Delta H_{el} - T\Delta S_{el} = -T\Delta S_{el} \\ &= \frac{1}{2} NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)\end{aligned}$$



- $\lambda$ 是溶胀后与溶胀前交联高聚物各边长之比，对一般高聚物来说，是各向同性的，所以：

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = Q^{\frac{1}{3}} = V_2^{-\frac{1}{3}}$$

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} NkT(3\lambda^2 - 3) = \frac{3}{2} NkT(V_2^{-\frac{2}{3}} - 1)$$

- 当达到溶胀平衡时，溶胀网络内部溶剂的化学位与溶胀网络外部纯溶剂的化学位相等，即： $\Delta\mu_1 = 0$

$$\Delta\mu_1 = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_1} = \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} + \left( \frac{\partial(\Delta G_{el})}{\partial V_2} \right) \left( \frac{\partial V_2}{\partial n_1} \right) = 0$$

▶ 得：

$$\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_1 V_2^2 + \frac{\rho \tilde{V}_1}{\overline{M}_c} \cdot V_2^{\frac{1}{3}} = 0$$

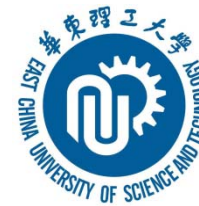
▶ 这就是橡胶的溶胀平衡方程。

▶ 式中  $\tilde{V}_1$  为溶剂的摩尔体积，

- ▶ 对于交联度不高的聚合物,  $\overline{M}_c$  很大, 在良溶剂中  $Q$
- ▶ 很大, 因此  $V_2$  很小
- ▶ 将  $\ln(1 - V_2)$  展开, 并略去高次项得:

$$\frac{\overline{M}_c}{\rho \tilde{V}_1} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) = Q^{\frac{5}{3}}$$

- 溶胀度 $Q$ ，是网络溶胀后与溶胀前的体积比，可用比重实验测得。如果知道了溶剂的摩尔体积 $\tilde{V}_1$ 和聚合物—溶剂相互作用参数 $\chi_1$ ，测定了值 $Q$ 就可以求得网络交联点之间的分子量 $M_c$ 值，或者是， $M_c$ 已知，从溶胀度 $Q$ 的测定就可以估计 值 $\chi_1$



## 第三节 聚合物的粘弹性

---

### 一、基本概念

#### 1. 理想弹性

- ▶ 一个理想的弹性体，当受到外力后，平衡形变是瞬时达到的，与时间无关。形变除去后，形变立刻回复。

## 2. 理想粘性

- ▶ 一个理想的粘性体，当受到外力后，形变是随时间线性发展的。外力除去后，形变不能回复。

## 3. 粘弹性

- ▶ 高分子材料的形变性质是与时间有关的，这种关系介于理想弹性体和理想粘性体之间，因此高分子材料常被称为**粘弹性材料**。

## 4. 力学松弛

- ▶ 高聚物的力学性质随时间的变化统称为力学松弛，最基本的有
- ▶ 蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗。



## 二、基本的力学松弛现象

### 1. 蠕变

#### (1) 定义

- ▶ 所谓**蠕变**就是指在一定的温度和较小的恒定外力作用下，材料的形变随着时间的增加而逐渐增大的现象。

## (2) 蠕变曲线

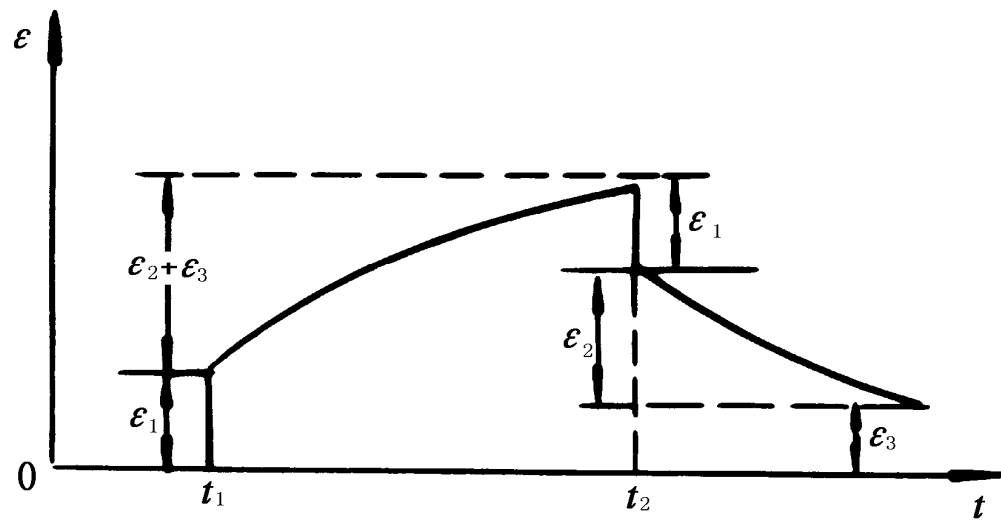
- ▶ 就是形变-时间关系曲线

## (3) 回复曲线

- ▶ 外力去除后，形变随时间的变化曲线。

#### (4) 聚合物蠕变过程中的形变分析

- 从分子运动和变化的角度看，蠕变过程包括下面三种形变：



- ▶ **普弹形变** 当高分子材料受到外力作用时，分子链内
- ▶ 部的键长和键角立刻发生变化，这种形变量是很小的，称为普弹形变，用  $\varepsilon_1$  表示：

$$E_1 = \frac{\sigma}{\varepsilon_1} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1}$$

外力除去后，普弹形变可以立刻回复。

- ▶ **高弹形变** 是分子链通过链段运动逐渐伸展的过程，
- ▶ 形变量比普弹性变大得多，形变与时间成指数关系。

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau})$$

外力除去后，高弹形变是逐渐回复的。

- **粘性流动** 分子间没有化学交联的线形高分子，则还
- 会产生分子间的相对滑移，称为粘性流动，用  $\varepsilon_3$  表示：

$$\varepsilon_3 = \frac{\sigma}{\eta_3} \cdot t$$

外力除去后，高弹形变是逐渐回复的。

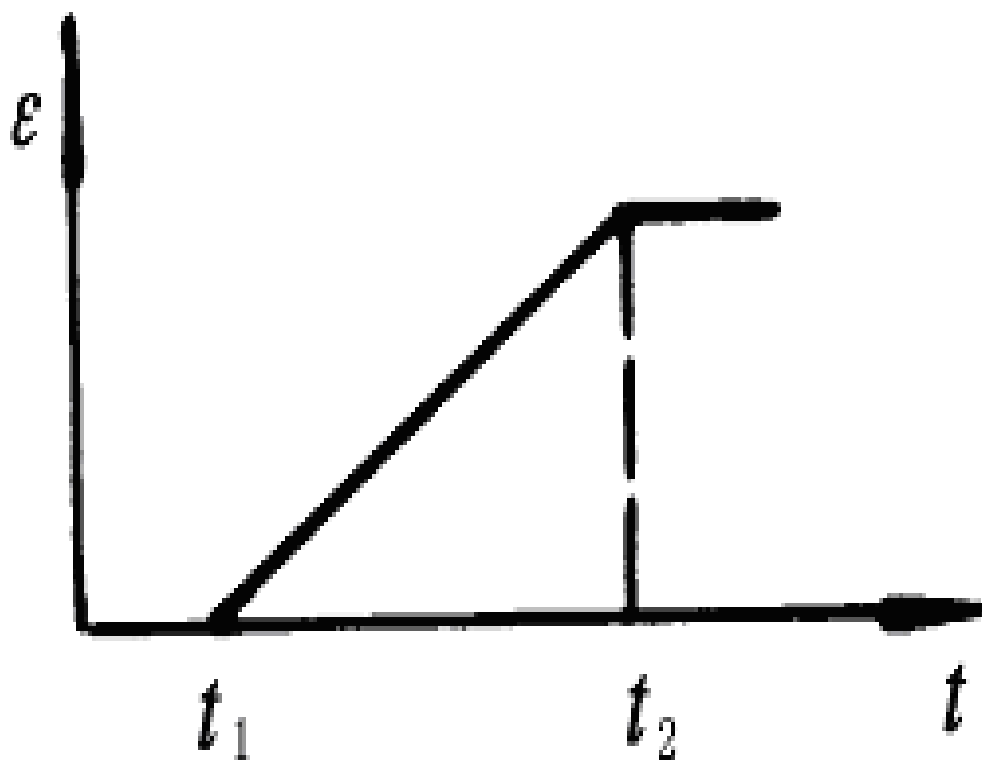
- ▶ 因此普弹形变和高弹形变称为可逆形变，而粘性流动称为不可逆形变。

► (5) 几类典型物质的蠕变曲线

交联聚合物

理想弹性体

理想粘性体





## (6) 温度对蠕变过程中各种形变的影响

- ▶  $T < T_g$ , 链段运动的松弛时间很长 ( $\tau$  很大), 所以  $\epsilon_2$  很小, 分子之间的内摩擦力很大 ( $\eta_3$ ), 所以  $\epsilon_3$  也很小, 主要是  $\epsilon_1$ , 所以形变量  $\epsilon$  很小
- ▶  $T > T_g$ ,  $\tau$  随温度的升高而变小, 所以  $\epsilon_2$  相当大, 主要  $\epsilon_1$  是和  $\epsilon_2$ , 而  $\epsilon_3$  比较小
- ▶  $T > T_f$ , 此时不但  $\tau$  变小, 而且体系的粘度也减小,  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  和  $\epsilon_3$  都比较显著。

由于粘性流动是不能回复的，  
因此对线性高聚物来说，  
当外力除去后总会留下一部分  
不能回复的形变，称为

# 永久形变

## (6) 影响蠕变的外界因素

- ▶ 蠕变与温度高低和外力大小有关，温度过低，外力太小，蠕变很小而且很慢，在短时间内不易觉察；温度过高、外力过大，形变发展过快，也感觉不出蠕变现象；在恰当的外力下，通常在高聚物的 $T_g$ 以上不远，链段在外力下可以运动，但运动时受到的内摩擦力又较大，只能缓慢运动，则可观察到明显的蠕变现象。

## (7) 蠕变与分子结构之间的关系

- ▶ 聚合物链的刚性越大，抗蠕变性能越好；交联可以减小分子间滑移而造成的不可逆形变。

## 2. 应力松弛

### (1) 概念

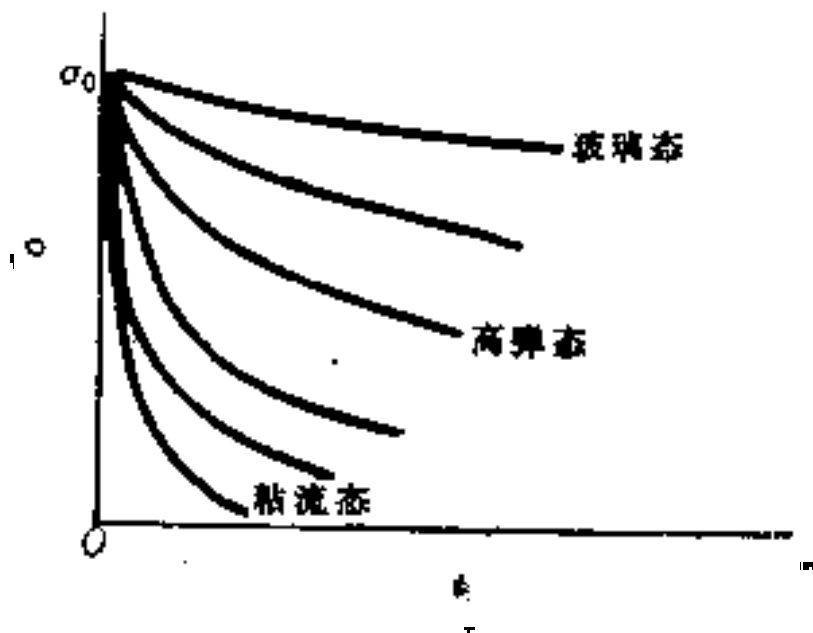
- ▶ 在温度和形变保持不变的情况下，高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。

## (2) 机理

- ▶ 应力松弛和蠕变是一个问题的两个方面，都反映高聚物内部分子的三种运动情况。当高聚物一开始被拉长时，其中分子处于不平衡的构象，要逐渐过渡到平衡的构象，也就是链段顺着外力的方向运动以减少或消除内部应力。

### ► (3) 影响因素

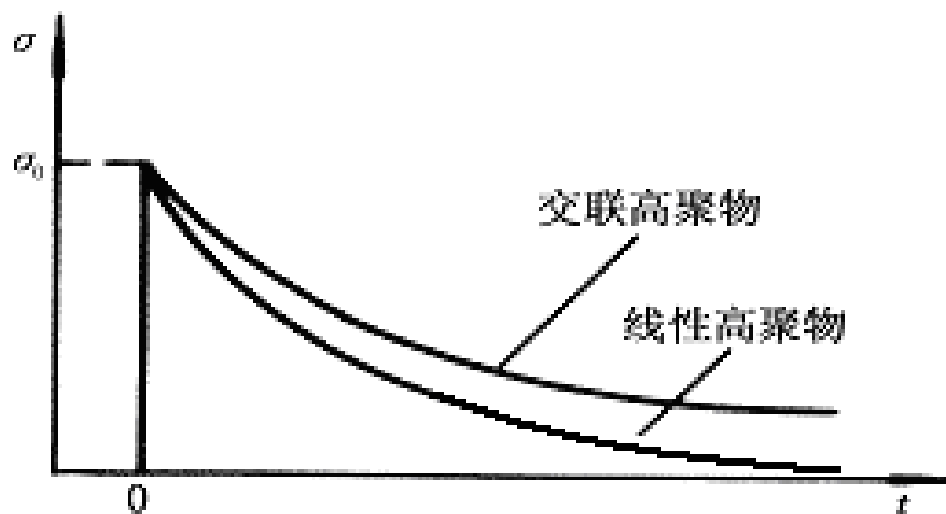
#### 温度



如果温度很高，远远超过 $T_g$ ，像常温下的橡胶，链段运动时受到的内摩擦力很小，应力很快就松弛掉了，甚至可以快到几乎觉察不到的地步。如果温度太低，比 $T_g$ 低得多，如常温下的塑料，虽然链段受到很大的应力，但是由于内摩擦力很大，链段运动的能力很弱，所以应力松弛极慢，也就不容易觉察得到。只有在玻璃化温度附近几十度范围内，应力松弛现象比较明显。

## 结构

- ▶ 对于交联的高聚物，由于分子间不能滑移，所以应力不会松弛到零，只能松弛到某一数值，正因为这样，橡胶制品都是经过交联的。



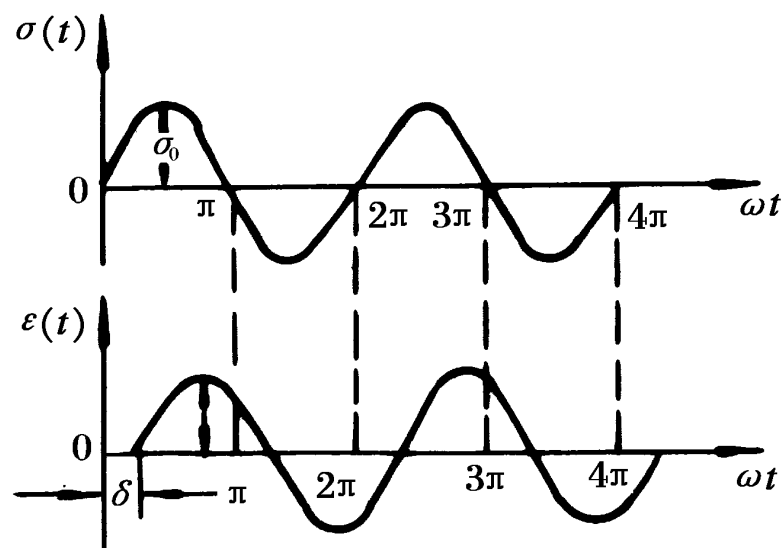


### 3. 滞后现象

#### (1) 现象

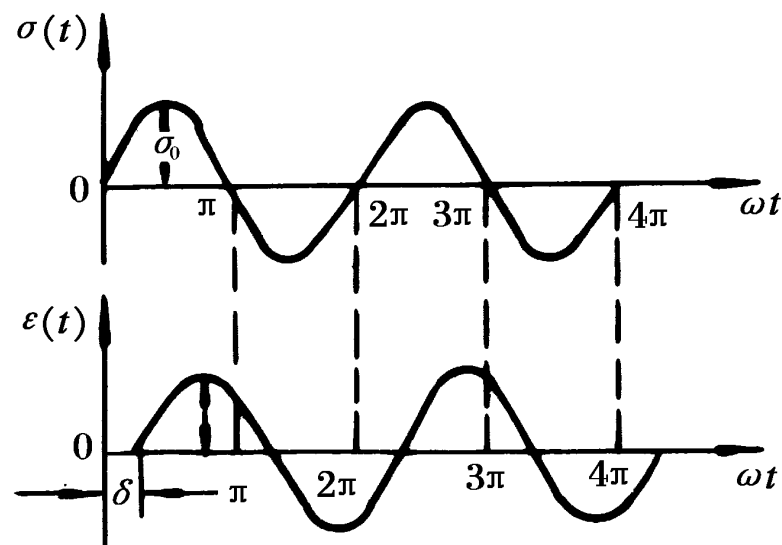
- 高聚物在交变应力作用下，形变落后于应力变化的现象就称为滞后现象。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta)$$



## (2) 机理

- ▶ 滞后现象的发生是由于链段运动要受到内摩擦力的作用，当外力变化时，链段运动还跟不上外力的变化，所以形变落后于应力，有一个相位差。



### (3) 影响滞后的因素



高聚物的滞后现象与其本身的化学结构有关，一般刚性分子的滞后现象小，柔性分子的滞后现象严重。



滞后现象还受到外力作用的影响，如果外力作用的频率低，链段来得及运动，滞后现象很小；外力作用频率很高，链段根本来不及运动，聚合物好象一块硬的材料，滞后现象就小；只有外力作用的频率不太高时，链段可以运动，但又跟不大上，才出现较明显的滞后现象。



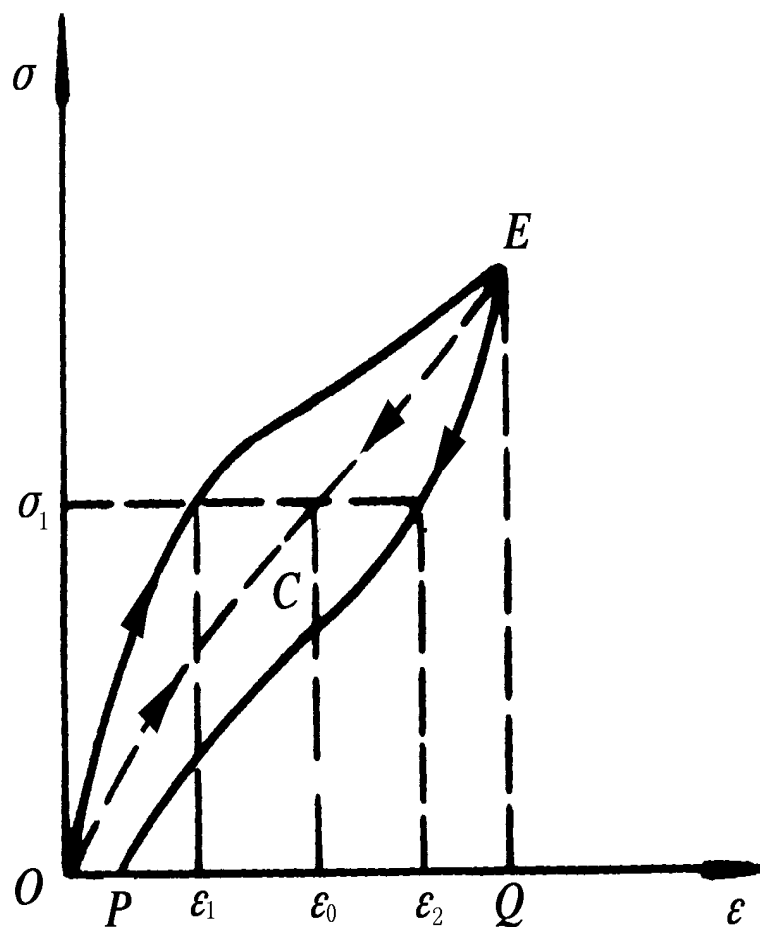
改变温度也会发生类似的影响，在外力频率不变的情况下，提高温度，会使链段运动加快，当温度很高时，形变几乎不滞后于应力的变化；温度很低时，链段运动速度很慢，在应力增长的时间内形变来不及发展，因而也无所谓滞后；只在某一温度，约 $T_g$ 上下几十度的范围内，链段充分运动，但又跟不上，所以滞后现象严重。因此增加外力频率和降低温度对滞后现象有着相同的影响。

## 4. 力学损耗

### (1) 现象

- ▶ 当应力的变化和应变的变化一致时，没有滞后现象，每次形变所做的功等于恢复原状时取得的功，没有功的损耗。如果形变的变化落后于应力的变化，发生滞后现象，则每一循环变化中就要消耗功，称为力学损耗，有时也称为内耗。

## (2) 损耗功



拉伸和回缩时，外力对橡胶所做的功和橡胶对外力所做的回缩功分别等于拉伸曲线和回缩曲线下所包围的面积，于是一个拉伸-回缩循环中所损耗的能量与这两块面积之差相当。橡胶的拉伸-压缩循环的应力应变曲线如图所示，所构成的闭合曲线常称为“滞后圈”，滞后圈的大小恰为单位体积的橡胶在每一个拉伸-压缩循环中所损耗的功。

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{A_0}$$

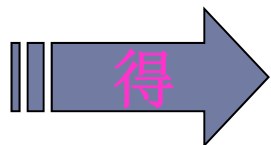
$$\varepsilon(t) = \frac{l(t) - l_0}{l_0}$$

$$\sigma(t)d\varepsilon(t) = \frac{F(t)}{A_0} \cdot \frac{1}{l_0} dl(t) = \frac{1}{V_0} \cdot F(t)dl(t) = \frac{dW}{V_0}$$

$$\Delta W = \oint \sigma(t) d\varepsilon(t) = \frac{\oint dW}{V_0} = \frac{W}{V_0}$$

又

$$\Delta W = \oint \sigma(t) d\varepsilon(t) = \oint \sigma(t) \cdot \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \cdot dt = \sigma_0 \varepsilon_0 \omega \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \cos(\omega t - \delta) dt$$

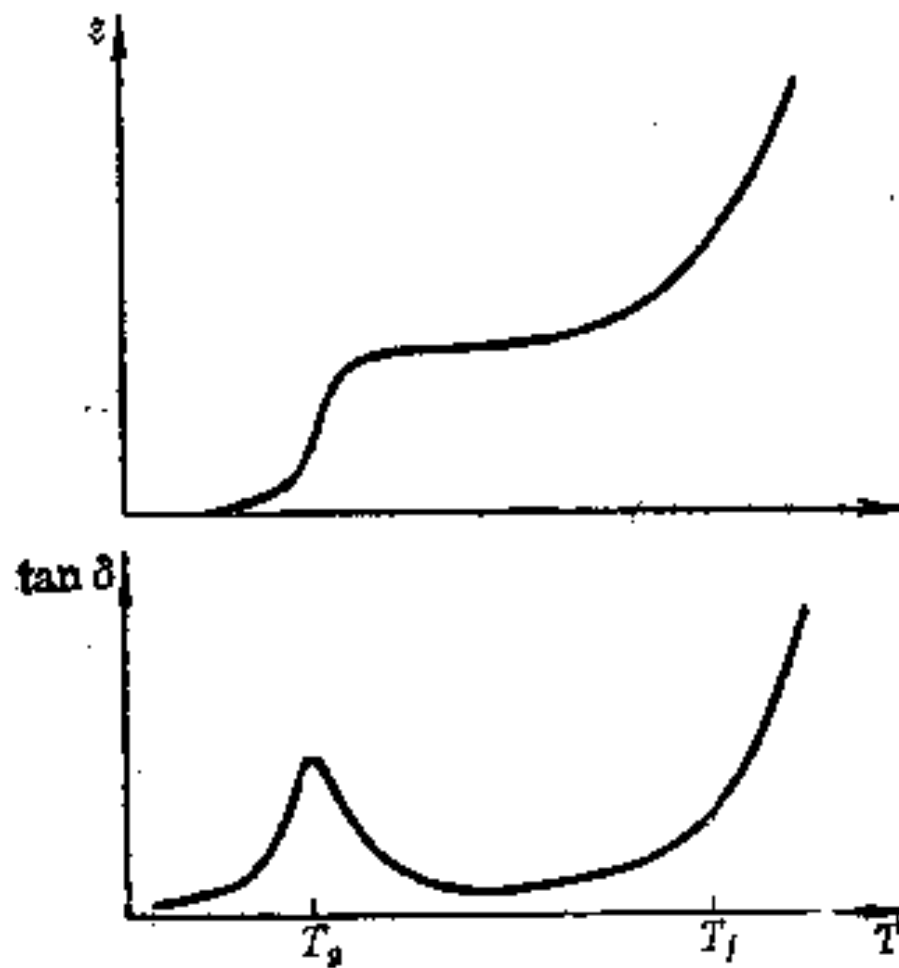


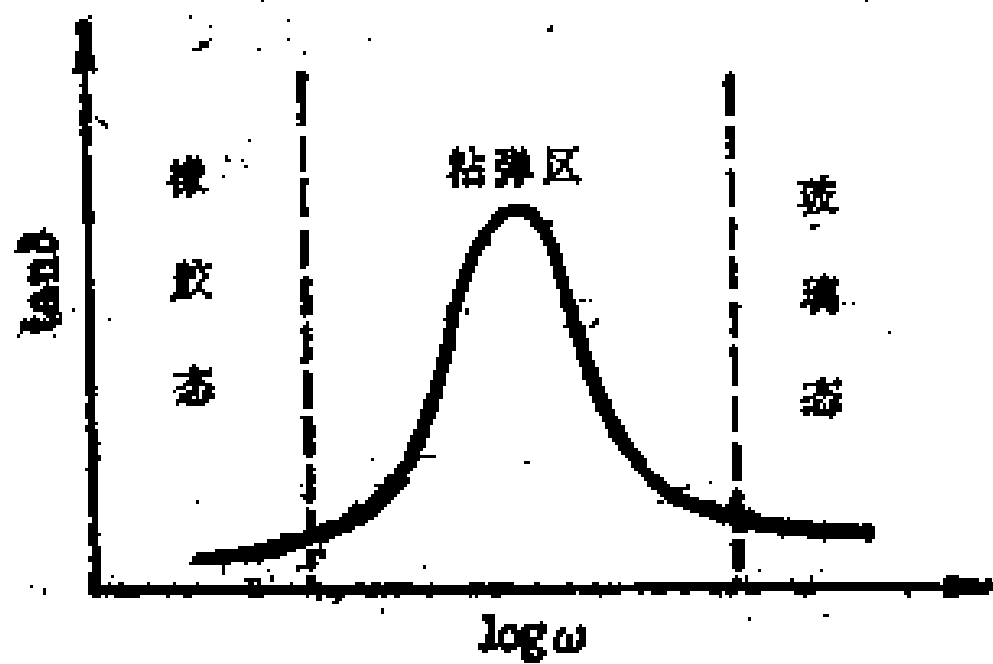
$$\Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta$$



- ▶ 这就是说，每一循环中，单位体积试样损耗的能量正比于最大应力、最大应变以及应力与应变之间的相角差的正弦。因为这个缘故， $\delta$  又称为力学损耗角，人们常用力学损耗角正切  $\tan \delta$  来表示内耗的大小。

[illegible]





### 三、动态粘弹性

#### 1. 静态力学松弛

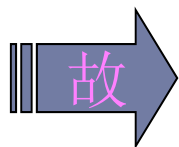
▶ 蠕变和应力松弛

#### 2. 动态力学松弛

▶ 在交变应力、应变作用下发生的**滞后现象**和**力学损耗**，则是动态力学松弛，因此也称后一类力学松弛为高聚物的动态力学性质或动态粘弹性。

### 3. 动态模量

- ▶ 当  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t$  时, 因应力变化比应变领先一个相位角  $\delta$ ,



$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$



$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$$

- ▶ 可见应力由两部分组成，一部分是与应变同相位的，幅
- ▶ 值为  $\sigma_0 \cos \delta$ ，是弹性形变的动力；另一部分是与
- ▶ 应变相差  $90^\circ$  角的，幅值为  $\sigma_0 \sin \delta$ ，消耗于克服摩擦阻力。

- ▶ 如果定义 $E'$ 为同相位的应力和应变的比值，而 $E''$ 为相差 $90^\circ$ 的应力和应变的振幅的比值，即：

$$E' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta$$

$$E'' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta$$



- ▶ 则应力的表达式变成:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

- ▶ 因此, 这时的模量也应包括两个部分, 用复数模量表示如下:

$$E^* = E' + iE''$$

- ▶ 显然:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

- ▶ 实数模量又称为**储存模量**，它表示应变作用下能量在试样中的储存，而虚数模量表示能量的损耗，通常称为**损耗模量**。
- ▶ 可见单位体积试样中每一周期损耗的能量与 $E''$ 有关。

$$\Delta W = \pi \varepsilon_0^2 E''$$

## 4. 力学图谱

### (1) 频率谱

- ▶ 当固定温度而考虑高聚物的  $E'$ 、 $E''$  和  $\tan \delta$  随频率变化的情况时，就可以得到  $E'$ 、 $E''$  和  $\tan \delta$  的**频率谱**。

## (2) 温度谱

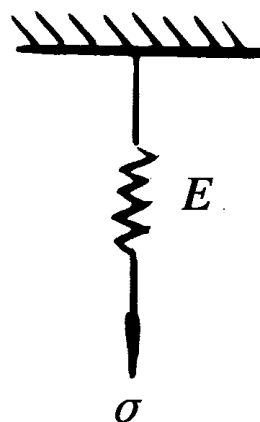
- ▶ 当固定频率而改变温度时，得到  $E'$ 、 $E''$  和  $\tan \delta$  的**温度谱**。
- ▶ 在低频时，材料呈橡胶状，模量  $E'$  较小，且在一定频率范围内不随频率变化；在高频时，材料呈玻璃态，模量  $E'$  较高，也在一定频率范围内变化不大；在中间频率范围，材料呈粘弹性， $E'$  随频率增加急剧升高，
- ▶  $E''$  和  $\tan \delta$  则在粘弹区中都出现一个极大值，而在高频和低频时都较小。
- ▶ **温度谱和频率谱**统称为**力学图谱**。

## 四、粘弹性的力学模型

### 1. 模型的基本元件

#### (1) 理想弹簧

- ▶ 力学性质服从虎克定律，应力和应变与时间 **无关**
- ▶  $\sigma = E \cdot \varepsilon$
- ▶  $E$ : 弹簧的模量



## (2) 理想粘壶

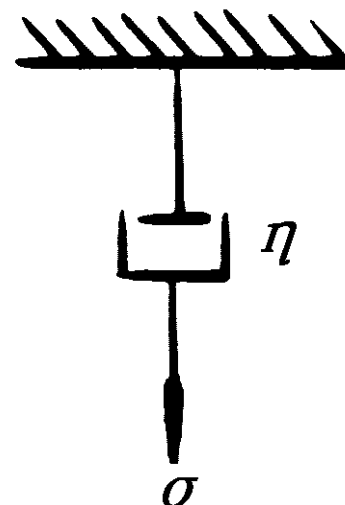
- ▶ 容器内装有牛顿流体，应力和应变与时间 **有关**

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

- ▶ 或：

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} \cdot t$$

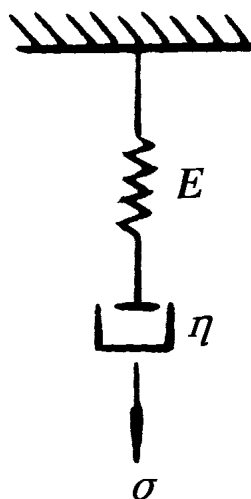
- ▶  $\eta$ ：粘度 (viscosity)



## 2. Maxwell模型（串联模型）

### (1) 运动方程

- ▶ Maxwell模型由一个理想弹簧和一个理想粘壶串联而成。
- ▶ 模型受力时，弹簧和粘壶受到的应力是与总应力相等的，而总应变等于两个元件的应变之和。



$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$



$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E}$$



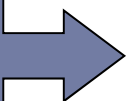
$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$



$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

在应力松  
弛过程中



$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$

$$\frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

- 在时刻  $t = 0$  ,  $\sigma = \sigma_0$  , 积分后得:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

- 其中  $\tau$  称为松弛时间

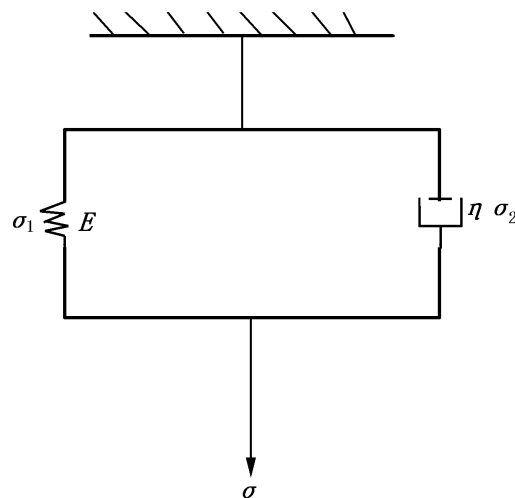
$$\tau = \frac{\eta}{E}$$

## (2) 适用范围

- ▶ 适于 **模拟线型聚合物的应力松弛**过程，可以模拟动态力学行为，但只有模量形状相符， $\tan \delta$ 形状不符。不能模拟蠕变过程和交联高聚物的应力松弛过程。

### 3. Voigt模型

- 是由一个理想弹簧和一个理想粘壶并联而成的，该模型中的应力是由弹簧和粘壶共同分担，尽管随着时间的延续，应力在弹簧和粘壶上分布情况不断变化，但始终满足总应力等于弹簧和粘壶受到的应力之和，弹簧和粘壶的应变相等，并等于总应变。

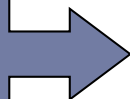


$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$$

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

在应力松  
弛过程中



$$\sigma = \sigma_0$$

$$\frac{d\varepsilon}{\sigma_0 - E\varepsilon} = \frac{dt}{\eta}$$

- ▶ 在  $t = 0$  时,  $\varepsilon = 0$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-t/\tau}) = \varepsilon(\infty)(1 - e^{-t/\tau})$$

- ▶ Voigt模型特别适合于**交联聚合物的蠕变过程**。

- ▶ 不能用来模拟应力松弛过程：因为当保持应变不变的时候，弹簧的应力也是一定的，不随时间发生变化，无所谓松弛。
- ▶ 不适用于模拟线形高聚物的蠕变过程，因为线形高聚物的蠕变可以无限制地发展下去。
- ▶ 也可以用来模拟动态力学行为， $D'$  和  $D''$  曲线的形状是对的， $\text{tg}\delta$  的形状不对。
- ▶ 4. 多元件模型

## 五、时温等效原理

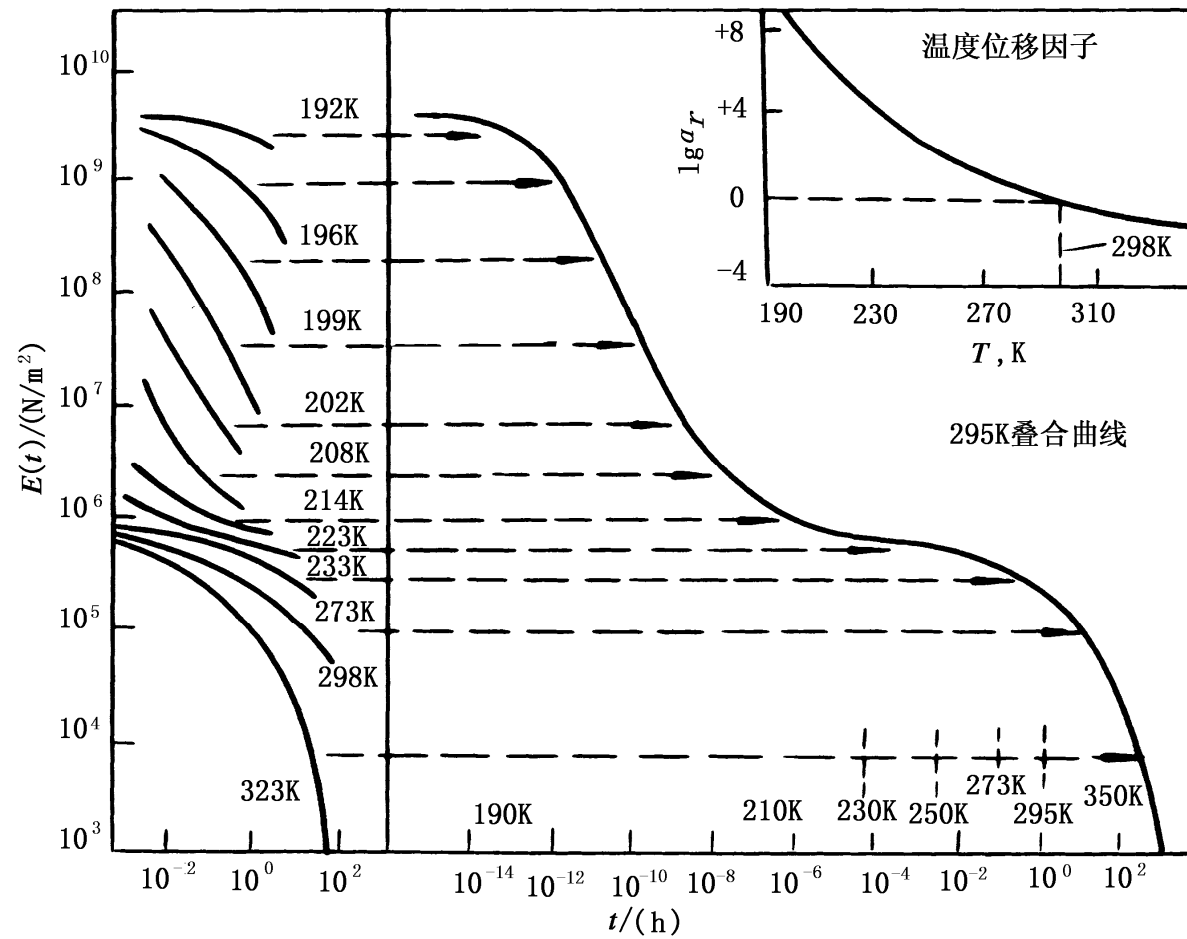
### 1. 原理

- ▶ 同一个力学松弛现象，既可在较高的温度下，在较短的时间内观察到，也可以在较低的温度下，在较长的时间内观察到。因此，升高温度与延长观察时间对分子运动是等效的，对高聚物的粘弹行为也是等效的。这个等效性可以借助于一个转换因子来实现，即借助于转换因子可以将某一温度下测定的力学数据，变成另一温度下的力学数据。这就是**时温等效原理**。



## 2. 时温等效原理的应用—**叠合曲线**的绘制

- ▶ 利用时温等效原理，我们可以对不同温度或不同频率下测得的高聚物力学性质进行比较或换算，从而得到一些实际上无法从直接实验测量得到的结果。



- (1) 选定一个参考温度
- (2) 参考温度下测得的曲线在叠合曲线上的时间坐标上没有移动
- (3) 高于和低于参考温度下测得的曲线，则分别向右和向左移动
- (4) 使各曲线彼此叠合，连接成光滑的曲线，就成叠合曲线

### 3. 转化因子 $a_T$ :

- ▶ 移动因子与温度和参考温度有关，由WLF方程确定：

$$\lg a_T = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

- ▶ 选择不同的温度作为参考温度，形式不变，但  $C_1$ 、 $C_2$  的值不同。

- ▶ 若选择  $T_g$  作为参考温度, 则  $C_1$  和  $C_2$  具有近似的普适值。
- ▶  $C_1=17.44$ ,  $C_2=51.6$

$$\lg a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g}$$

- 若选定  $C_1=8.86$ ,  $C_2=101.6$ , 则不同的高聚物可以找到一个参考温度  $T_s$ , 此时,  $WLF$  方程变成:

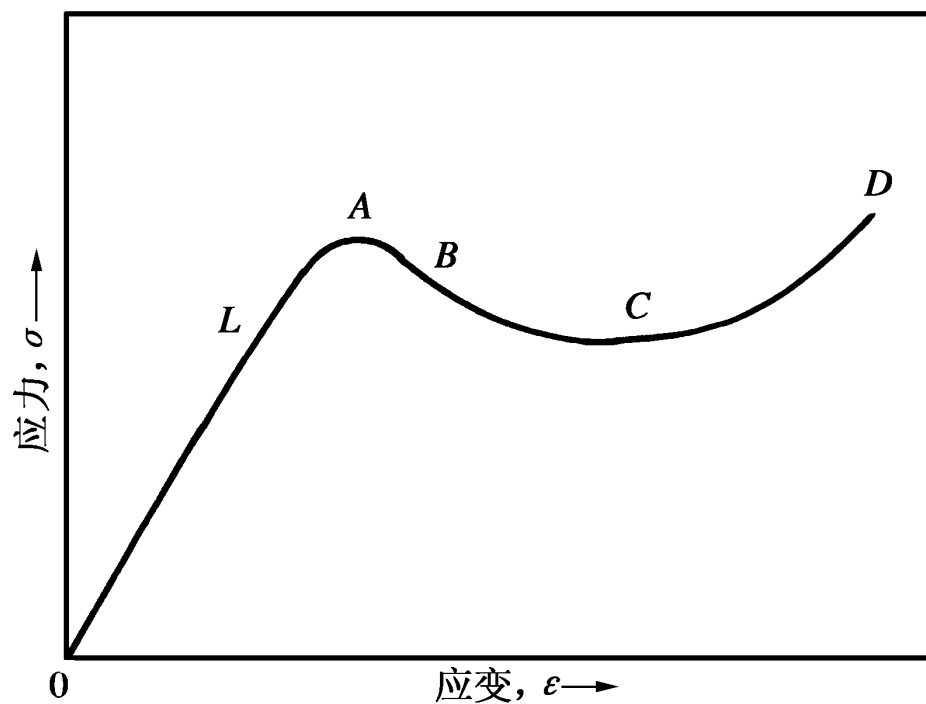
$$\lg a_T = \frac{-8.86(T - T_s)}{101.6 + T - T_s}$$

## 六、Boltzman 叠加原理

- ▶ Boltzman 叠加原理是高聚物粘弹性的一个简单、但又非常重要的原理。这个原理指出，高聚物的力学松弛行为是其整个历史上诸松弛过程的线性加和的结果。对于蠕变过程，每个负荷对高聚物形变的贡献是独立的，总的蠕变是各个负荷引起的蠕变的线性加和；对于应力松弛，每个应变对高聚物的应力松弛的贡献也是独立的，高聚物的总应力等于历史上诸应变引起的应力松弛过程的线性加和。
- ▶ 根据这个原理，我们可以根据有限的实验数据，去预测高聚物在很宽的时间范围内的力学性质。

## 第四节 聚合物的力学强度

### 一、高聚物的拉伸行为



应力-应变曲线



## 1. 玻璃态高聚物的拉伸

### (1) 屈服点

- ▶ 应力达到一个极大值，屈服应力

### (2) 断裂方式

- ▶ **脆性断裂**：屈服点之前发生的断裂

- ▶ **韧性断裂**：在材料屈服之后的断裂

不出现屈服

### (3) 应变软化和应变硬化

- ▶ **应变软化**: 在拉伸过程中, 应力随应变的增大而下降
- ▶ **应变硬化**: 在拉伸过程中, 应力随应变的增大而上升

## (4) 力学性能的计算

- ▶ 模量;
- ▶ 屈服强度;
- ▶ 屈服伸长率;
- ▶ 断裂强度;
- ▶ 断裂伸长率;
- ▶ 断裂能

## (5) 拉伸行为的解释

(A) 曲线的起始阶段是一段直线，应力与应变成正比，试样出现虎克弹性体的行为，在这段范围内停止拉伸，移去外力，试样将立刻完全恢复原状。从微观的角度看，这种高模量、小变形的弹性行为是由高分子的键长、键角变化引起的。

(B) 材料在屈服后出现了较大的应变，如果在试样断裂前停止拉伸，除去外力，试样的大形变已无法完全回复，但是如果让试样的温度升到附近，则可发现形变又回复了。显然，这在本质上是一种高弹形变。因此，屈服点以后材料大形变的分子机理主要是高分子的链段运动，即在外力的帮助下，玻璃态高聚物本来被冻结的链段开始运动，高分子链的伸展提供了大形变。

## 2. 玻璃态高聚物的强（受）迫高弹形变

### (1) 概念

- ▶ 玻璃态高聚物在大外力的作用下发生的大形变，其本质与橡胶的高弹形变一样，但表现的形式却有差别，为了与普通的高弹形变区别开来，
- ▶ 通常称为 **强迫高弹形变**。

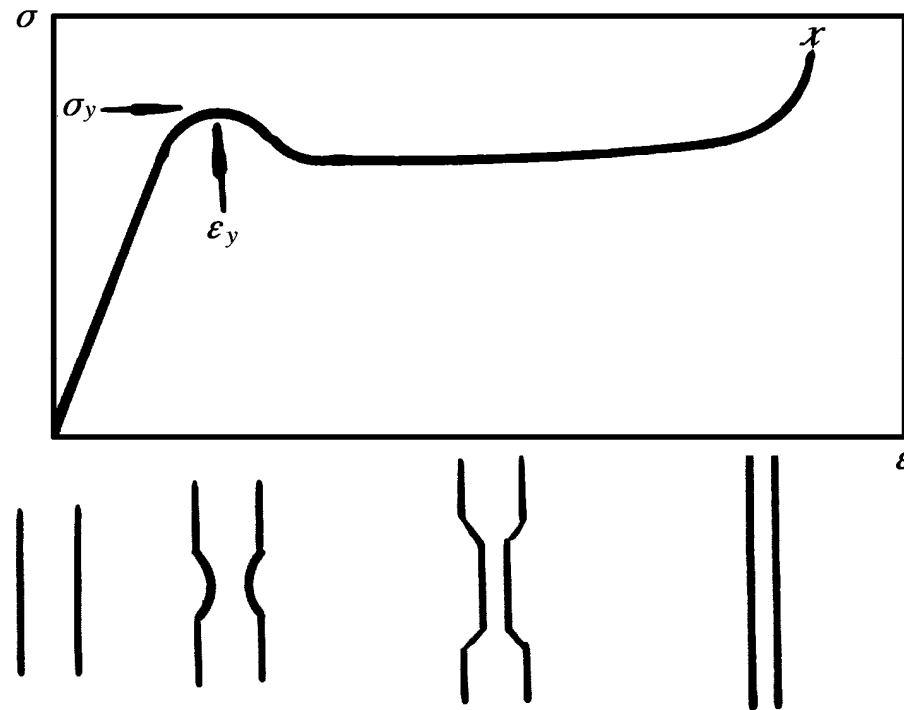
## (2) 脆化温度 ( $T_b$ )

- ▶ 发生脆性断裂的最高温度 ( $T_b$ )，当温度高于  $T_b$  时，发生韧性断裂；当温度低于  $T_b$  时，发生脆性断裂；当聚合物的屈服强度和断裂强度相等时的温度，当  $T < T_b$  时， $\sigma_B < \sigma_Y$ ；当  $T > T_b$ ， $\sigma_B > \sigma_Y$

- ▶ 对于某一种高聚物存在一个特征温度 ( $T_b$ )，只要温度低于  $T_b$ ，玻璃态高聚物就不能发展强迫高弹形变。玻璃态高聚物只有处在  $T_b$  到  $T_g$  的温度范围内，才能在外力作用下实现强迫高弹形变。

### 3. 结晶高聚物的拉伸

► 典型的结晶高聚物在单向拉伸时，应力-应变曲线如图





► 分三个阶段：

- (1) 应力随应变线性增加，试样被均匀拉长
- (2) 试样的截面突然变得不均匀，出现“细颈”：屈服，由此进入第二阶段。在第二阶段，细颈和非细颈部分的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。
- (3) 成颈后的试样重新被均匀拉伸，应力又随应变的增加而增大直到断裂点。

- ▶ 在单向拉伸过程中，分子排列产生很大的变化，尤其是接近屈服点或超过屈服点时，分子都在与拉伸方向相平行的方向上开始取向。在结晶高聚物中微晶也进行重排，甚至某些晶体可能破裂成较小的单位，然后在取向的情况下再结晶。

#### 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，通常把它们统称为“冷拉”。断裂前的大形变在室温下都不能自发回复，但加热后均可部分回复。
- (3) 玻璃态高聚物冷拉范围： $T_b \sim T_g$ ；结晶高聚物： $T_g \sim T_m$
- (4) 玻璃态聚合物拉伸过程中只发生链的取向，不发生相变，而后者包括结晶的破坏，取向和再结晶。

## 5. 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。

## 二、高聚物的塑性形变

### 1. 银纹

#### (1) 现象

- ▶ 玻璃态的高聚物（如PS、PMMA、PC），在拉伸过程中经常会出现象玻璃、陶瓷表面那样肉眼可见的细微裂纹，由于光的折射和反射，这些裂纹看上去是闪亮的，所以又称为**银纹**。

## (2) 银纹的特点

(A) 银纹不是真正的裂缝，它的质量不为零，它的内部含有取向的聚合物。裂缝是空的。

(B) 银纹的平面垂直于外力方向，即平行于张应力方向。

(C) 银纹具有可逆性，裂缝不具有可逆性。

(D) 银纹不一定引起断裂和破坏。

(E) 产生银纹需要一个最低的临界应力。

### (3) 应力发白

- ▶ 用橡胶增韧的塑料，如HIPS、ABS等，它们在拉伸形变或弯曲形变时试样有发白现象，在受冲击的破坏面也能看到发白现象，这种现象称为“**应力发白**”。发白区域就是无数银纹体的总和，由于银纹体的密度与本体不同，折光率不同，所以显得发白。

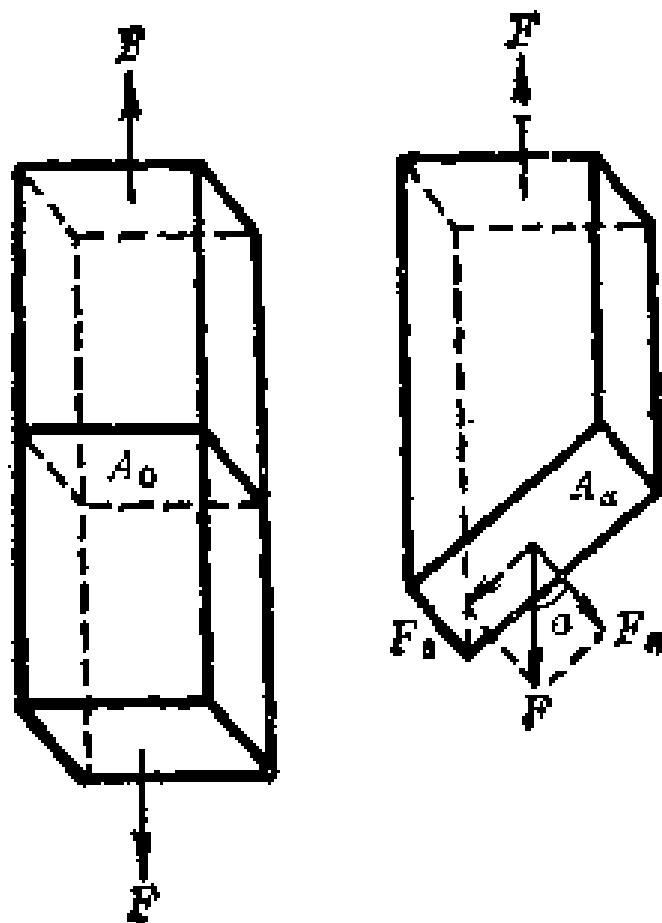
## 2. 剪切带

### (1) 现象

- ▶ 仔细观察拉伸过程中高聚物试样的变化不难发现，脆性高聚物在断裂前，试样并没有明显的变化，断裂面一般与拉伸方向相垂直，断裂面也很光洁；而韧性聚合物拉伸至屈服点时，常可看到试样上出现与拉伸方向成大约 $45^\circ$ 角倾斜的剪切滑移变形带，称为**剪切带**。
- ▶ 双折射；二色性实验



## (2) 单轴拉伸的应力分析



$$F_n = F \cos \alpha \qquad F_s = F \sin \alpha$$

$$\sigma_{\alpha n} = \frac{F_n}{A_\alpha} = \frac{F_n}{A_0 / \cos \alpha} = \sigma_0 \cos^2 \alpha$$

$$\sigma_{\alpha s} = \frac{F_s}{A_\alpha} = \sigma_0 \sin \alpha \cdot \cos \alpha = \frac{\sigma_0 \sin 2\alpha}{2}$$



$$\alpha = 45^\circ$$

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

### (3) 出现剪切带的条件

- ▶ 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。

### 三、高聚物的破坏和理论强度

#### 1. 化学键破坏

- ▶ 共价键键能： $350\text{KJ/mol} = 5.8 \times 10^{-19}$  尔格/键
- ▶ 键长  $d = 0.15\text{nm}$
- ▶ PE：每根分子链的截面积约为  $0.2\text{nm}^2$ ，则

$$E = fd \quad \Rightarrow \quad f = \frac{E}{d} = \frac{5.8 \times 10^{-19}}{0.15 \times 10^{-10} \times 10} = 3.9 \times 10^{-19} \text{ N / 键}$$

$$\sigma = 3.9 \times 10^{-9} \times 5 \times 10^{18} = 2 \times 10^{10} \text{ N / m}^2 = 2 \times 10^4 \text{ MPa}$$

## 2. 分子间的滑脱

- ▶ 必须克服分子间的作用力，使分子之间的氢键和范德华力全部破坏，比共价键的键能大。

### 3. 范德华力或氢键的破坏

- ▶ 与实际情况相符。
- ▶ 正常断裂时，首先将发生在未取向部分的氢键和范德华力的破坏，随后应力集中到取向的主链上，尽管共价键的强度比分子间作用力大10~20倍，但是由于直接承受外力的取向主链数目较少，最终还是要被拉断的。

## 四、影响高聚物力学性能的因素

### 1. 结构因素

(1)主链含芳杂环的高聚物，其模量和拉伸强度都比脂肪族主链的高；引入芳杂环侧基时拉伸强度和模量也要提高。

(2)增加高分子的极性或产生氢键时可使强度提高。

(3) 分子链支化程度增加，拉伸强度会降低，但冲击强度会提高。

(4) 交联可以提高高聚物的强度和模量，但过度交联使韧性下降。

(5) 拉伸强度和冲击强度均随分子量的增大而增大，但是当分子量足够大时，拉伸强度的变化就不大了，而冲击强度则继续增大。

► **注意** 一般来说，模量和强度的变化是一致的，但韧性却相反。



## 2. 结晶和取向的影响

(1) 结晶度的增加，有利于提高拉伸强度、弯曲强度和弹性模量。但是结晶度太高，会导致材料变脆（冲击强度和断裂伸长率降低）。

(2) 大球晶的生成使冲击强度显著下降

► 因此，有些结晶性高聚物在成型过程中加入成核剂，使之生成微晶而不生成球晶。

(3) 取向可大幅度提高材料的拉伸强度

### 3. 应力集中物的影响

#### (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。

## (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，锐口的缺陷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. 增塑剂的影响

- ▶ 增塑剂的加入对高聚物起了稀释作用，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。

## 5. 填料的影响

- ▶ 惰性填料：虽然降低了制品的成本，但强度也随着降低。
- ▶ 活性填料：适当使用可显著提高强度，增强剂；补强剂

## A. 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。

## 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，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。

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. 共聚和共混的影响

- ▶ 共聚可以综合两种均聚物的性能。例如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。

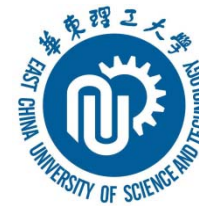
## 7. 外力作用速度和温度的影响

### (1) 外力作用速度

- ▶ 由于高聚物是粘弹性材料，它的破坏过程也是一种松弛过程，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。
- ▶ 提高拉伸速度—强度提高，但韧性下降。
- ▶ 提高拉伸速度—相当于降低温度。

## (2) 温度

- ▶ 温度升高—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。



### 三、聚合物的韧性和提高韧性的方法

- ▶ 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。

### (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。

## (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

## 2. 高分子材料的增韧

- ▶ **共混** 凡是可以提高聚合物韧性的方法都可以用来增韧，其中，方法已成为提高聚合物冲击强度的重要途径。最成功例子就是橡胶增韧塑料。



# 本章结束

