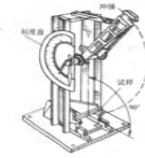


8 Yielding and breaking of Polymers (Mechanical Properties of Polymers)

聚合物的屈服和断裂
(高分子的力学性能)

Mechanical Properties

- Tensile 拉伸
拉伸强度, 拉伸(杨氏)模量, 断裂伸长率, 屈服强度, 100%定伸应力...
- Impact 冲击
悬臂梁, 简支梁, 落锤, 缺口, 无缺口...
- Compress 压缩
压缩强度, 体积模量...
- Bending 弯曲
弯曲强度, 弯曲模量
- Shear 剪切
剪切强度, 剪切模量
- ...



2

8.1.1 Term definition 基本术语定义

8.1 Stress-Strain Behavior of Polymers

高分子的应力-应变行为



拉伸试验机

Tensile stress
拉伸应力

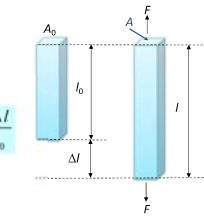
$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

Tensile strain
拉伸应变

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

True stress
真应力

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

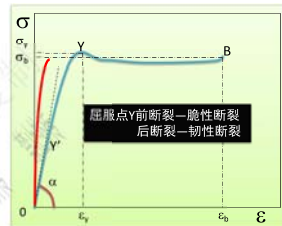


4

8.1.1 Term definition 基本术语定义

Typical stress-strain curve

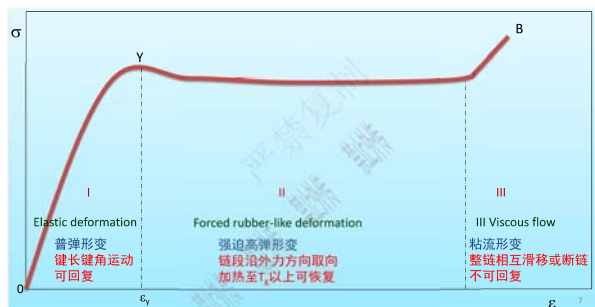
Y: yield point σ_y : yield strength ϵ_y : elongation at yield	屈服点 屈服强度 屈服伸长率
B: break point σ_b : break strength ϵ_b : elongation at break	断裂点 断裂强度 断裂伸长率
Tensile strength $\sigma_t = \max(\sigma_y, \sigma_b)$	拉伸强度
Young's modulus $E = \tan \alpha$	杨氏模量
Fracture energy	断裂能: OYB面积



5

8.1.1 Term definition 基本术语定义

Molecular motion during tension 拉伸过程中高分子的运动



7

8.1.1 Term definition 基本术语定义

Typical stress-strain curve

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

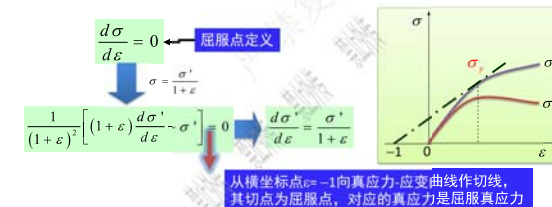
6

8.1.2 Considère drawing Considère作图法

How to find yield point in true stress-strain curve?

真应力 $\sigma' = \frac{F}{A}$ $\xrightarrow{\text{无体积变化且均匀变形 } A = \frac{A_0 l_0}{l} = \frac{A_0}{1 + \epsilon}}$ $\sigma' = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0 / (1 + \epsilon)} = \sigma (1 + \epsilon)$

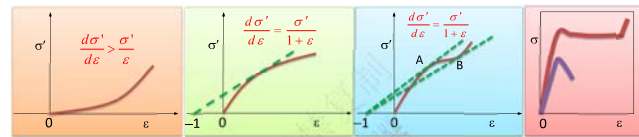
适用条件???



8

8.1.2 Considère drawing Considère作图法

Three types of true stress-strain curve 三种真应力-应变曲线



- 从横坐标点不能向曲线上作切线
拉伸时，高分子随负荷增大而均匀伸长，不能成颈（橡胶）
- 从横坐标点可向曲线上作一条切线，切点即为屈服点
拉伸时，高分子随负荷增大而均匀伸长，到切点时成颈，随后细颈逐渐变细，负荷下降直至断裂
- 从横坐标点可向曲线上作二条切线
在A处成颈，进一步拉伸时工程应力沿曲线下降至B点。之后，工程应力稳定在B点，细颈稳定扩展，直至试样全部变成细颈，最后，进一步拉伸则继续发展直至断裂

8.2 Yielding and cold drawing of Polymer

聚合物的屈服与冷拉



8.2.2 Principle of yielding 屈服原理

Shear band for rock

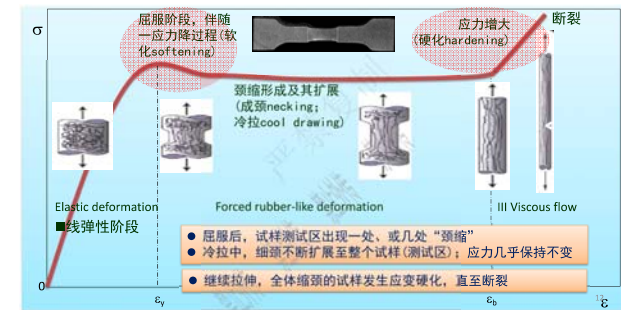


8.1.3 Factors influencing stress-strain curves of polymers 高分子应力~应变曲线的影响因素

- 化学结构
 - 化学组成
 - 分子量及其分布
 - 支化、交联
- 物理结构
 - 结晶及取向
 - 晶区大小与形状
 - 形态
- 试验条件—温度、速率、流体静压力等

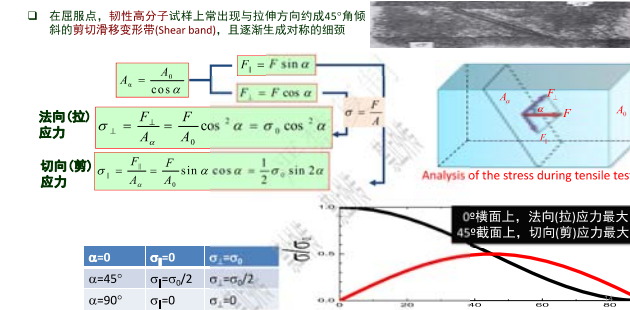
10

8.2.1 General stress-strain behavior for polymers 高分子应力-应变行为的一般特点



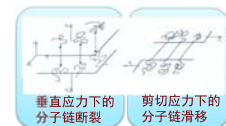
8.2.2 Principle of yielding 屈服原理

高分子为什么会屈服？屈服后为什么会产生细颈？细颈为什么会扩展？



8.2.2 Principle of yielding 屈服原理

- 法向(拉)应力与抗拉极限相关，取决于主链强度(键能)
 - 材料在法向应力作用下的破坏，往往伴随主链的断裂
- 切向应力与抗剪极限相关，取决于分子间聚力
 - 材料在切向应力作用下的屈服，往往发生分子链的相对滑移



高分子 (23°C)	抗拉极限 $\sigma_{\perp}$ / MPa	抗剪极限 $\sigma_{\parallel}$ / MPa
PS	40	48
SAN	56	73
PMMA	74	49
PVC	67	39
PC	87	40
PES	80	56
PEEK	120	62

不同的高分子具有不同的抗拉、抗剪能力

- 材料的最大抗拉能力，为临界抗拉强度 σ_{LC}
- 最大抗剪能力，为临界抗剪强度 σ_{LC}

脆、韧判据

- 脆性： $\sigma_{LC} < \sigma_{LC}$ (抗拉<抗剪极限)，首先达到抗拉极限
- 韧性： $\sigma_{LC} > \sigma_{LC}$ (抗拉>抗剪极限)，首先达到抗剪极限

8.2.2 Principle of yielding 屈服原理

脆性试样(抗拉极限<抗剪极限)

- ✓ (45°、135°斜截面上)最大剪切应力(半拉伸应力)达到剪切强度前,横截面(垂直于拉伸方向)上法向(拉)应力(拉伸应力)已达材料的拉伸强度,试样来不及屈服就断裂

韧性材料(抗剪极限<抗拉极限)

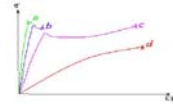
- ✓ (45°、135°斜截面上的)最大剪切应力(半拉伸应力)先达到剪切强度,使材料屈服,出现剪切带
- ✓ 进一步拉伸,剪切带中分子链取向,强度提高,变形暂时停止。其边缘则进一步发生剪切变形
- ✓ 试样逐渐生成对称的细颈(直至细颈破坏,或扩展至整个试样)

17

8.2.3 Cold drawing 冷拉

glassy amorphous polymers 玻璃态非晶高分子

- $T \ll T_g$ 脆性断裂
- $T < T_g$ 出现屈服,形变稍大
- $T < T_g$ 韧性,形变大,发生冷拉(有些高分子出现)
- $T > T_g$ 高弹态、形变大,无屈服点



具有屈服点的断裂,为韧性断裂

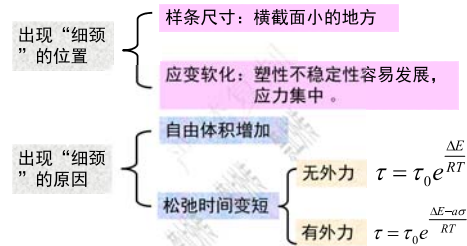
- 屈服前除去外力,形变立即回复;形变由键长键角变化引起,较小
- 屈服后除去外力,形变不再回复;但将温度升至 T_g 附近,链段运动解冻,形变可恢复该形变属高弹形变。因在较大外力强迫下产生,称强迫高弹形变

- 温度愈低,产生强迫高弹形变所需应力就愈大
- 温度足够低时,无论多大的外力都无法产生强迫高弹形变,只发生脆性断裂。此时温度称脆化温度 T_b ,是高分子使用的最低温度

19

8.2.2 Principle of yielding 屈服原理

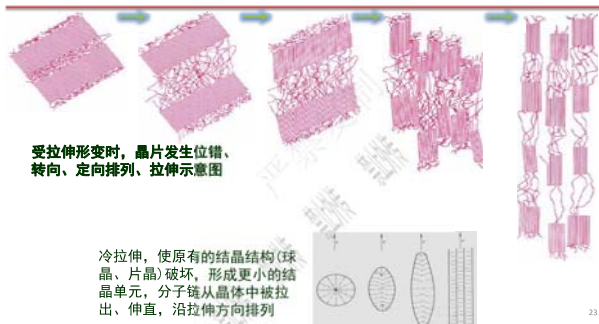
glassy amorphous polymers 玻璃态非晶高分子



松弛时间 (relaxation time) 是指物体受力变形,外力解除后材料恢复正常状态所需的时间。

8.2.3 Cold drawing 冷拉

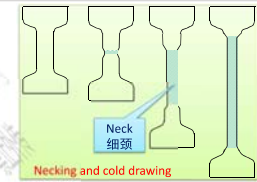
Semicrystalline polymers 结晶高分子



23

8.2.3 Cold drawing 冷拉

- 脆性高分子:断裂前试样不发生明显变化,断面与拉伸方向垂直,且很光洁
- 韧性高分子:屈服后产生细颈(neck),之后细颈逐渐扩展,应变增加而应力不变(称冷拉, cold drawing),直至细颈扩展到整个试样,应力才重新增加直至断裂
- 冷拉是强迫高弹形变
 - ✓ 对于非晶聚合物,主要是链段取向
 - ✓ 对于结晶聚合物,主要是片晶的变形



- 是否发生强迫高弹形变(冷拉),关键有两点:
 - 屈服后,应呈现软化效应
 - 应变增大后,应呈现硬化效应
- 环境温度、拉伸速率、分子量,均明显影响冷拉
 - ✓ 温度过低或拉伸速率过高,分子松弛不充分,造成应力集中,材料过早破坏
 - ✓ 高或低,分子链可能发生滑移而流动,发展大变形
 - ✓ 分子量较低,不能够充分拉伸、取向,屈服后不久就发生破坏

18

8.2.3 Cold drawing 冷拉

glassy amorphous polymers 玻璃态非晶高分子

强迫高弹形变

- 在大应力作用下,有些玻璃态高分子能产生百分之几百的大形变(高弹形变)
- 产生原因:外力使链段运动松弛时间降低

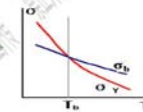
$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{\Delta E - \beta \sigma}{RT} \right\}$$

ΔE : 活化能
 σ : 外力
 β : 活化体积
 τ : 松弛时间

σ 越大, τ 越小
 τ 与外力作用时间相当时,就可能产生强迫高弹形变

条件

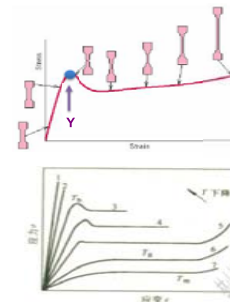
屈服应力 $\sigma_y <$ 断裂应力 σ_b
温度范围 $T_b < T < T_g$
拉伸速率适当



20

8.2.3 Cold drawing 冷拉

Semicrystalline polymers 结晶高分子



从远低于 T_g ,直到 T_m 附近,结晶高分子均可发生冷拉,也属强迫高弹形变

- 曲线可分为三个阶段
- 均匀拉伸至 γ
 - 屈服、成颈、颈扩展(应力几乎恒定)
 - 成颈结束后均匀拉伸,应力硬化至断裂

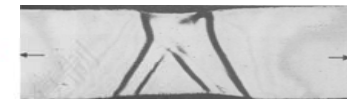
缩颈区分子链取向,模量提高,使缩颈进一步扩大

22

8.2.4 Shear band and Craze 剪切带和银纹

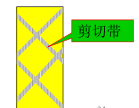
Shear band 剪切带

- 单向拉伸至屈服点时,韧性高分子中出现的、与拉伸方向成约45°角倾斜的剪切带



- 剪切带的产生与发展可吸收大量能量
- 剪切带发生取向硬化,阻止了剪切带内部形变的进一步发展

- 剪切带厚约1μm
- 剪切带内部,分子链沿外力方向高度取向
- 剪切带内部,无空隙,形变过程无明显的体积变化



24

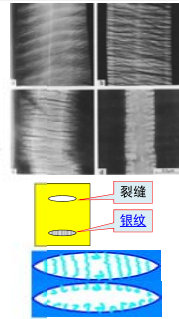
8.2.4 Shear band and Craze 剪切带和银纹

Craze 银纹

- 应力作用下，高分子材料中薄弱环节因应力集中而产生的**局部塑性形变和取向**，在垂直于应力方向上出现微细的**空化条状形变区**
- 银纹折光指数 < 本体折光指数，银纹-本体界面对光线产生全反射，故名

- 银纹的产生与发展可吸收大量能量
- 退火会使银纹消失

- 尺寸约 $100 \times 10 \times 1 \mu\text{m}$ ，外形与裂缝(Crack)相似
- 裂缝内部是空的
- 银纹内部有许多高度取向的微纤，微纤间为空隙。银纹体中高分子体积分数约为40~60%
- 微纤平行于外力方向，银纹长度垂直于外力
- 银纹进一步发展，微纤断裂，就成为裂缝



25

8.2.4 Shear band and Craze 剪切带和银纹

无论发生银纹或剪切带，均消耗大量能量，提高韧性
银纹和剪切带，是韧性高分子形变的两种主要形式

剪切带和银纹，是高分子的两种主要屈服形式

	剪切带	银纹
作用力	剪切应力	垂直应力\拉应力
方向性	与应力成 45° (135°)	与应力方向垂直
体积变化	体积不变	微空穴化，体积略增大
形变	形变大，>10%	形变小，<10%
曲线特征	有明显的屈服点	无明显的屈服点
结果	冷拉、细颈	裂缝

一般情况下，材料既有银纹屈服，又有剪切屈服

- 高分子采取什么形式的**屈服**，主要取决于其临界缠结分子量 M_c

- (PS等)脆性高分子： M_c (19k)较大，缠结点密度低，缠结链可伸展度大，易产生银纹
- (PC等)韧性高分子： M_c (2.5k)较小，缠结点密度高，缠结链伸展较困难，易发生应变硬化
银纹化形变不会充分发展；应力增大到剪切屈服应力时，产生剪切形变⁷

脆性断裂和韧性断裂

断裂为物体在外力作用下产生新表面的过程

即裂缝扩展的过程，伴随能量的消耗。

脆性是断裂前发生弹性形变而吸收能量的能力。

韧性是断裂前发生塑性形变吸收能量的能力。

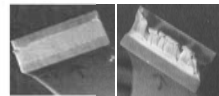


脆性断裂：不显示明显的推迟形变，断裂面光滑，断裂能较小。

韧性断裂：形变大，断裂面粗糙，断裂能较大。

脆性断裂由所加应力的**张应力**分量引起。

韧性断裂由所加应力的**切应力**分量引起。



8.3.1 Griffith fracture theory Griffith断裂理论

Stress concentration 应力集中

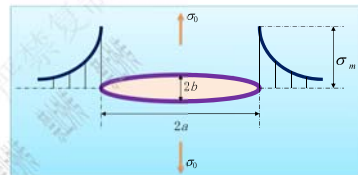
无限大平板上刻一椭圆孔

在垂直于椭圆孔长轴方向施以均匀张应力，则椭圆孔附近存在应力集中，两端的应力最大

椭圆 $\sigma_m = \sigma_0 \left(1 + \frac{2a}{b}\right)$

裂缝 $\sigma_m \approx 2\sigma_0 \sqrt{\frac{a}{\rho}}$

裂缝尖端
曲率半径

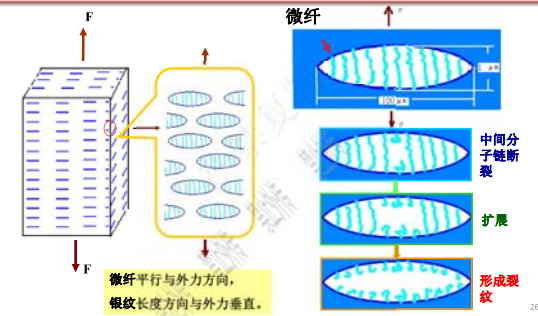


Stress distribution near an ellipsoid

31

8.2.4 Shear band and Craze 剪切带和银纹

银纹的结构



26

8.3 Fracture Theory of Polymers

高分子的断裂理论

8.3.1 Griffith fracture theory Griffith断裂理论

- 1921年，英国科学家A.A.Griffith为解释玻璃纤维、陶瓷等脆性材料的断裂强度而提出
- 目前广泛应用于金属和非金属材料的断裂现象

Griffith认为，脆性固体在受到外力作用时

- ✓ 由于局部不均匀性，垂直于主应力方向上会产生裂缝。裂缝两端产生应力集中
- ✓ 局部应力 > 材料内聚力，导致裂缝增长，进而使材料断裂

采用**能量分析法**得到表征**脆性材料实际强度与结构参数**关系的方程。基本观点如下：

1) 实际材料中已经存在裂缝；

2) 裂纹扩展，系统释放弹性能（降低），

生成新表面，即表面自由能增加。

释放弹性能 > 生成新表面自由能，裂纹扩展；

释放弹性能 = 生成新表面自由能，临界状态。

30

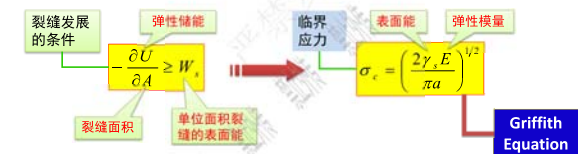
8.3.1 Griffith fracture theory Griffith断裂理论

Griffith equation Griffith方程

- Griffith线弹性断裂理论，从能量平衡观点分析断裂过程，认为

- 断裂产生新表面，所需要**表面能**由材料**弹性势能**的减少来补偿

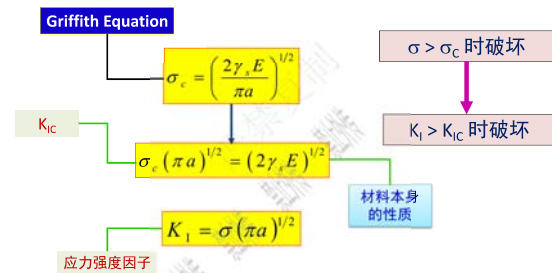
- 大量弹性势能集中于裂缝附近。材料在裂缝处先行断裂



32

8.3.1 Griffith fracture theory Griffith断裂理论

Stress intensity factor 应力强度因子

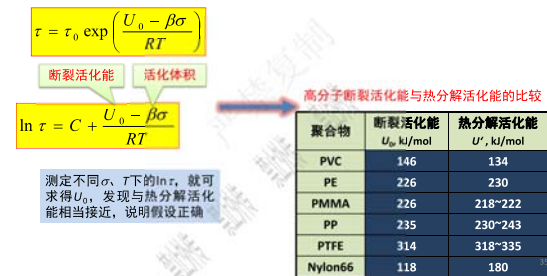


33

8.3.2 Molecular theory 断裂的分子理论

Activation energy of fracture 断裂活化能

□ 拉伸应力作用下，材料寿命与应力的关系为



8.4.1 Theoretical strength 理论强度

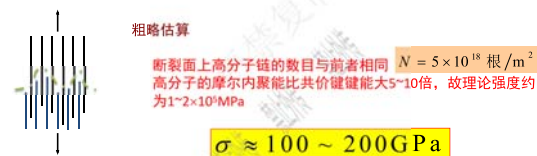
- 从分子角度看，高分子之所以有抵抗外力破坏的能力，主要靠分子内的化学键、分子间的范德华力(和氢键)
- 不考虑其他因素，可从微观角度计算出高分子的理论强度
- 为简化问题，把聚合物断裂的微观过程归纳为3种
 - ✓ 化学键破坏
 - ✓ 分子间滑脱
 - ✓ 范德华力或氢键破坏

37

8.4.1 Theoretical strength 理论强度

Chain slippage 分子间滑脱

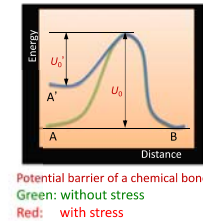
- 高分子链平行于受力方向排列，使断裂截面上所有高分子链间作用力(包括范德华力和氢键)同时破坏



39

8.3.2 Molecular theory 断裂的分子理论

- 认为断裂是松弛过程
- 宏观断裂，是化学键断裂的热活化过程
- 原子热运动的无规热涨落能量 > 束缚原子的位垒时，化学键离解，发生断裂。该过程与时间有关
- 在恒应力作用下，材料从完好状态到断裂的时间，称为承载寿命
- 外力降低了活化位垒，致使寿命降低，材料易断裂



34

8.4 Tensile Strength of Polymers

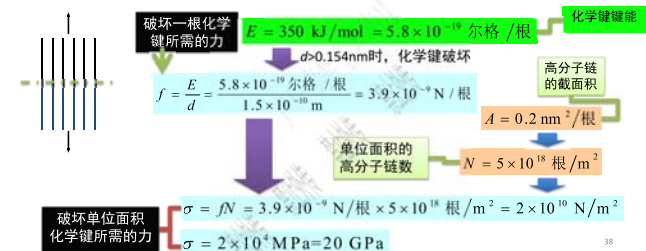
高分子的拉伸强度

36

8.4.1 Theoretical strength 理论强度

Chain scission 断链

- 断裂截面上所有高分子链的化学键同时破坏
- C-C键能335~378 kJ/mol⁻¹，每键键能 $5 \sim 6 \times 10^{-19}$ J。该能量可看作克服成键的原子引力



38

8.4.1 Theoretical strength 理论强度

Destroy of Van der Waals bond 范德华键破坏

- 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



40

8.4.2 Tensile strength of practical polymers 实际高分子的拉伸强度

高分子的实际强度为10~100MPa, << 理论强度400~20000MPa

Tensile Properties of Polymers

Polymer	Tensile Strength MPa	Break Strain %	Young's Modulus MPa
LDPE	22~39	60~150	840~950
PS	35~63	1~3	2800~3500
PMMA	49~77	2~10	~3200
PP	34~42	200~700	1200~1400
PVC-U	35~63	20~40	2500~4200
Nylon-66	~83	~60	3200~3300
PET	~80	~200	~2900
POM	62~68	60~75	~2800
PC	~67	60~100	2200~2400
PPO	86~90	30~80	2600~2800
PTFE	14~25	250~350	400

41

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

● 内因

- 链结构
- 聚集态结构
- 分子间作用力
- ...

● 外因

- 温度
- 应变速率
- ...

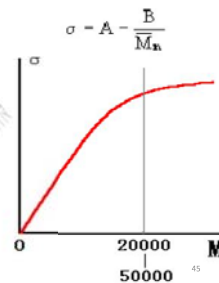
43

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

Molecular weight 分子量

分子链的链端对强度无贡献
分子量越高, 端链所占比例越少, 强度越高

极性聚合物 (PA)
分子量应达20k或以上
非极性聚合物 (PE)
分子量应达50k或以上



45

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

Orientation 取向

□ 取向方向

拉伸强度 ↑

模量 ↑

高分子链沿外力作用方向平行排列
断裂时, 破坏主价键的比例大大增加
主价键的强度比范德华力的强度约高20倍

□ 垂直于取向方向

范德华键破坏

拉伸强度 ↓

模量 ↓

47

8.4.2 Tensile strength of practical polymers 实际高分子的拉伸强度

高分子的实际强度为10~100MPa, << 理论强度400~20000MPa

□ 主要原因

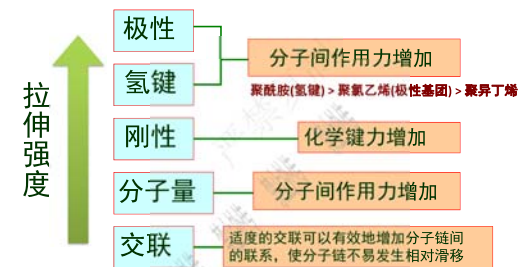
- ✓ 材料内部存在各种缺陷, 造成应力集中, 使局部区域的应力 >> 平均应力。局部应力达到材料的理论强度, 首先发生破坏, 继而扩展到材料整体
 - 玻璃态高分子中, 存在大量尺寸100nm的孔穴, 有应力集中效应
 - 高分子合成、加工过程中, 难免引入许多杂质和缺陷, 有应力集中效应
- ✓ 破坏总是先发生在某些薄弱环节, 不可能是那么多的化学键或分子间作用力同时破坏
- ✓ 高分子聚集态结构不可能像理论计算时那么规整



42

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

Chain Structure 链结构



44

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

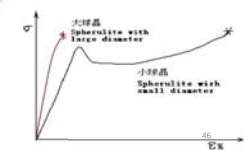
Crystallization 结晶

□ 结晶形态

- ↑ 伸直链晶体
- ↑ 串晶
- ↑ 球晶
- 结晶度
- 球晶尺寸

拉伸强度 ↑

随结晶度增大, 屈服应力、拉伸强度、弹性模量均提高, 断裂伸长率、韧性下降
均匀小球晶(类似交联点)使强度、伸长率、模量和韧性提高



结晶使分子间排列紧密——分子间作用力 ↑, E ↑

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

Defects 缺陷

- 几何不连续
 - 孔、空洞、缺口、沟槽、裂纹等
- 材质不连续
 - 杂质的质点(催化剂、灰尘、填料)
- 载荷不连续
 - 温度分布不均匀产生热应力

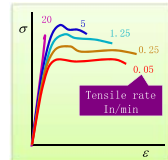
材料受力时, 缺陷附近的局部范围造成应力集中, 严重降低拉伸强度

48

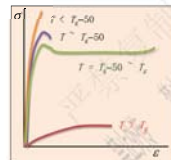
8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

Deformation rate and temperature 应变速率与温度

- 链段运动是松弛过程，外力的作用使松弛时间下降
 - 若链段松弛时间 ~ 外力作用速率，可发生屈服，呈现韧性断裂
 - 若链段松弛跟不上外力作用速率，不发生屈服，呈脆性断裂

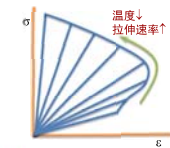


Stress-strain curve of PS



温度对应力-应变曲线的影响

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta E - a\sigma}{RT}\right)$$



拉伸速率和温度对断裂点的影响

- 降低温度，与提高外力作用速率，有同样的效果
 - 温度升高，材料变软、变韧
 - 温度下降，材料变硬、变脆

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

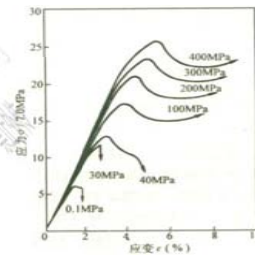
Pressure 压力

许多非晶聚合物，如PS、PMMA等，脆-韧转变与环境压力有关

●压力诱导脆-韧转变

- PS在低环境压力(常压)下呈脆性断裂特点，强度与断裂伸长率都很低
- 随环境压力升高，PS强度、伸长率变大，出现屈服

●压力造成高分子自由体积降低



环境压力对PS应力-应变曲线的影响(31°C)

8.4.4 Reinforcing of Polymers 高分子的增强

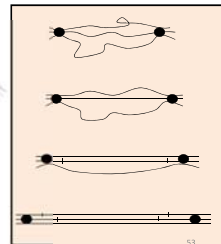
Particulate reinforcing 粒子增强

□ 橡胶补强

炭黑或白炭黑起交联点的作用

橡 胶		拉伸强度, MPa	
		未增强	增强
非结晶性	硅橡胶*	0.34	13.7
	丁苯橡胶	1.96	19.0
	丁腈橡胶	1.96	19.6
结晶性	天然橡胶	19.0	31.4
	氯丁橡胶	14.7	25.0
	丁基橡胶	17.6	18.6

* 白炭黑



8.4.4 Reinforcing of Polymers 高分子的增强

Fiber reinforcing 纤维增强

几种结构材料的力学性能

材料	密度	拉伸强度 MPa	弹性模量 GPa	比强度 MPa	比模量 GPa
钢	7.8	1030	210	130	27
铝合金	2.8	470	75	170	26
钛合金	4.5	960	114	210	25
玻璃纤维/不饱和聚酯	2	1060	40	530	20
高强度碳纤维/环氧树脂	1.5	1500	140	1030	97
高模量碳纤维/环氧树脂	1.6	1070	240	670	150
芳纶纤维/环氧树脂	1.4	1400	80	1000	57
硼纤维/环氧树脂	2.1	1380	210	660	100
碳纤维/铝	2.7	1000	200	380	57

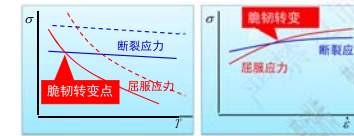
55

8.4.3 Factors influencing tensile strength 影响高分子拉伸强度的因素

Brittle-ductile Transformation 脆韧转变

□ 材料从脆性断裂向韧性断裂的转变

- 随应变速率增加，脆韧转变移向高温



屈服应力、断裂应力与温度和应变速率的关系

- σ_y < σ_t : 脆性
- σ_y < σ_t < 3σ_y : 无缺口，韧性
- 有缺口，脆性
- σ_y > 3σ_y : 韧性

- 高温下、低拉伸速率下的韧性材料，在低温或高拉伸速率下会呈脆性
- 就材料增韧而言，提高低温韧性十分重要

50

8.4.4 Reinforcing of Polymers 高分子的增强

- 高分子材料的强度、模量 << 金属和陶瓷

- 作为结构材料使用时，需增强。最常用的方法，是加入增强材料

- ✓ (零维材料) 粉 体 (炭黑、白炭黑；纳米粒子)
- ✓ (一维材料) 连续纤维
- ✓ (一维材料) 短 纤 维 (含晶须)
- ✓ (二维材料) 片状填料 (黏土、水滑石)
- ✓ ...

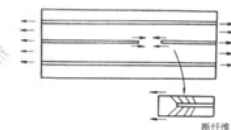
52

8.4.4 Reinforcing of Polymers 高分子的增强

Fiber reinforcing 纤维增强

□ 聚合物基复合材料 由两种或者以上材料复合所制的材料

- 高分子基体为连续相，易发生粘弹变形和塑性流动，起粘结增强体、传递应力、增韧作用
- 纤维强度高，为分散相，起增强作用，承担材料使用中的各种载荷



□ 复合材料的极限强度

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f + \sigma_{m(\epsilon_f)} (1 - V_f)$$

纤维拉伸强度 纤维体积分数 纤维断裂应变时基体的应力



8.4.4 Reinforcing of Polymers 高分子的增强

Short fiber reinforcing 短纤维增强

□ 临界纤维长度

$$L_c = D \frac{\sigma_{fu}}{2\sigma_{sm}}$$

纤维直径 纤维拉伸强度 基体剪切强度

□ L < L_c 时，无增强作用

□ L > L_c 时，复合材料的极限强度

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) + \sigma_{m(\epsilon_f)} (1 - V_f)$$

纤维强度极限 纤维体积分数 纤维长度 纤维断裂应变时基体的应力

增强效果与纤维的长度、纤维-高分子界面粘接力有关

56

8.5 Toughness of Polymers

高分子的韧性

57

8.5.2 Factor influencing toughness 影响高分子韧性的因素

□ 内因

- 链结构
- 聚集态结构
- 分子间作用力
- ...

□ 外因

- 温度
- 应变速率
- ...

59

8.5.2 Factor influencing toughness 影响高分子韧性的因素

Crystallization 结晶



- 结晶度40~60%，PE、PP等高结晶度材料拉伸时发生屈服，断裂伸长率高，韧性好
- 结晶度进一步增大，材料变硬变脆，抗冲击韧性下降
- 原因：结晶使分子间相互作用增强，链段运动能力减弱。受冲击时，材料形变能力降低¹

8.5.2 Factor influencing toughness 影响高分子韧性的因素

Defects 缺陷

- 受力时，裂缝、孔隙、缺口、杂质等缺陷附近的局部范围产生应力集中，严重降低拉伸和冲击强度
- 大量的同类小缺陷可同时诱发大量空穴或银纹，吸收冲击能，反而有利于提高冲击强度
(你能举例吗?)

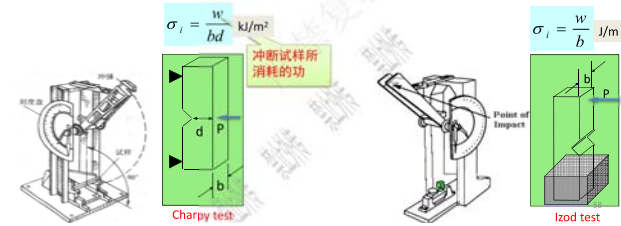
63

8.5.1 Impact strength 冲击强度

表征材料韧性的一种强度指标

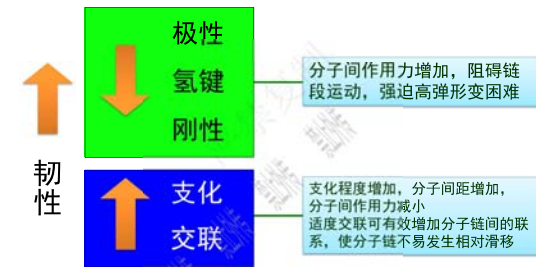
□ 常用冲击试验方法，有

- 简支梁(Charpy)冲击(有/无缺口两种试样): 试样受冲击折断时，单位截面积所吸收的能量
- 悬臂梁(Izod)冲击(有/无缺口两种试样): 单位缺口宽度所吸收的能量
- 落重式冲击试验
- 高速拉伸试验



8.5.2 Factor influencing toughness 影响高分子韧性的因素

Chain structure 链结构



60

8.5.2 Factor influencing toughness 影响高分子韧性的因素

Orientation 取向

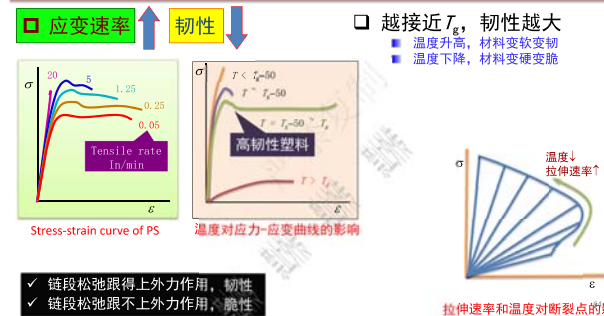
- 垂直于取向方向，冲击强度升高
- 平行于取向方向，冲击强度降低

- 实际材料总是在最薄弱处首先破坏。因此，取向对材料的抗冲击性能是不利的

62

8.5.2 Factor influencing toughness 影响高分子韧性的因素

Deformation rate and Temperature 应变速与温度



- ✓ 链段松弛跟不上外力作用，韧性
- ✓ 链段松弛跟不上外力作用，脆性

拉伸速率和温度对断裂点的影响

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

□ 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
- ✓ ...

65

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

Rubber toughening 橡胶增韧

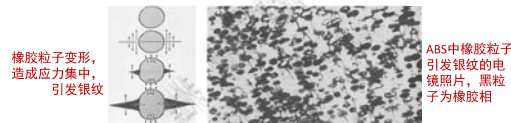
PS/EPDM (85/n) binary blends						
n (wt)	Impact Strength (KJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Tensile Modulus (MPa)	Bending Strength (MPa)	Bending Modulus (MPa)
0	1.29	42.0	5.8	8.50	44.3	455.6
5	1.36	31.0	7.6	6.01	39.6	388.5
10	1.53	26.8	10.9	4.94	34.5	307.2
15	2.14	21.4	9.4	4.75	30.1	250.1
20	2.54	20.5	17.0	3.64	27.9	224.3
25	1.84	20.3	10.6	3.87	25.5	199.8

PS/EPDM/SBS (85/n/10) ternary blends						
n (wt)	Impact Strength (KJ/m ²)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Tensile Modulus (MPa)	Bending Strength (MPa)	Bending Modulus (MPa)
0	2.03	37.1	6.5	8.69	27.5	262.9
5	3.07	31.5	7.5	7.78	35.9	257.3
10	6.23	27.6	6.5	6.84	33.6	249.8
15	11.2	24.8	6.9	6.06	30.6	230.4
20	22.5	21.2	10.6	7.95	25.7	217.5
25	26.3	18.4	38.9	4.44	24.0	206.5

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

Mechanism of rubber toughening 橡胶增韧机理

- 观点一：橡胶粒子本身吸收能量，橡胶横跨于裂纹两端，阻止裂纹扩展
形变过程中橡胶粒子吸收的能量很少，约占总吸收能量的10%，大部分能量是被基体连续相吸收的
- 观点二：形变时橡胶粒子收缩，诱使塑料基体T_g下降
橡胶收缩所引起的T_g下降仅10℃左右，不足以引起脆性塑料在室温下发生屈服
- 观点三：多重银纹机理
 - 根据Griffith理论，断裂能否进行，取决于弹性储能、断裂所产生表面的表面能的相对大小
 - 若只有少数银纹，应力集中使银纹很快发展为裂纹，并迅速扩展，较低的力就使材料破坏
 - 橡胶相应应力集中体的作用，受冲击时诱发大量银纹(微裂纹)，吸收大量能量，从而起增韧作用
 - 大量银纹存在时，应力场相互干扰，使银纹端部应力减小，且银纹端部发展到橡胶粒子时也被终止



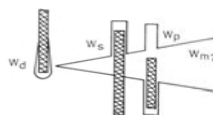
69

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

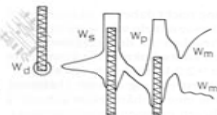
Fiber toughening 纤维增韧

纤维，可提高热固性树脂及脆性高分子基体韧性

- 纤维可承担缺口附近大部分负荷，使应力分散到更大面积上
- 纤维脱黏、拔出，可吸收冲击能，防止微裂纹发展成裂纹



脆性基体中纤维对裂纹尖端的影响
W_d—纤维脱黏能，W_s—纤维滑动能，
W_p—纤维拔出能，W_m—基体断裂能



韧性基体中纤维对裂纹尖端的影响
W_d—纤维脱黏能，W_s—纤维滑动能，
W_p—纤维拔出能，W_m—基体断裂能，
W_m—基体塑性变形能

71

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

Rubber toughening 橡胶增韧

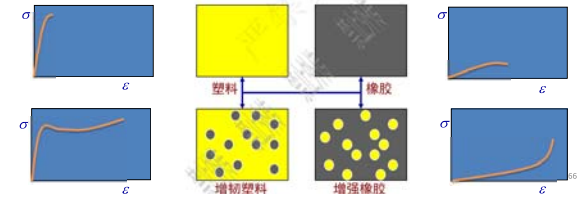
与橡胶类嵌段共聚、接枝共聚，或物理共混，可大幅度改善脆性塑料的韧性

丁二烯与苯乙烯共聚，得HIPS；CPE与PVC共混，得硬PVC韧性体，均使基体抗冲击强度提高几倍至几十倍

□ 达到良好增韧效果的条件

- 橡胶相以分散相存在
- 橡胶相与塑料相有良好的界面粘接性
- 橡胶相T_g << 使用温度

增韧效果取决于分散相大小、界面粘接性，即两者相容性

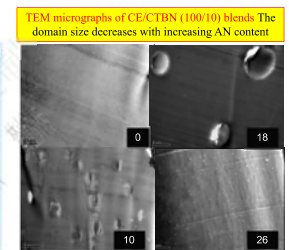
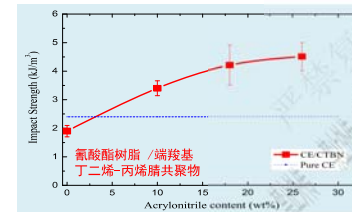


8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

Rubber toughening 橡胶增韧

Impact strength of pure CE and CE/CTBN blends

Toughening effect increases with increasing AN content



68

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

Mechanism of rubber toughening 橡胶增韧机理

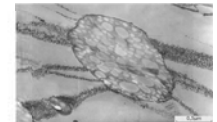
- 观点三：多重银纹机理

□ 剪切屈服机理

- 橡胶分散相在塑料相中建立了静水张应力，使塑料相自由体积增大，T_g降低(?)，产生剪切滑移变形
- 橡胶分散为应力集中体，促使周围基体发生屈服

□ 银纹-剪切带协同机理

- 引发大量银纹(应力发白)、剪切屈服带，吸收变形能
- 剪切带可诱发和终止银纹，两者可产生协同效应



高抗冲PS，橡胶粒子引发PS产生银纹

70

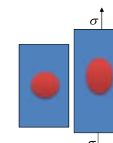
8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

ROF toughening 刚性有机粒子增韧

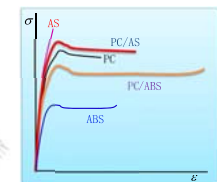
□ ROF具有既增强又增韧的效果

□ ROF增韧的前提

- 基体本身是韧性的
- 界面粘接性强



- 变形时，若两相粘接性强，而基体又不产生银纹，则给ROF颗粒很大的静压力，使颗粒随之变形
- 不论颗粒本身是脆性的还是韧性的，在静压力下表现为韧性
- ROF刚性很大，变形时吸收大量能量，从而提高材料的断裂能



Toughening of PC with AS and ABS

72

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

Toughing by inorganic particles? 无机粒子增韧?

- 在PS等脆性材料中，添加CaCO₃之类的粉状填料，往往使材料韧性下降
填料粒子相当于缺陷，还有应力集中作用，均加速材料的破坏
- 在某些塑料中添加少量经表面处理的微细无机粒子，有增韧作用，如PVC+CaCO₃

刚性粒子增韧的条件是：基体必须具有一定韧性

非晶高分子的力学行为

- 基本概念：屈服、缩颈、冷拉、应变硬化
杨氏模量、拉伸强度、断裂能
银纹、剪切带(区别?) 韧性玻璃态高分子吸收能力的两种主要模式)
脆韧转变

温度的影响(脆-韧转变)

$T \ll T_g$ 脆性断裂、形变小
 $T < T_g$ 出现屈服点，形变稍大
有些高聚物韧性断裂，形变大
 $T > T_g$ 不出现屈服点，形变大

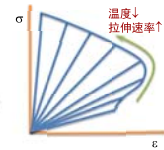
拉伸速率的影响(脆-韧转变)

拉伸速率 $\uparrow$ ，相当于温度 $\downarrow$ ，断裂强度 $\uparrow$ ，断裂伸长率 $\downarrow$

受迫高弹(韧性)形变， $\sigma_e > \sigma_g$

在大应力作用下，有些玻璃态($T_g < T < T_g$)高分子能产生大形变(高弹形变)

产生原因：应力使链段运动松弛时间 $\downarrow$ ，促进链段在作用力方向上的运动



拉伸强度

化学键破坏
分子间滑脱(解缠结)
次价力破坏(范德华力、氢键解离)

分子结构的影响

增加分子链间作用力、引入极性基团和形成氢键的基团、引入刚性链结构，拉伸强度 $\uparrow$

结晶、取向和交联

结晶，分子间排列紧密，分子间作用力 $\uparrow$ ，拉伸强度 $\uparrow$

取向，分子链协同作用 $\uparrow$ ，取向方向拉伸强度 $\uparrow$ ；横向方向拉伸强度 $\downarrow$ (范德华破坏)

适度交联，分子间作用力 $\uparrow$ ，拉伸强度 $\uparrow$ ；过度交联，变脆

共聚和共混 加和律，正偏差、负偏差

增塑 分子间作用 $\downarrow$ ，拉伸强度 $\downarrow$

填料 惰性填料(CaCO₃等)：降低成本，拉伸强度 $\downarrow$

活性填料：拉伸强度 $\uparrow$

拉伸温度 温度 $\uparrow$ ，拉伸强度 $\downarrow$

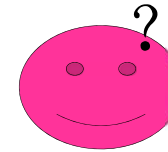
拉伸速度 速度 $\uparrow$ ，屈服强度、拉伸强度 $\uparrow$

Define the following terms

- Tensile strength
- Impact strength
- Craze
- Craze yielding
- Shear yielding
- Cold draw

8.5.3 Toughening of polymers 高分子的增韧

Toughing by Nano-filler 纳米粒子增韧



Project	Unit	PVC-U	Nano-PVC
Tensile strength	MPa	43.3	44.6
Young's modulus	GPa	4.95	5.36
Izod impact strength	J/m	73.5	111.4

结晶高分子的力学行为

低于T_g到T_m，出现一个或几个细颈(缩颈)，逐渐发展至整个试样，拉伸过程中应力基本不变(冷拉)

依次经历弹性变形、屈服、发展大形变以及应变硬化等阶段(分子运动单元?)

冷拉可能包含有结晶的破坏、取向和再结晶等过程

球晶尺寸大、结晶度高，强度高、延伸率低，韧性差

韧性

分子间的作用力增加，阻碍链段运动，强迫高弹形变困难，韧性差

变化：韧性提高

结晶性：高弹态下，结晶使冲击强度 $\uparrow$ ；结晶度 $\uparrow$ 、球晶尺寸 $\uparrow$ ，冲击强度 $\downarrow$
玻璃态下，结晶使冲击强度 $\downarrow$

加载速度：若链段松弛时间与加载速率相适应，材料断裂前发生屈服，韧性提高

填 料：纤维状填料，冲击强度 $\uparrow$

粉状填料，一般使冲击强度 $\downarrow$

温 度：热塑性塑料，在 T_g附近，温度 $\uparrow$ ，冲击强度 $\uparrow$

热固性塑料，温度影响不明显

增塑剂：冲击强度 $\uparrow$ ，但拉伸强度 $\downarrow$

高分子的增韧

- 分散的橡胶相起应力集中作用，诱发大量的银纹(微裂纹)，吸收大量能量
- 应力场相互干扰，降低银纹端部的应力集中