

高分子材料的结构和力学特性与材料力学试验机设计

郑州大学材料科学与工程学院 王经武 官 瑾

[摘要] 简要论述了高分子材料的化学结构、高分子的聚集态结构、高分子的分子运动、高分子材料的力学状态及高分子材料力学性能的特点,提出了材料力学试验机设计的一些想法。

[关键词] 高分子材料、结构、力学性能、试验机、设计

合成有机高分子材料及其为基体的高分子复合材料,虽然生产和应用的历史比较短,但已在工业、农业、交通运输、国防建设、人们的物质和文化生活等领域广泛应用,已成为国民经济和高新技术的重要支柱,并以比较高的速度发展。之所以如此,就在于这一类材料具有独特的结构、分子运动、力学状态和性能。

一. 高分子材料的结构和力学特性

1. 高分子材料结构的特点

从化学结构来看,高分子材料有与金属、无机非金属材料相同的,即也是通过化学键将原子或离子连接在一起构成分子的,但与金属、无机非金属材料有突出的差别:其一,高分子的分子量相当大,一般呈长、径比极其悬殊的长链状,有的还带有支链,还有一些高分子呈星形、梯形、螺构形、树形等;其二,一般的合成高分子,也有一些天然高分子,分子量是不均一的,其大小呈一定类型、一定宽度的分布;其三,化学结构复杂、多变。如聚氯乙烯(PVC),高分子链不一定全是氯乙烯单体单元链接构成的,中间可能有“杂结构”;将氯乙烯单体单元带氯原子的一端叫“头”,另一端叫“尾”,链接成高分子链时不一定全是头一尾、头一尾链接,还可能有头一头、尾一尾链接。正是由于化学结构的特殊性,也带来分子聚集态结构的一些特殊性。

从高分子的聚集态结构来看,高分子材料有与金属、无机非金属材料相同的,如都有结晶态、非结晶态等,但还有非常显著的特殊性:其一,一些高分子材料制品呈取向态聚集态结构,赋予了能满足使用要求的性能,如纤维、打包带、捆扎用的撕裂膜以及塑料薄膜、塑料瓶、塑料桶等。一般的非取向态高分子材料在合适条件下拉伸时,也可以由非取向态聚集态结构转变为取向态聚集态结构。取向单元可以是高分子和/或链段和/或微晶的某一晶轴或某一晶面;其二,结晶聚合物一般都是晶区、非晶区两相共存,不会是100%的高分子都排入晶格,有“结晶度”这一概念。结晶结构的完整程度比小分子晶体的差,结晶结构完整程度分散性大,结晶形态多样,其中伸直链晶体、串晶、柱晶、纤维晶、捆束晶等都是小分子晶体不具有的。小分子晶体晶格结点上排布的是分子或离子或原子,高分子晶体除极个别的

外，晶格结点上排布的不是一个个高分子，而是某种周期性重复的结构单元，晶胞结构具有显著的各向异性，只有 6 种晶系。晶体之间有分子链相互连接；其三，非结晶聚合物中高分子排列的局部有序程度比非结晶小分子物质的大一些。

正是由于结构上的这些特点，决定了高分子分子运动的一些特殊性。

2. 高分子分子运动的特点

高分子的运动单元具有多重性：微晶、高分子、链段、曲柄、链节、支链、侧基、键长、键角等。

在外力的作用下，通过高分子一些运动单元的转动、移动（重排运动）等热运动，所发生的形变一般不主要是键长、键角或/和分子之间距离的变化贡献的，而是高分子构象状态（空间形态）变化贡献的。

高分子的分子运动具有比较强的时间依赖性。在同一温度下，大小不同的运动单元完成某种形式的运动所需要的时间，即松弛时间不同，可以说松弛时间是一个连续分布，因此，外力场作用速度不同，或作用时间不同，发生运动的运动单元类型可能不同，形变的性质、形变量的大小就可能不同。

高分子的分子运动具有比较强的温度依赖性。总体讲，随着温度升高，松弛时间缩短。但大小不同的运动单元松弛时间与温度的关系不同。

高分子的分子运动具有时-温等效性，即某种运动单元的某种形式的运动，可以在较高的温度下较短的时间内观察到，也可以在较低的温度下较长的时间内观察到，升高温度与延长时间对于高分子的分子运动是等效的。

3. 高分子材料力学状态的特点

高分子材料有与金属、无机非金属材料相同的力学状态，如结晶的高分子材料可能呈现结晶态、粘流态，非结晶的高分子材料可能呈现玻璃态、粘流态，但高分子材料可能呈现金属、无机非金属材料不可能呈现的一种特殊的力学状态——高弹态。

高分子材料的转变也比较复杂，除了有与金属、无机非金属材料基本相同的一些转变外，还有玻璃态到高弹态、结晶态到高弹态、高弹态到粘流态的转变。

4. 高分子材料力学性能的特点

呈现结晶态、玻璃态的高分子材料，在一定温度下受到拉伸力作用时，在比例极限点之前产生普弹形变，和金属、无机非金属材料一样属于能弹性。过了比例极限点，分子运动机理就发生了变化，形变性质也发生了变化。继续拉伸，也会产生屈服等大的塑性形变，但高分子材料的塑性形变是表观的，当加热到接近玻璃化转变温度或熔点温度时，大形变会逐渐消失，所以，这种表观的塑性形变称为强迫高弹形变。能够发生强迫高弹形变的性能称为强迫高弹性。从结构上看，由非取向的聚集态结构转变为取向的聚集态结构，结晶的高分子材料还会发生结晶的熔融再结晶。高分子的构象发生了很大的变化，体系的熵减小，回弹力主要是熵变贡献的，所以，强迫高弹性的实质是熵弹性。

室温下呈现高弹态的高分子材料，就是通常使用的橡胶以及热塑性弹性体，其特征性的力学性能就是高分子材料独具的高弹性，实质是熵弹性。与能弹性相比最明显的特点：其一，弹性模量随温度的升高不是减小而是提高；其二，拉伸时放热。

呈现结晶态或玻璃态或高弹态的高分子材料的屈服，有的有明显的屈服点，即在应力—应变曲线上出现应变增加应力稍有降低或基本不变；有的无明显的屈服点，即应力—应变曲线出现拐折，拐折前应力增加的快应变增加的慢，拐折后应力增加的慢应变增加的快。

呈现粘流态的高分子材料，在一般的流动条件下不服从牛顿流动定律，而是假塑性流体的流变行为，随着剪切速率的增大表观粘度减小，在总的流动形变中往往伴随有一定量的高弹形变。

高分子材料的力学性能也具有时—温等效性。即高分子材料的一种力学松弛行为（力学性能随时间的变化）可以在较高的温度下较短的时间内观察到，也可以在较低的温度下较长的时间内观察到，升高温度与延长观测时间是等效的。

二. 材料力学试验机设计

关于材料力学试验机的设计，笔者懂得甚少，仅结合使用中的感想提出一些粗浅想法。

用于材料力学性能测试的试验机，设计时既要依据国家及国际的有关标准，又要尽可能考虑科研工作中一些非标准的测试。例如，有的材料有屈服现象但无明显的屈服点，也应能准确的给出屈服应力、屈服应变。又如，现在用的是工程应力、工程应变，给出的是工程应力—应变曲线，对于应变量小的还可以，有关标准也是这样规定的，但对于相当大应变的，用工程应力、工程应变与实际的偏差就太大了，应该用真应力、真应变以及真应力—真应变曲线。我们在教学时也是这样给学生讲的。如果对于易产生大形变的材料测试时能给出真应力、真应变以及真应力—真应变曲线就太好了。不过，做起来有相当大的难度。

用于高分子材料力学性能测试的试验机，设计时要尽可能考虑高分子材料结构、分子运动、力学性能的特殊性，增加一些功能。例如，试验机的框架要高一些。因为我们现在用的试验机，已经达到最大行程了有的试样还没拉断。又如，拉伸弹性模量测得准大形变也能测得准的功能；测定比例极限应力、比例极限应变的功能等。

学校用的力学性能测试的试验机，设计时要尽可能考虑操作简便、软硬件保护功能好。因为学校用的力学性能测试的试验机既要服务于科研，又要服务于教学，多人操作，尤其是常会有新手上机，曾出现过传感器被顶坏、把软件捣瘫痪等事故。