

高分子物的弹回、回缩及抗冲击性能

徐 僖

(成都工学院化工系)

具有弹性的物体在承受冲击时具有将冲击物弹回的性能。冲击摆或冲击球在与试样进行冲击后所贮能量和冲击前能量的比值可用为衡量试样弹回能力的标尺:比值愈大,试样的弹回性亦愈大。回弹能力的大小不仅与物体的本质有关,而且能于随温度和时间而变化而改变。在缓慢形变时具有良好弹性的物体,并不一定具有较好的弹回性,例如天然橡胶球在击地时可以回跳接近于原来高度,而异丁橡胶球几乎不能离开地面,但在高温下(100℃)异丁橡胶所具弹回性能则接近于天然橡胶。

图1所示为某些橡胶物质的弹回性对温度的依赖情况。根据图示:在高温下橡胶的弹回性较大,随温度的降低,弹回性将逐渐减小至击摆所贮能量几乎皆被吸收为止,此后若继续降低温度则弹回性又将上升,因而在弹回性-温度曲线上一物体有其弹回性最小,吸收击摆能量最大的最低弹回性温度。此一最低弹回性温度据称^[2]与二级转变点有关,除异丁橡胶(因推迟时间范围较宽弹回能力有反常现象)外,一般弹性体的二级转变约在最低弹回性温度以下15—20℃时发生(表1)。

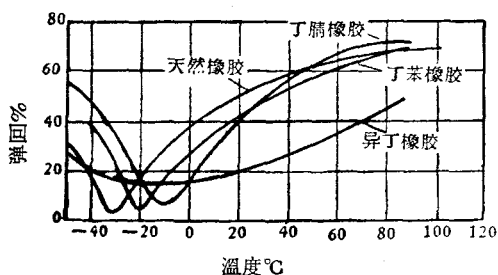


图1 某些橡胶的弹回性-温度曲线^[11]

表1 最低弹回温度与二级转变点^[2]

橡胶(硫化)	最低弹回温度℃	二级转变点℃
天然橡胶	-35	-55
丁苯橡胶	-25	-45
氯丁橡胶	-19	-35
异丁橡胶	-10	-50
丁腈橡胶	5	-10

上述弹回现象可从物体在外力作用下所发生的形变解释之。无定形线型高分子物在承受恒定应力(σ_0)所产生的形变(γ)系由由于内能的增加所产生的普弹形变,熵或分子构型数目的减少所导致的高弹形变以及分子的位移所发生塑性形变三部分所组成^[3-7]:

$$\gamma = \sigma_0 J_0 + \sigma_0 J (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma_0 t / \eta \quad (1)$$

式中 J_0 ——普弹柔量, $10^{-12} - 10^{-10}$ 厘米²/达因

J ——高弹柔量,在形变趋向平衡时约为 $10^{-8} - 10^{-6}$ 厘米²/达因

t ——应力作用时间,秒

η ——粘度,泊

τ ——推迟时间,秒,为在高弹形变过程中推迟的应变达到平衡应变(γ_0)的 $(1 - e^{-1})$ 时所需时间。

在较高温度时物体的普弹形变可以略而不计,若无塑性形变发生,则在外力作用所发生的形变将主要为高弹形变。在高弹形变过程中的推迟时间系按 $\tau = B e^{E_2/RT}$ (式中 B 为常数, E_2 为高弹活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度)的指数规则随温度的变化而增减^[8],温度愈低,推

迟時間愈长而且对外力作用時間的依賴性亦愈大。因此，随温度的降低物体在解除外力后的弹回能力将因回复原状所需時間較长，不能及时将所获取的能量輸还击摆而減低。当推迟時間与外力作用時間相等时，物体的弹回性将显示最小值而吸貯的能量为最大。

在低温下，物体在承受外力作用时仅能显现普弹形变。普弹形变既不依賴于時間，因而物体的弹回性由于能及时将形变能量輸还击摆而升高。

物体的弹回性与分子鏈間的次价力有密切关系：次价力愈強，在高弹形变过程中的推迟時間因为活化能 (E_2) 的增高亦将增长。由于弹回性降至最小值时，所有物体在形变过程中应具有相同的推迟時間，因而分子鏈間次价力較大高分子物的最低弹回温度較次价力小者为高。增塑剂的掺入能于降低分子鏈間的次价力，因此存有增塑剂的高分子物其弹回性-温度曲綫将移向較低温度位置。

研究高分子物的弹回性或在急速形变时貯存能和返回能量間的关系，在以高分子物作为材料的实际应用方面意义頗为重大。弹性为橡胶物質最为宝贵的工业性質，弹回性能不高的橡胶制品虽有能于中和振动的作用，但在重复形变过程中，能量的不断吸貯将在物理-机械性能方面发生由于热的积累所导致的不良影响。

弹性物体的回縮速縮速率与弹回性有密切关系；弹回性能愈高者，于解除外力后的回縮速率亦愈快。与上述情况同，回縮速率决定于物体的本質而且能于随温度和时间变化而改变。

由于在高弹形变过程中的推迟時間系随温度的降低按指数規則而增加，而推迟時間又为分子活动能力大小的标志：分子重排以适应平衡条件的能力愈小，推迟時間愈长，因而回縮速率，如图 2 所示，将随温度的下降而減小。此外，分子間次价力較大物質的高弹活化性較高，当温度下降时，因为推迟時間迅速的增长，回縮速率的降低，較次价力小者更快。

A. J. 韦尔德索特 (Wildshut)^[9,10]曾对弹性橡胶类似物質在外力作用下的形变进行研究，并根据橡胶物質在室温下推迟時間极短而且基本上无松弛現象出現的情况求得：

$$v = (\alpha - 1) \sqrt{\frac{M}{d}} \tag{2}$$

$$t = l_0 \sqrt{\frac{d}{M}} \tag{3}$$

式中 v ——試样未被固定的一端于解除张力后的回縮速率

t ——回縮時間

$M = dF/d\alpha$ ——平均模量(設应力与应变間的关系服从于 Hook 定律)

α ——延伸率 l/l_0

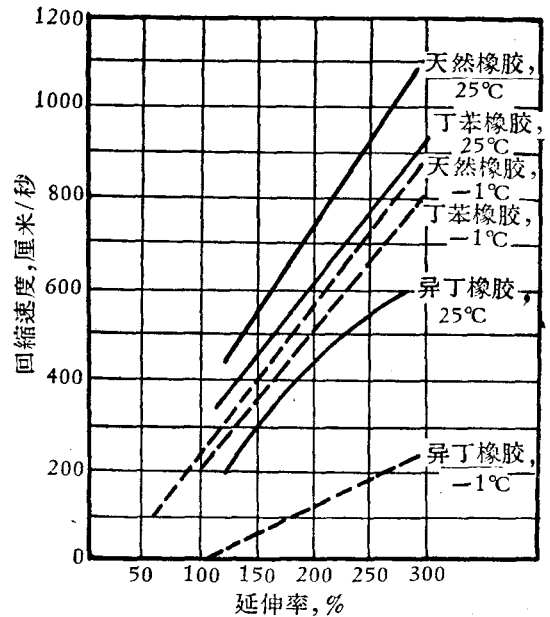


图 2 回縮速率对温度和延伸率的依賴性^[11]

l_0 ——試样原长

l ——經延伸后試样长度

F ——施于試样单位截面积的张力。

当試样回縮接近于原长时,由于应力的松弛,回縮速率将如图 3 所示极为緩慢。若忽視形变与時間的关系,此一現象将被誤認爲永久形变。于存有应力松弛阶段的回縮速率(S)可按 A. J. Wildschut^[9] 所提出的經驗式进行計算:

$$S = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\log t_1 - \log t_2} \quad (4)$$

式中 α ——延伸率, t ——時間。

彈性物体于解除外力后,繼急速形变后的逐漸形变現象称为弹性后效。曾經長時間延伸

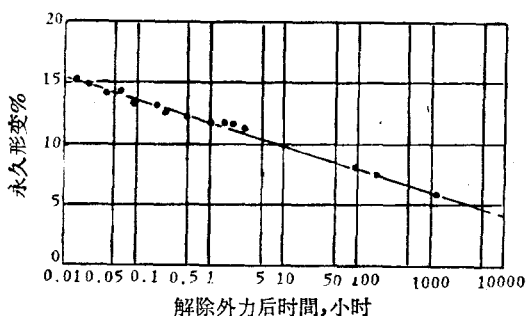


图 3 經延伸340%历时265小时天然橡胶的回弹速率^[10]

的橡胶物質由于存有較高的高于实际形变值的分子排列,因此于解除外力后所表現的弹性后效将更为显著。在弹性后效阶段物体的回縮速率亦能随温度的升高而迅速增加,此項籍提升温度使物体于弹性后效阶段回縮速率驟增的作用称为热弹或热回復效应。

應該注意,由于在延伸时試样内分子的排列仅相当于比实际形变为小的平衡結構,而在回縮时試样内却保存有高于实际形变值的分子排列,因此,在一般情况下橡胶物質的

延伸与回縮过程并不相同。但若形变較慢,試样分子能于形变時間內完全进行重排,則滯后現象遂不存在,而延伸与回縮过程間将无差別。同理,若形变极快,因为試样分子在形变時間內不及进行任何的重排,滯后現象亦不存在,而延伸与回縮的应力-应变关系将由于試样的高弹性能不及显现亦无差別。

图 4 所示为橡胶类似物經压缩后的回复情况。与經延伸后現象同,于解除压力后試样复元的速率亦有先快后慢的弹性后效以及因为温度的升高而产生的热弹效应出现。一般具有弹性高分子物在解除张力或压力后的回縮或复元在不同程度上均有如图 4 所示过程。

除上述回縮性外,与弹回性有关的另一重要机械性能为抗冲击性。

冲击强度为衡定物体脆折性的标尺,具有一定程度粘-弹性能的物体方能承受突然冲击而无脆裂現象的产生。含有少量交鍵的体型結構高分子物在接受冲击时由于在交联分子内各个鏈段尚能随物体的形变作相应的位移,使所受应力能在較大范围内进行分散,因而脆折性不大。由綫型揉曲分子所构成的高分子物因为能于通过弹性或塑性流动消失冲击能量,其脆折性亦小。

除物体本質外,使用(或測定)条件如温度、湿度、試样形样以及应力作用時間和分布情况等亦能影响高分子物冲击强度的大小。由于高分子物的粘度($\eta = Ae^{E_3/RT}$, E_3 为塑性流动活化能)^[8] 以及在形变过程中的推迟時間(τ)均系随温度的下降按指数規則而增加,根据

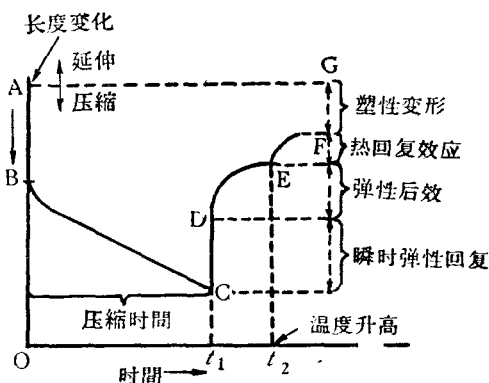


图 4 逐步弹性回復图^[11]

$$\gamma = \sigma_0 J_0 + \sigma_0 J (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma_0 t}{\eta}$$

因此物体在外力作用下的高弹及塑性形变的可能性将随温度的降低和载荷时间(t)的缩短而减小。高分子物的普弹形变极小,在此情况下若施于物体的载荷速度大于形变速率(D):

$$D = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\tau} \sigma_0 J e^{-t/\tau} + \frac{\sigma_0}{\eta}$$
 (5)

则物体必然将因不及形变而脆裂。

具有次价力较高高分子物的高弹形变活化能较高,在形变过程中的推迟时间较长,因而形

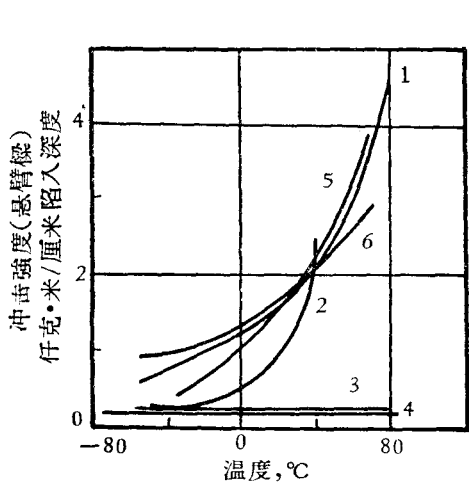


图 5 温度对冲击强度的影响^[12]

1.耐纶, 2.聚乙烯醇缩丁醛, 3.聚甲基丙烯酸甲酯, 4.聚苯乙烯, 5.乙基纤维, 6.硝酸纤维。

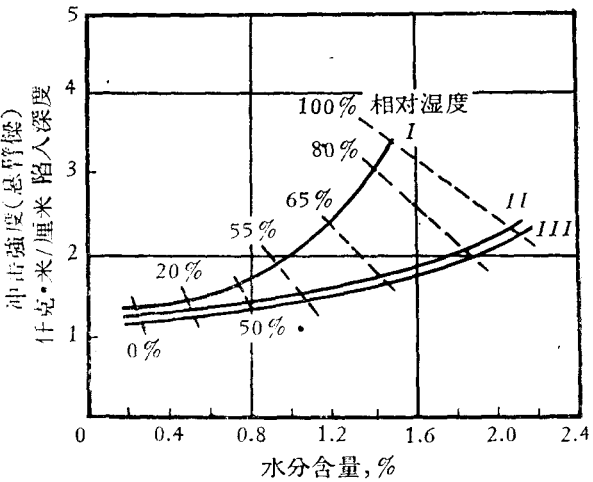


图 6 湿度对醋酸纤维冲击强度的影响^[12]

I. 37.5%增塑剂 II. 33.3%增塑剂, III. 29.6%增塑剂。

变速率则较低,脆折性较大。增塑剂具有降低高分子链间次价力的作用,故存有增塑剂高分子物的冲击强度应较高。含有 OH,COOH 或 NH 等亲水基团的高分子物如纤维素及其衍生物,蛋白衍生物及聚酰胺等较含氧、氮量少,含碳,氢或卤素原子多的憎水高分子物易于吸水。水的增塑作用颇大,因而含有亲水基团高分子物的冲击强度能于随空气湿度的改变而变化。图 5 所示为温度对某些塑料制品冲击强度的影响,图 6 为醋酸纤维冲击强度对空气湿度的依赖情况。

物体于承受冲击时,如图 7 所示,应力并不集中于被击试样的截面,在围绕被击位置的一定体积范围内均有应力的分布。因此,一般以试样破裂时单位截面积所耗功量表示冲击强度并不恰当而应以单位体积计算之。填料具有使震动波转化为热能的阻尼效应;填料

表 2 苯酚-甲醛塑料的阻尼容量与冲击强度^[11]

填 料	阻尼能量%	冲击强度(悬臂梁)仟克·米/厘米陷入深度
无	8.9	0.13
木 粉	31.1	0.15
纤 维	33.2	1.2
布 条	36.6	3.5

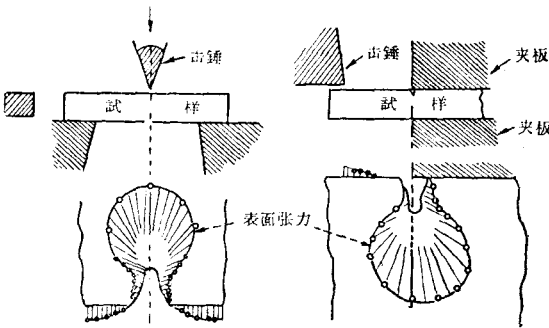


图 7 含有切口试样被冲击时的应力分布^[13]
(a) 单梁冲击 (b) 悬臂梁冲击

愈为粗糙, 阻尼愈大。因而若以不同类型的填料与同一高分子物分别配合, 则可获得具有不同冲击强度的制品, 表 2 所列为含有不同粗糙程度填料苯酚-甲醛塑料的阻尼能量和冲击强度。

参 考 文 献

- [1] L. Mullins, Trans. Inst. Rubber Ind., **22**, 235, 1947.
- [2] L. R. G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, Oxford 1949.
中譯本: 向知人譯, 橡胶弹性物理学, 輕工业出版社 1957, 206—207 頁。
- [3] L. R. G. Treloar, Rheol. Elastomers, London, Pergamon Press, 1958, 1—16.
- [4] 藤田博, 岸本昭, 高分子 **6**, No. 67, 16—19, 1957(日文)。
- [5] J. Japan Soc. Test. Mater., **6**, No. 43, 209—213, 1957(日文)。
- [6] J. Japan Soc. Test. Mater., **6**, No. 43, 214—219, 1957(日文)。
- [7] Katsuhiko Ito, J. Polymer Sci., **27**, No. 115, 419—431, 1958.
- [8] F. M. Jaeger, Second Report on Viscosity and Plasticity, Amsterdam 1938, p. 29.
- [9] A. J. Wildschut, Technological and Physical Investigations on Natural and Synthetic Rubbers, Amsterdam 1946, p. 124.
- [10] B. B. S. T. Boonstra, Proc. Second Rubber Tech. Conf. London, 1948, Preprint 5.
- [11] R. Houwink, Elastomers and Plastomers, London 1950, Vol. I p. 261—267.
- [12] T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers, New York 1948, p. 521, 523.
- [13] D. R. Morey, Ind. Eng. Chem., **37**, 255, 1945.