

# 2011年，材料学院研究生复试笔试 复材专业问答题

试结合你所学的专业简述某种材料的生产工艺流程  
(可用方框图表示)

试简述金属材料，无机非金属材料，高分子材料的  
化学组成、结构特点、性能特点、以及它们密度的  
相对大小。

3、如何提高高分子材料的耐热性、强度以及韧性。

4、聚合物的结晶程度对其各项性能有何影响？

5、现代材料测试技术，简述一种现代材料测试  
技术，并举例说明它在材料科学研究中的应用

2、

影响断裂强度的因素

(1) 分子量的影响

分子量是对高分子材料力学性能(包括强度、弹性、韧性)起决定性作用的结构参数。低分子有机化合物一般没有力学强度(多为液体)，高分子材料要获得强度，必须具有一定聚合度，使分子间作用力足够大才行。不同聚合物，要求的最小聚合度不同。如分子间有氢键作用的聚酰胺类约为40个链节；聚苯乙烯约80个链节。超过最小聚合度，随分子量增大，材料强度逐步增大。但当分子量相当大，致使分子间作用力的总和超过了化学键能时，材料强度主要取决于化学键能的大小，这时材料强度不再依赖分子量而变化(图4-36)。另外，分子量分布对材料强度的影响不大。

图4-36 聚苯乙烯和聚碳酸酯的拉伸强度与分子量的关系

## (2) 结晶的影响

结晶对高分子材料力学性能的影响也十分显著，主要影响因素有结晶度、晶粒尺寸和晶体结构。一般影响规律是：随着结晶度上升，材料的屈服强度、断裂强度、硬度、弹性模量均提高，但断裂伸长率和韧性下降。这是由于结晶使分子链排列紧密有序，孔隙率低，分子间作用增强所致。表 4-4 给出聚乙烯的断裂性能与结晶度的关系。

表 4-4 聚乙烯的断裂性能与结晶度的关系

结晶度 / %	65	75	85	95
断裂强度 /	14.4	18	25	40
断裂伸长率 / %	500	300	100	20

晶粒尺寸和晶体结构对材料强度的影响更大。均匀小球晶能使材料的强度、伸长率、模量和韧性得到提高，而大球晶将使断裂伸长和韧性下降。大量的均匀小球晶分布在材料内，起到类似交联点作用，使材料应力-应变曲线由软而弱型转为软而韧型，甚至转为有屈服的硬而韧型（图 4-37）。因此改变结晶历史，如采用淬火，或添加成核剂，如在聚丙烯中添加草酸酐作为晶种，都有利于均匀小球晶生成，从而提高材料强度和韧性。表 4-5 给出聚丙烯的拉伸性能受球晶尺寸的影响。晶体形态对聚合物拉伸强度的影响规律是，同一聚合物，伸直链晶体的拉伸强度最大，串晶次之，球晶最小。

图 4-37 聚丙烯应力-应变曲线与球晶尺寸的关系

表 4-5 聚丙烯拉伸性能与球晶尺寸的关系

球晶尺寸 /	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
10	30.0	500
100	22.5	25
200	12.5	25

## (3) 交联的影响

交联一方面可以提高材料的抗蠕变能力，另一方面也能提高断裂强度。一般认为，对于玻璃态聚合物，交联对脆性强度的影响不大；但对高弹态材料的强度影响很大。

随交联程度提高，橡胶材料的拉伸模量和强度都大大提高，达到极值强度后，又趋于下降；断裂伸长率则连续下降（图 4-38）。热固性树脂，由于分子量很低，如果不进行交联，几乎没有强度（液态）。固化以后，分子间形成密集的化学交联，使断裂强度大幅度提高。

图 4-38 橡胶的拉伸强度与交联剂用量的关系

#### （4）取向的影响

加工过程中分子链沿一定方向取向，使材料力学性能产生各向异性，在取向方向得到增强。对于脆性材料，取向使材料在平行于取向方向的强度、模量和伸长率提高，甚至出现脆-韧转变，而在垂直于取向方向的强度和伸长率降低。对于延性、易结晶材料，在平行于取向方向的强度、模量提高，在垂直于取向方向的强度下降，伸长率增大。

#### （5）温度与形变速率的影响

具体影响效果见图 4-30、4-31。由图可见，温度对断裂强度影响较小，而对屈服强度影响较大，温度升高，材料屈服强度明显降低。按照时-温等效原则，形变速率对材料屈服强度的影响也较明显。拉伸速率提高，屈服强度上升。当屈服强度大到超过断裂强度时，材料受力后，尚未屈服已先行断裂，呈现脆性断裂特征。因此评价高分子材料的脆、韧性质是有条件的，一个原本在高温下、低拉伸速率时的韧性材料，处于低温或用高速率拉伸时，会呈现脆性破坏。所以就材料增韧改性而言，提高材料的低温韧性是十分重要的。

#### （1）高分子材料的增强改性

由于高分子材料的实际力学强度、模量比金属、陶瓷低得多，应用受到限制，因而高分子材料的增强改性十分重要。改性的基本思想是用填充、混合、复合等方法，将增强材料加入到聚合物基体中，提高材料的力学强度或其它性能。常用的增强材料有粉状填料（零维材料），纤维（一维材料），片状填料（二维材料）等。除增强材料本身应具有较高力学强度外，增强材料的均匀分散、取向以及增强材料与聚合物基体的良好界面亲和也是提高增强改性效果的重要措施。

##### 1、粉状填料增强

粉状填料的增强效果主要取决于填料的种类、尺寸、用量、表面性

质以及填料在分子基材中的分散状况。按性能分粉状填料可分为活性填料和惰性填料两类；按尺寸分有微米级填料、纳米级填料等。由于在分子材料中加入填料等于加入杂质和缺陷，有引发裂纹和加速破坏的副作用，因此对填料表面进行恰当处理，加强它与分子基体的亲合性，同时防止填料结团，促进填料均匀分散，始终是粉状填料增强改性中人们关心的焦点。这些除与填料本身性质有关外，改性工艺、条件、设备等也都起重要作用。

炭黑是典型活性填料，尺寸在亚微米级，炭黑增强橡胶是最突出的粉状填料增强聚合物材料的例子，增强效果十分显著。表 4-6 列出几种橡胶用炭黑或白炭黑（二氧化硅）增强改性的效果。可以看出，尤其对非结晶性的丁苯橡胶和丁腈橡胶，经炭黑增强后拉伸强度提高 10 倍之多，否则这些橡胶没有多大实用价值。

活性填料的增强效果主要来自其表面活性。炭黑粒子表面带有好几种活性基团（羧基、酚基、醌基等），这些活性基团与橡胶大分子链接触，会发生物理的或化学的吸附。吸附有多条大分子链的炭黑粒子具有均匀分布应力的作用，当其中某一条大分子链受到应力时，可通过炭黑粒子将应力传递到其他分子链上，使应力分散。而且即便发生某一处网链断裂，由于炭黑粒子的“类交联”作用，其他分子链仍能承受应力，不致迅速危及整体，降低发生断裂的可能性而起增强作用。

表 4-6 几种橡胶采用炭黑增强的效果对比

橡胶		拉伸强度 / MPa		增强倍数
		纯胶	含炭黑橡胶	
非结晶型	硅橡胶	0.34	13.7	40
	丁苯橡胶	1.96	19.0	10
	丁腈橡胶	1.96	19.6	10
结晶型	天然橡胶	19.0	31.4	1.6
	氯丁橡胶	14.7	25.0	1.7
	丁基橡胶	17.6	18.6	1.1

## 1 白炭黑补强

碳酸钙、滑石粉、陶土以及各种金属或金属氧化物粉末属于惰性填料。对于惰性填料，需要经过化学改性赋予粒子表面一定的活性，才具有增强作用。例如用表面活性物质如脂肪酸、树脂酸处理，或用钛酸酯、硅烷等偶联剂处理，或在填料粒子表面化学接枝大分子等都有很好的效果。惰性填料除增强作用外，还能赋予高分子材料其他特殊性能和功能，如导电性、润滑性、高刚性等，提高材料的性能/价比。

## 2、纤维增强

纤维增强塑料是利用纤维的高强度、高模量、尺寸稳定性和树脂的低密度、强韧性设计制备的一种复合材料。两者取长补短，复合的同时既克服了纤维的脆性，也提高了树脂基体的强度、刚性、耐蠕变和耐热性。

常用的纤维材料有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、天然纤维等。基体材料有热固性树脂，如环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂；也有热塑性树脂，如聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。用玻璃纤维或其他织物与环氧树脂、不饱和聚酯等复合制备的玻璃钢材料是一种力学性能很好的高强轻质材料，其比强度、比模量不仅超过钢材，也超过其他许多材料，成为航空航天技术中的重要材料。表 4-7 给出用玻璃纤维增强热塑性塑料的性能数据，可以看到，增强后复合材料的性能均超过纯塑料性能，特别拉伸强度、弹性模量得到大幅度提高。

纤维增强塑料的机理是依靠两者复合作用。纤维具有高强度可以承受高应力，树脂基体容易发生粘弹变形和塑性流动，它们与纤维粘结在一起可以传递应力。图 4-39 给出这种复合作用示意图。材料受力时，首先由纤维承受应力，个别纤维即使发生断裂，由于树脂的粘结作用和塑性流动，断纤维被拉开的趋势得到抑制，断纤维仍能承受应力。树脂与纤维的粘结还具有抑制裂纹传播的效用。材料受力引发裂纹时，软基体依靠切变作用能使裂纹不沿垂直应力的方向发展，而发生偏斜，使断裂功有很大一部分消耗于反抗基体对纤维的粘着力，阻止裂纹传播。由此可见，纤维增强塑料时，纤维与树脂基体界面粘合性的好坏是复合的关键。对于与树脂亲合性较差的纤维，如玻璃纤维，使用前应采用化学或物理方法对表面改性，提高其与基体的粘合力。基于上述机理也可得知，在基体中，即使纤维都已断裂，或者直接在基体中加入经过表面处理的短纤维，只要纤维具有一定的长径比，使复合作用有效，仍可以达到增强效果。实际上短纤维增强塑料、橡胶的技术都有很好的发展，部分已应用于生产实践。按复合作用原理，短纤维的临界长度  $L_c$  可按下列式计算：

### 三、高分子材料的抗冲击强度和增韧改性

高分子材料抗冲击强度是指标准试样受高速冲击作用断裂时，单位断面面积（或单位缺口长度）所消耗的能量。它描述了高分子材料在高速冲击作用下抵抗冲击破坏的能力和材料的抗冲击韧性，有重要工艺意义。但它不是材料基本常数，其量值与实验方法和实验条件有关。它也不是标准的材料强度性能指标。

#### （1）抗冲击强度实验

测定材料抗冲击强度的实验方法有：（1）高速拉伸试验；（2）落锤式冲击试验；（3）摆锤式冲击试验。经常使用的是摆锤式冲击试验，根据试样夹持方式的不同，又分为悬臂梁式冲击试验机（Izod）和简支梁式冲击试验机（Charpy，图4-40）。

采用简支梁式冲击试验时，将试样放于支架上（有缺口时，缺口背向冲锤），释放事先架起的冲锤，让其自由下落，打断试样，利用冲锤回升的高度，求出冲断试样所消耗的功  $A$ ，按下式计算抗冲击强度：

$$(4-68)$$

式中分别为试样冲击断面的宽和厚，抗冲击强度单位为。若实验求算的是单位缺口长度所消耗的能量，单位为。

图4-40 简支梁式冲击试验机（Charpy）示意图

由公式（4-59）得知，材料拉伸应力-应变曲线下的面积相当于试样拉伸断裂所消耗的能量，也表征材料韧性的大小。它与抗冲击强度不同，但两者密切相关。很显然，断裂强度高和断裂伸长率大的材料韧性也好，抗冲击强度大。不同在于，两种实验的应变速率不同，拉伸速率慢而冲击速率极快；拉伸曲线求得的能量为断裂时材料单位体积所吸收的能量，而冲击实验只关心断裂区表面吸收的能量。

冲击破坏过程虽然很快，但根据破坏原理也可分为三个阶段：一是裂纹引发阶段，二是裂纹扩展阶段，三是断裂阶段。三个阶段中物料吸收能量的能力不同，有些材料如硬质聚氯乙烯，裂纹引发能高而扩展能很低，这种材料无缺口时抗冲强度较高，一旦存在缺口则极容易断裂。裂纹扩展是材料破坏的关键阶段，因此材料增韧改性的关键是提高材料抗裂纹扩展的能力。