

Высокомолекулярные соединения

(Лысенко Е.А.)

Лекция № 12.

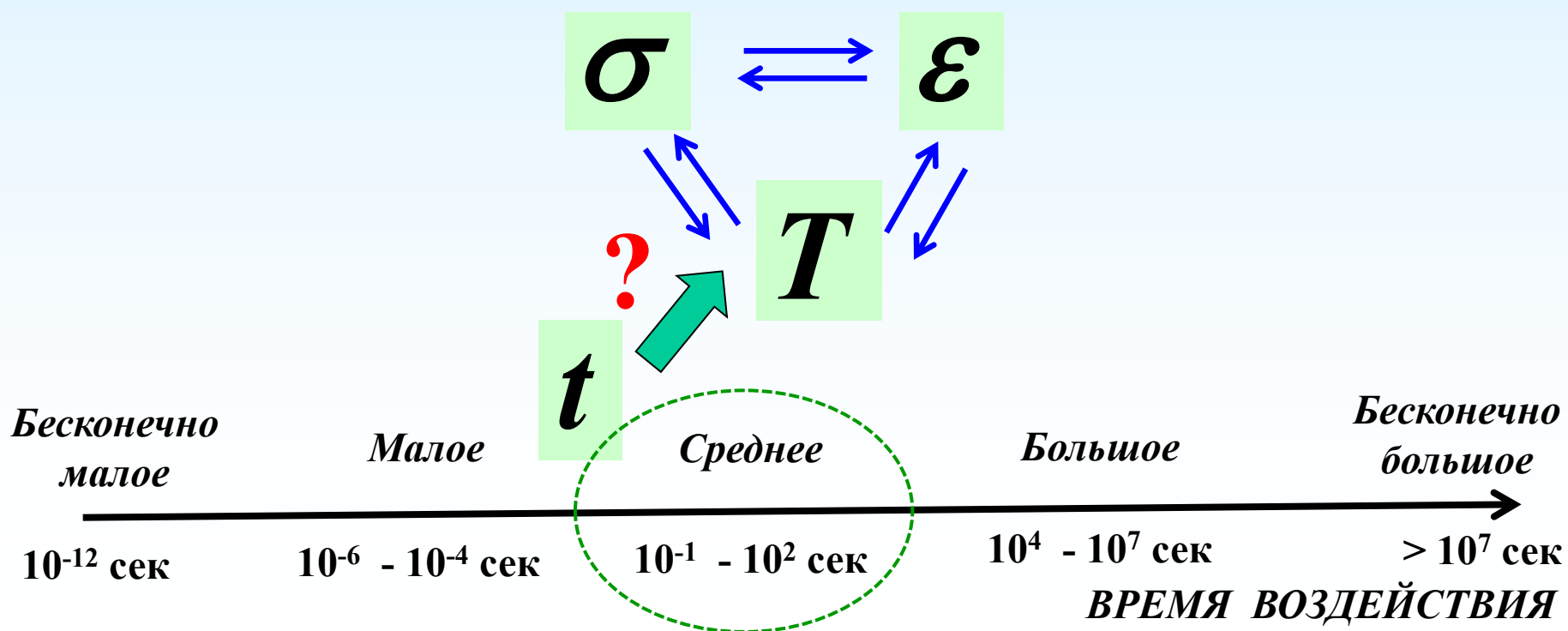
***Вязкоупругость
эластомеров. Релаксация
напряжения. Ползучесть.***

1. Фактор времени в механике полимеров.

2. Релаксация напряжения в эластомерах. Понятие о вязкоупругости.

3. Ползучесть эластомеров.

1. Фактор времени в механике полимеров



$$t \rightarrow \infty$$

Статические испытания – задать постоянную нагрузку или деформацию и следить за изменением механических свойств образца во времени

Тест на релаксацию напряжения

$$T = \text{const}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{const}$$



$$\sigma = \sigma(t)$$

Следим, как меняется напряжение в образце с течением времени при постоянной деформации

Тест на ползучесть

$$T = \text{const}$$

$$\sigma = \sigma_0 = \text{const}$$



$$\varepsilon = \varepsilon(t)$$

Следим, как меняется деформация образца с течением времени при постоянном внешнем напряжении

$$t \rightarrow 0$$

Динамические испытания – задать переменную нагрузку или деформацию и следить за изменением механических свойств образца в цикле

Цикл растяжение - сокращение

$$T = \text{const} \quad 0 \rightarrow \sigma_{\max} \rightarrow 0$$

$$|d\sigma/dt| = \text{const}$$

$$t_{\text{возд.}} \sim 1/|d\sigma/dt|$$



$$\sigma = \sigma(\varepsilon)_{\text{ЦИКЛ}}$$

Снимаем динамометрическую кривую в цикле нагрузка – разгрузка с постоянной наперед заданной скоростью.

Многokrатные циклические нагрузки с постоянной круговой частотой ω

$$T = \text{const} \quad \omega = \text{const}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad t_{\text{возд.}} = 2\pi/\omega$$

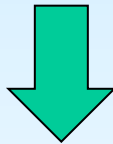


$$\sigma = \sigma(t)$$

Следим, как меняется напряжение от времени при заданной частоте и амплитуде изменения деформации или наоборот.

Объекты изучения:

Полимеры в высокоэластичном состоянии (эластомеры) – линейные и сшитые

**Объект сравнения 1:**

**Идеально упругое
твердое тело.**

Закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon$$

Объект сравнения 2:

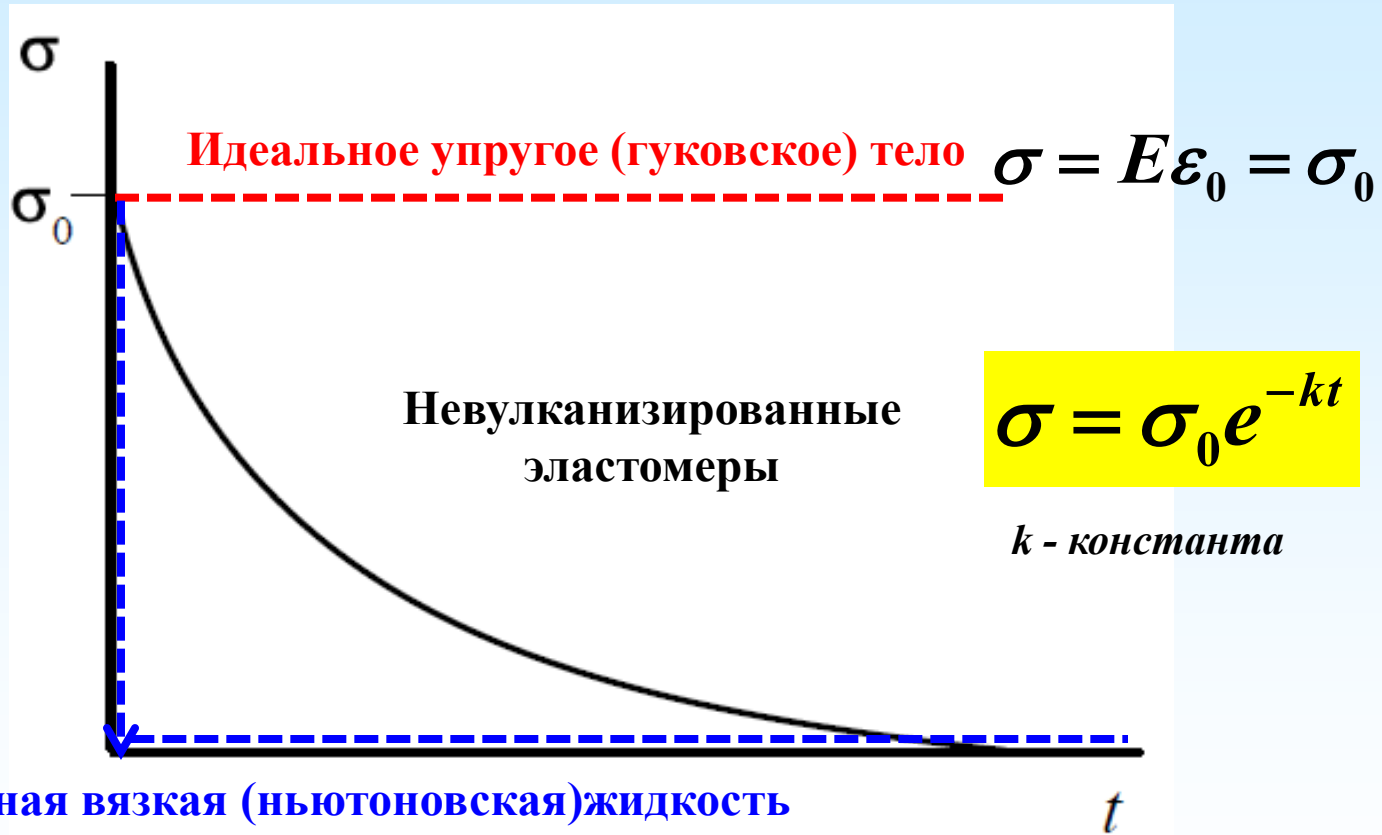
Идеальная жидкость.

Закон Ньютона:

$$\sigma = \eta \, d\varepsilon/dt$$

***2. Релаксация
напряжения в
эластомерах. Понятие о
вязкоупругости.***

Суть эксперимента на релаксацию напряжения – образец мгновенно деформируют до заданной постоянной величины ($\varepsilon_0 = \text{const}$) при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Снимают временную зависимость $\sigma = \sigma(t)$.



$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = 0, \text{ т.к. } \varepsilon = \varepsilon_0 = \text{const}$$

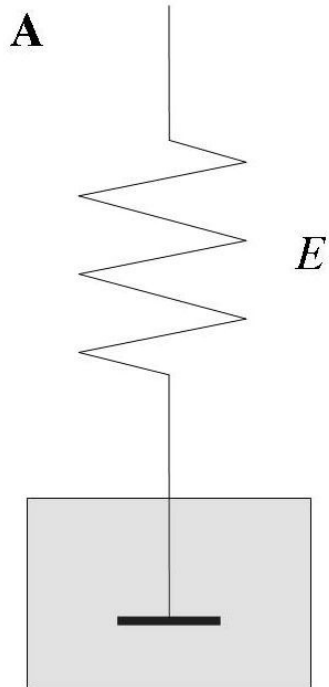
Вязкоупругость (упруговязкость) – способность тела проявлять как свойства жидкости (течение), так и свойства твердого тела (упругость).

При малых временах воздействия/наблюдения ($t \rightarrow 0$) вязкоупругие тела ведут себя как гуковские твердые тела ($\sigma \rightarrow \sigma_0$), а при больших временах воздействия/наблюдения ($t \rightarrow \infty$) - как ньютоновские жидкости ($\sigma \rightarrow 0$).

Полимеры в высокоэластическом состоянии - вязкоупругие тела.

Как можно себе представить модельную структуру вязкоупругого тела ?

Модель Максвелла для вязкоупругого тела – это последовательно соединённые вязкий (поршень в жидкости с вязкостью η) и упругий (пружина с модулем Юнга E) элементы



$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\eta}$$

$$\sigma = \sigma_{\text{упр}} = \sigma_{\eta}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_{\text{упр}}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{\eta}}{dt}$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon_{\text{упр}}}{dt}$$

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

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

Будет ли модель Максвелла адекватно описывать релаксацию напряжения вязкоупругого тела?

11

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

$$\sigma_0 = E\varepsilon_0$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{\eta} t}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

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

τ - Время релаксации, показывает время, за которое начальное напряжение в образце уменьшится в e раз.

Почему вязкоупругость полимеров выражена именно в высокоэластичном состоянии?

**твёрдое
стеклообразное**

подвижность и сегментов, и макромолекулярных клубков «заморожена»

$T_{ст}$

**Твёрдое/жидкое
высокоэластическое**

подвижность сегментов «разморожена», а подвижность макромолекулярных клубков «заморожена» узлами флуктуационной сетки

$T_{тек}$

**жидкое
вязкотекучее**

подвижность и сегментов, и макромолекулярных клубков «разморожена»

температура



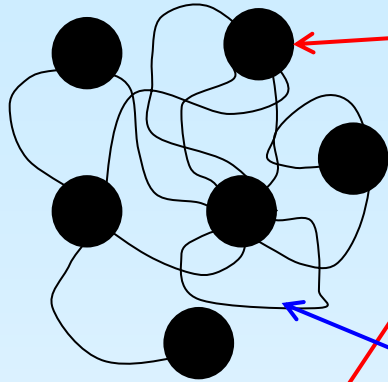
Только упругие элементы - твёрдое тело



Упругие и вязкие элементы – вязкоупругое тело



Только вязкие элементы – жидкость



Жесткие элементы – узлы флуктуационной сетки.

Вязкие элементы – сегменты цепей вне узлов

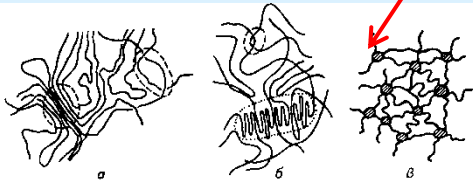
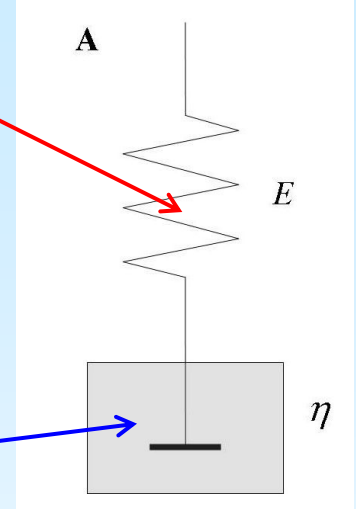
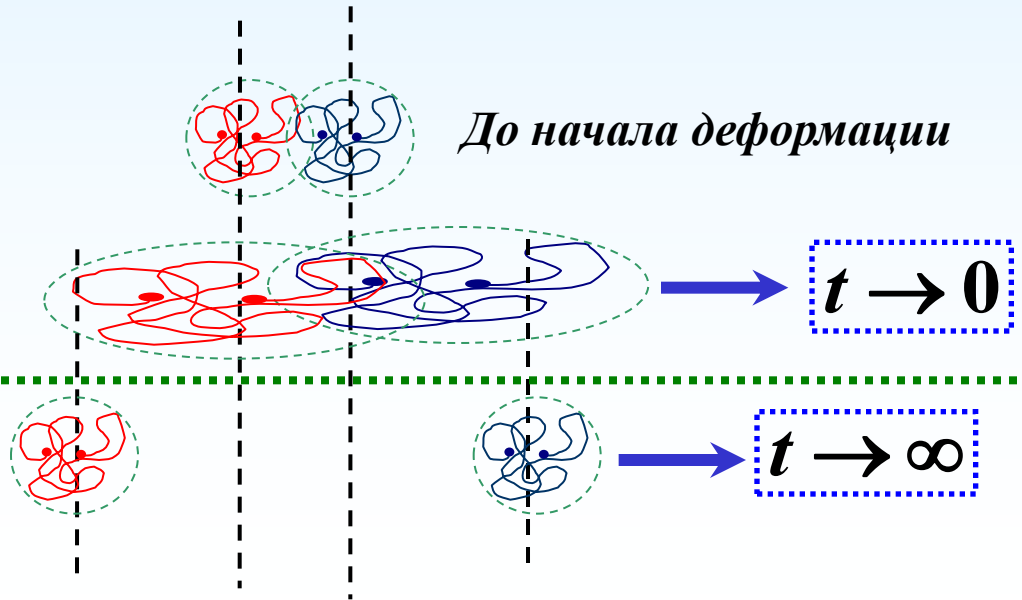


Рис. 5.5. Схематическое изображение возможного строения флуктуационной сетки и ее узлов:

Узлы напряжены, клубки вытянуты, $\sigma = \sigma_0$, деформация обратима

Узлы «перереформированы», клубки невозмущены, $\sigma = 0$, деформация необратима

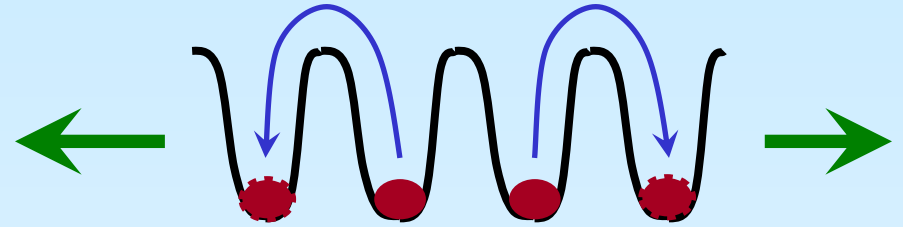


$$\tau = \frac{\eta}{E}$$

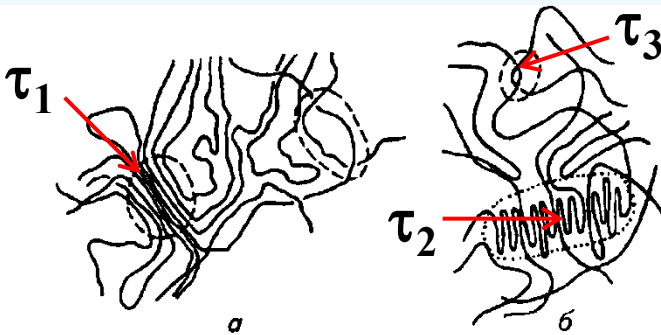
$$\eta = Ae^{E_A/RT}$$



$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{RT}}$$



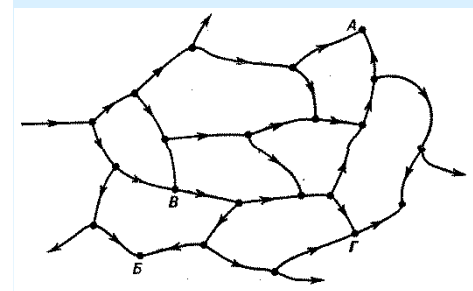
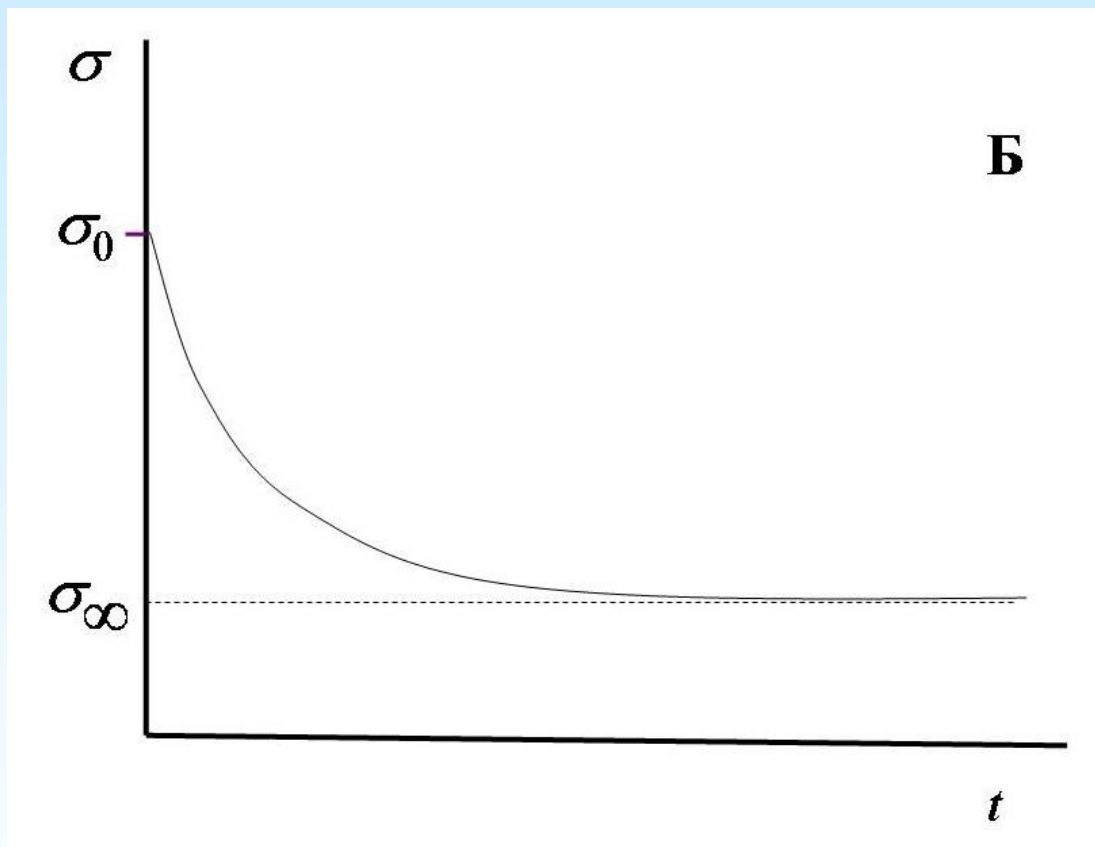
τ - среднее время «прохождения» структурного элемента через активационный барьер: среднее время «перескока» сегмента в соседнее положение, среднее время жизни узла флуктуационной сетки и т.п.



Из-за структурной неоднородности релаксация напряжения эластомеров описывается не одним, а целым набором или спектром времен релаксации: τ_1 , τ_2 , τ_3 и т.д.

Рис. 5.5. Схематическое изображение возможного строения флуктуационной сетки и ее узлов:

Как влияет сшивка (вулканизация) на релаксацию напряжения эластомеров?

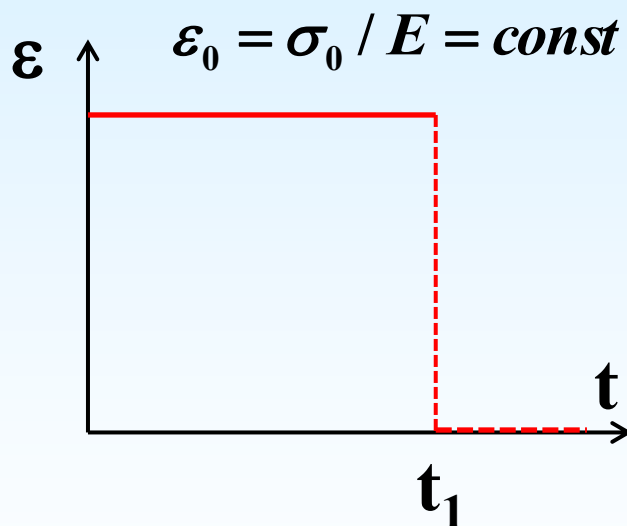


Сшитые эластомеры – есть «нерассасывающиеся» (ковалентные) узлы, поэтому $\sigma_\infty > 0$, а деформация полностью обратима в любой момент времени.

Ползучесть эластомеров.

Суть эксперимента на ползучесть – к образцу прикладывают постоянное напряжение ($\sigma_0 = \text{const}$) при постоянной температуре ($T = \text{const}$). Снимают временную зависимость деформации от времени, $\varepsilon = \varepsilon(t)$. В какой-то момент времени (t_1) напряжение убирают и наблюдают за изменением деформации после снятия нагрузки. Ползучесть – накопление необратимой деформации во времени.

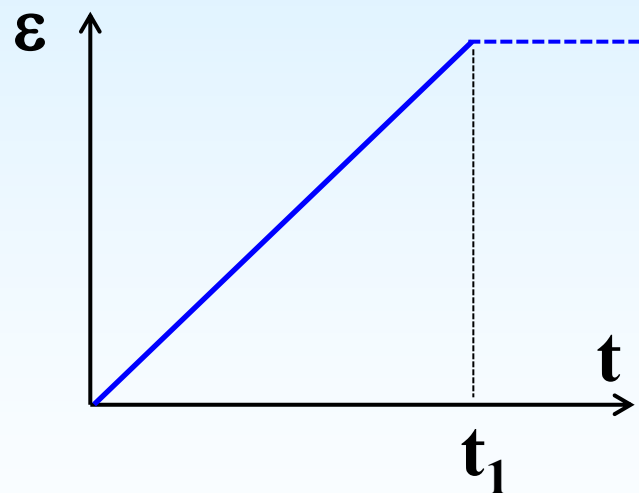
Идеальное упругое (гуковское) тело



Деформация постоянна и обратима, ползучести нет.

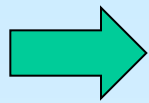
Идеальная вязкая (ньютоновская) жидкость

$$\varepsilon = \sigma_0 t / \eta$$



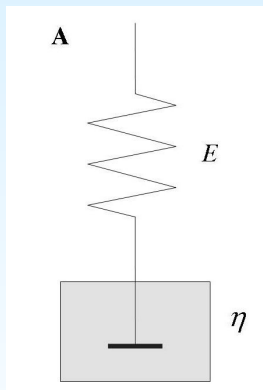
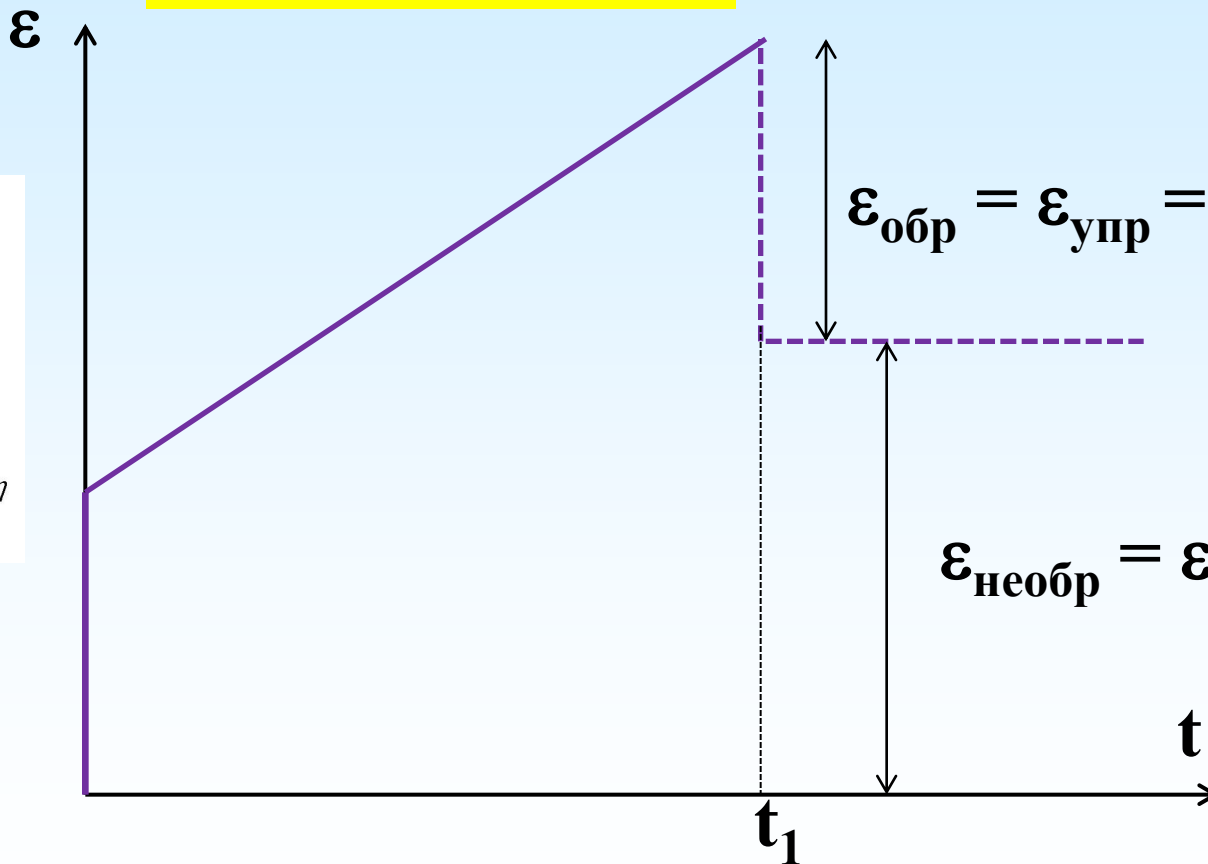
Деформация необратима и линейно растёт со временем

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\eta}$$

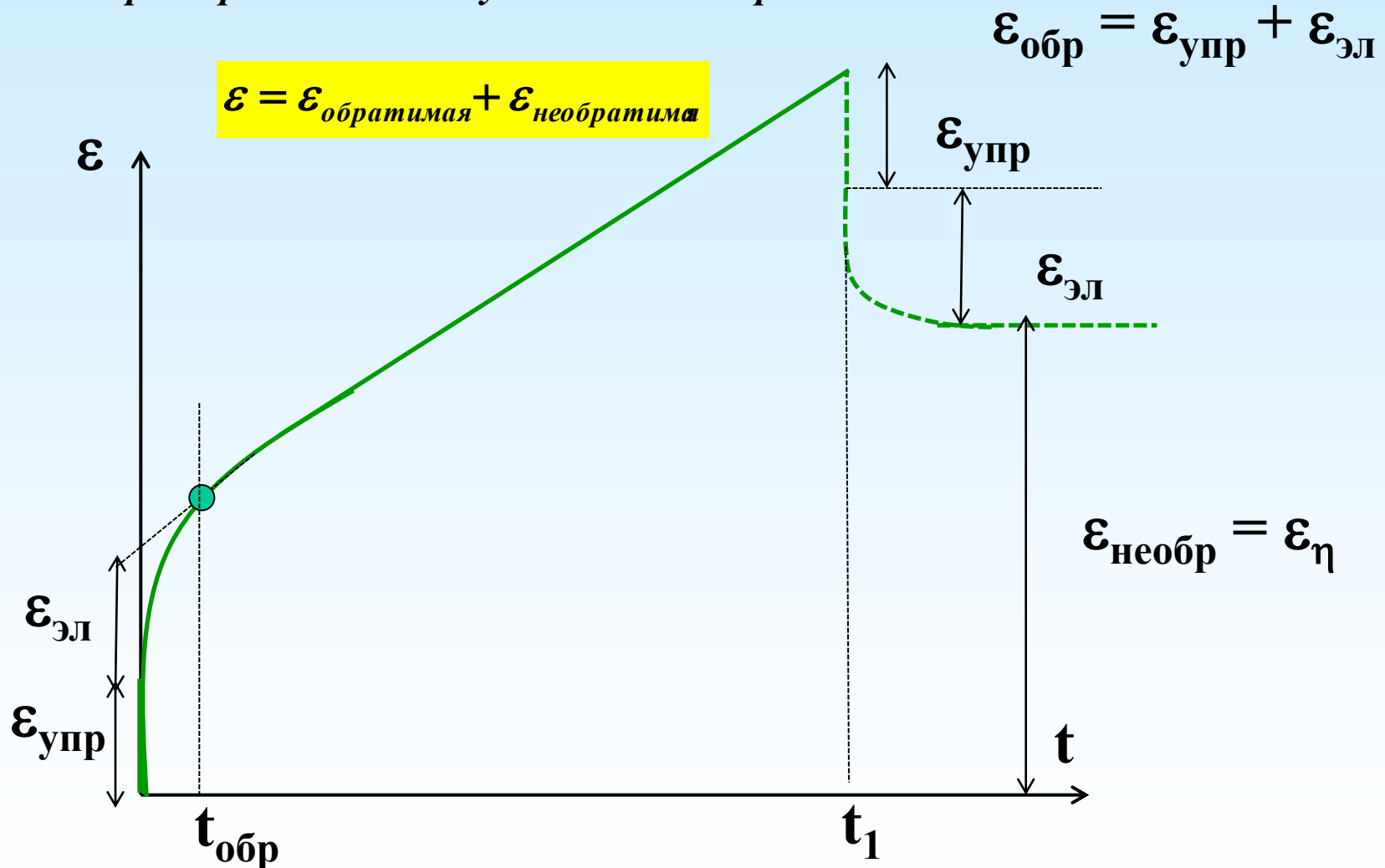


$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t$$

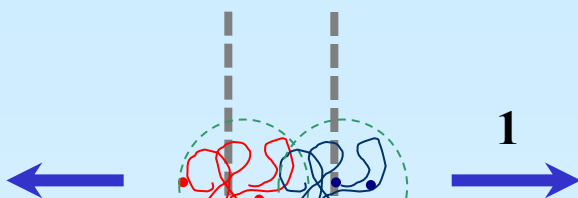
$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{обратимая}} + \varepsilon_{\text{необратимая}}$$



$\epsilon_{эл}$ – обратимая высокоэластическая деформация, развивается во времени, обусловлена разворачиванием клубков в вязкой среде

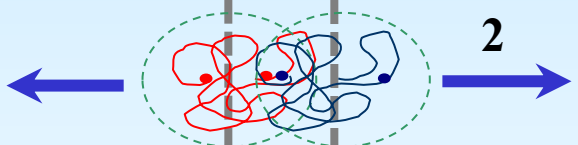


До момента времени $t_{обр}$ – деформация эластомера полностью обратима, а при $t > t_{обр}$ развивается ползучесть (необратимая деформация холодного течения)



1

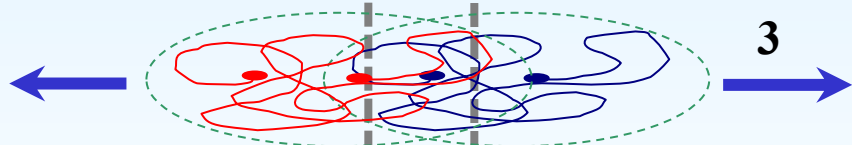
1. Начало деформации



2

2. Напряжены узлы сетки,
деформация мгновенна и обратима

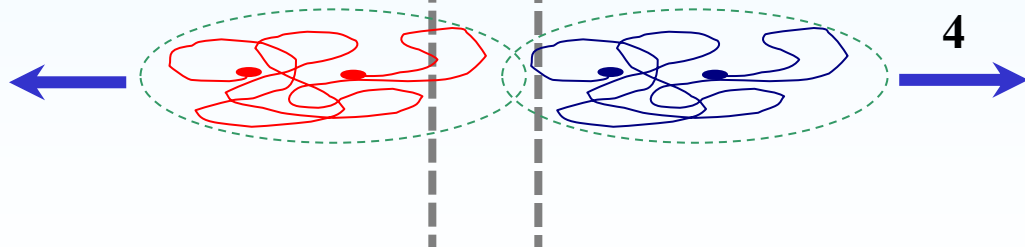
$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}}$$



3

3. Напряжены узлы сетки и
вытянуты клубки, деформация
развивается во времени и обратима

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{эл}}$$



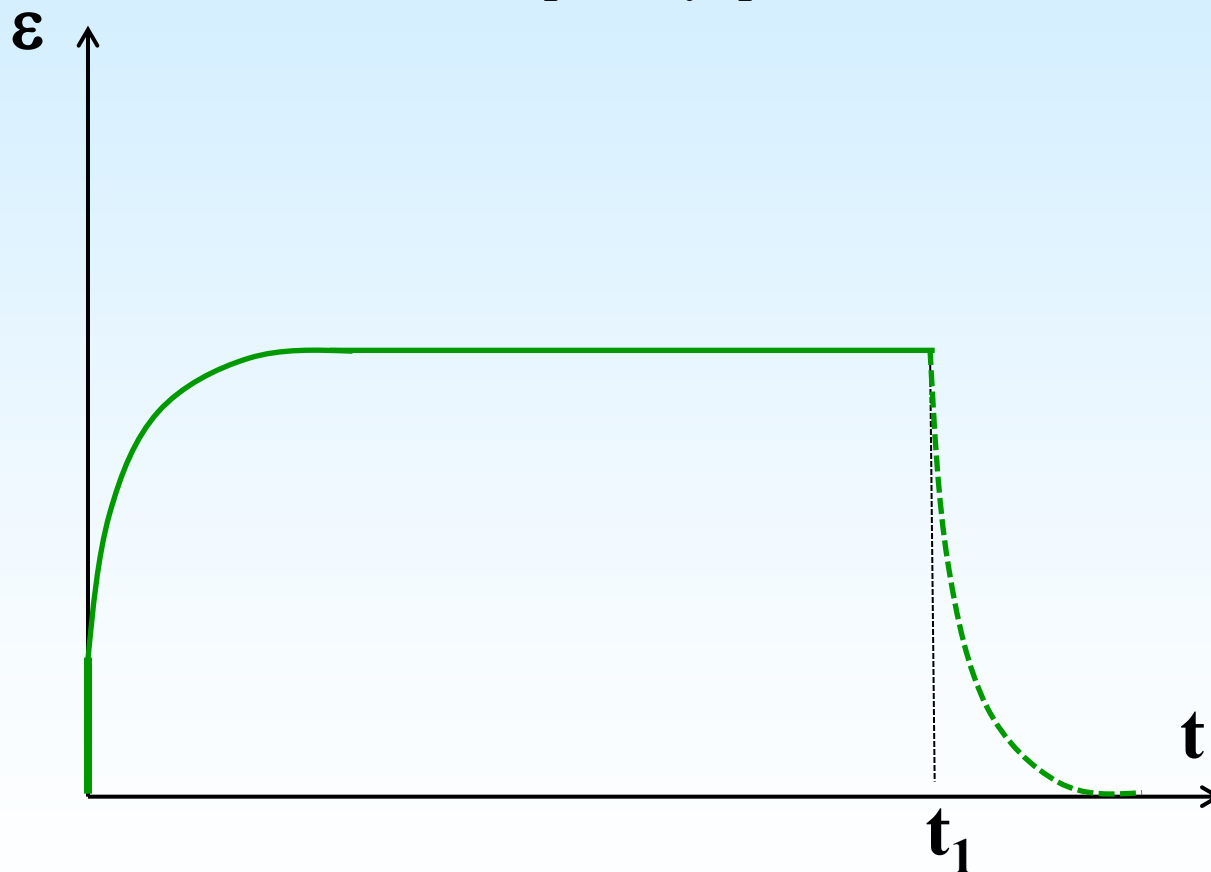
4

4. Вытянутые клубки начинают
проскальзывать друг
относительно друга, узлы
разрушаются и вновь образуются
деформация становится
необратимой

$$\varepsilon_{\text{обр}} = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\eta}$$

Для предотвращения ползучести каучуки вулканизируют (сшивают).

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{обр}} = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{эл}}$$



ВЫВОДЫ:

- 1) Время воздействия силы может существенным образом влиять на механические свойства полимеров;*
- 2) Полимеры в высокоэластичном состоянии (эластомеры) относятся к классу вязкоупругих материалов, т.е. материалов, проявляющих свойства как жидкости, так и твердого тела;*
- 3) При длительном постоянном деформировании эластомеры демонстрируют эффект релаксации напряжения, и при приложении постоянной силы – эффект ползучести (холодного течения);*
- 4) Эффекты релаксации напряжения и ползучести эластомеров полностью предотвращаются их сшиванием (вулканизацией), т.е. введением поперечных ковалентных связей между макромолекулами.*