

# Высокомолекулярные соединения

*(Лысенко Е.А.)*

## ***Лекция № 13.***

***Вязкоупругость  
эластомеров.***

***Гистерезисные явления.***

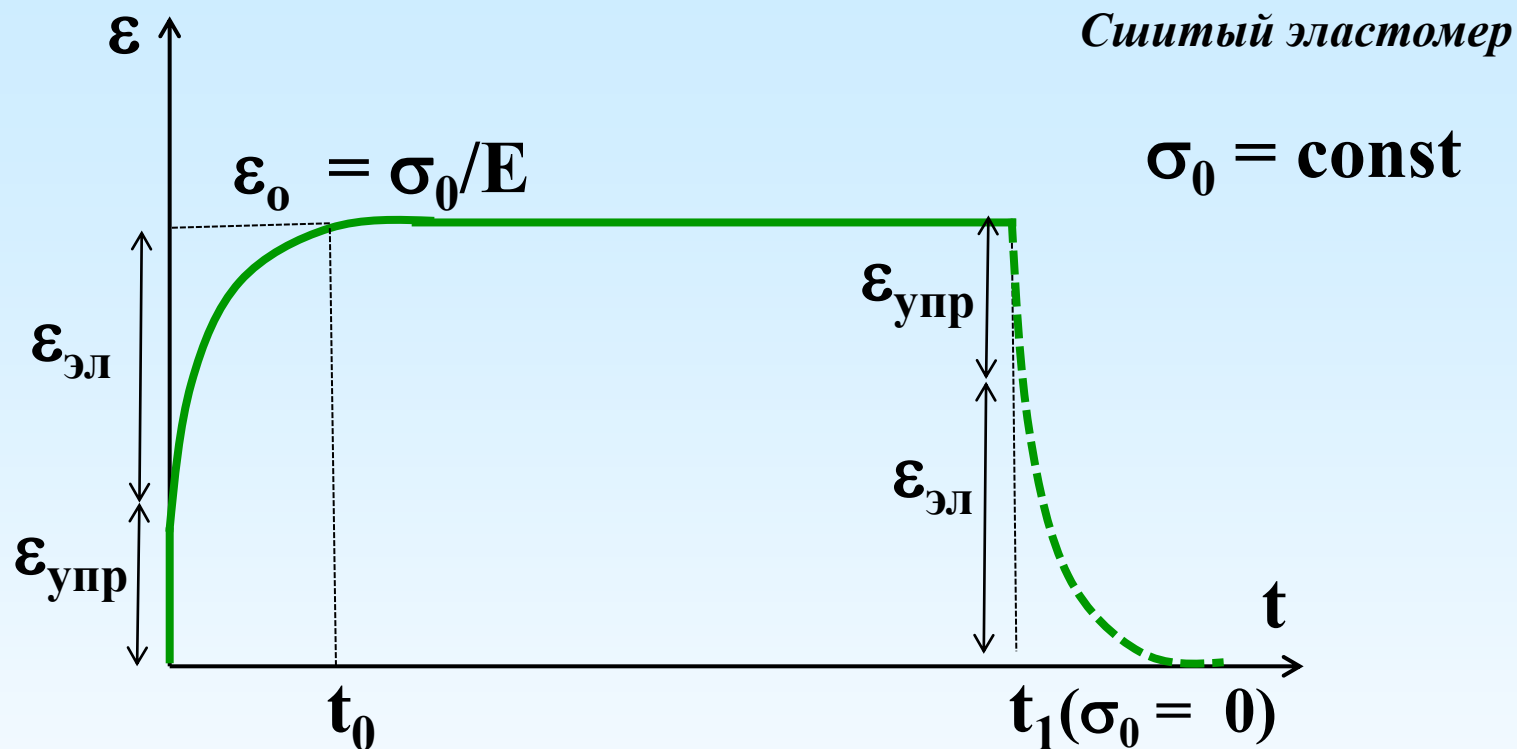
***Динамический  
механический анализ.***

***1. Гистерезисные явления в эластомерах.***

***2. Динамический механический анализ.***

***3. Критерий Деборы. Принцип температурно-временной суперпозиции.***

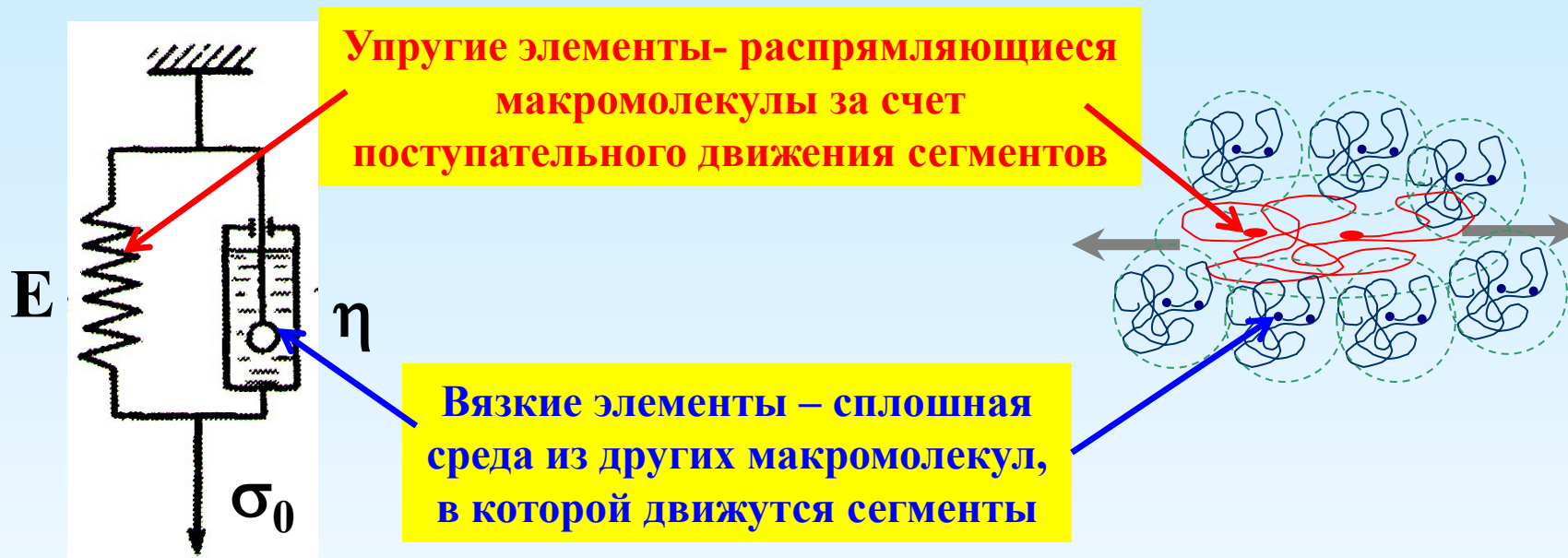
# ***1. Гистерезисные явления в эластомерах.***



1. И упругая, и высокоэластическая деформация полностью обратимы;
2. Но если упругая деформация ( $\epsilon_{\text{упр}}$ ) развивается мгновенно, то высокоэластическая деформация ( $\epsilon_{\text{эл}}$ ) развивается во времени и достигает равновесного значения только по прошествии времени  $t_0$ ;
3. Другими словами, высокоэластическая деформация всегда запаздывает относительно приложенного напряжения (при времени наблюдения  $t < t_0$ ).

# В чем причина запаздывания (гистерезиса) высокоэластичной деформации?

*Гистерезис (от греческого hysteresis) – отставание, опаздывание*



*Модель Кельвина*

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

$$\sigma_0 = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\eta}$$

$$\sigma_0 = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

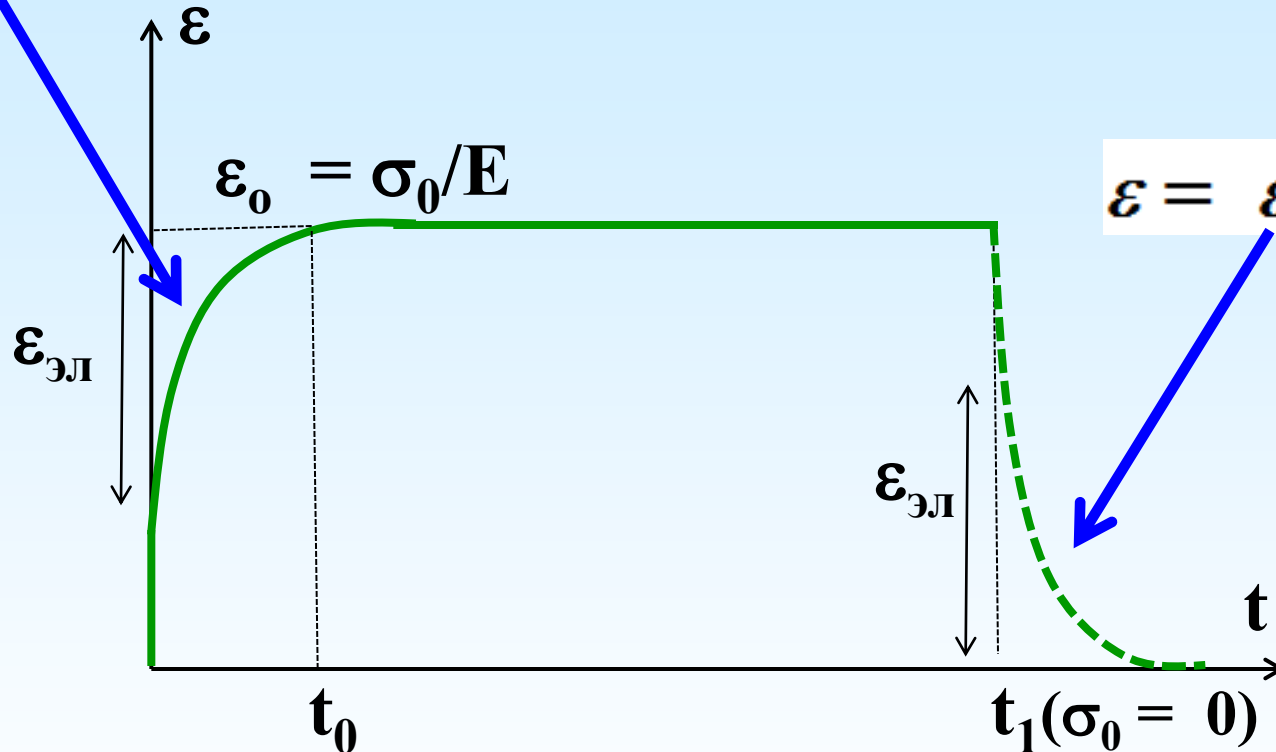
6

В чем причина запаздывания (гистерезиса) высокоэластичной деформации?

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

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

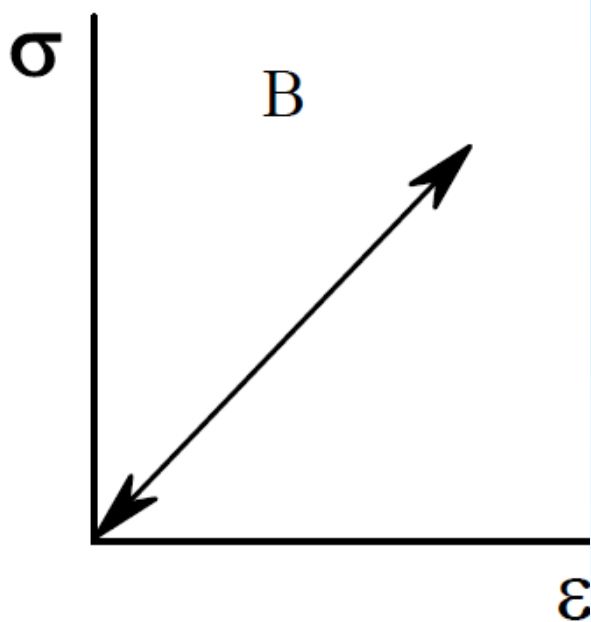
*Сшитый эластомер*



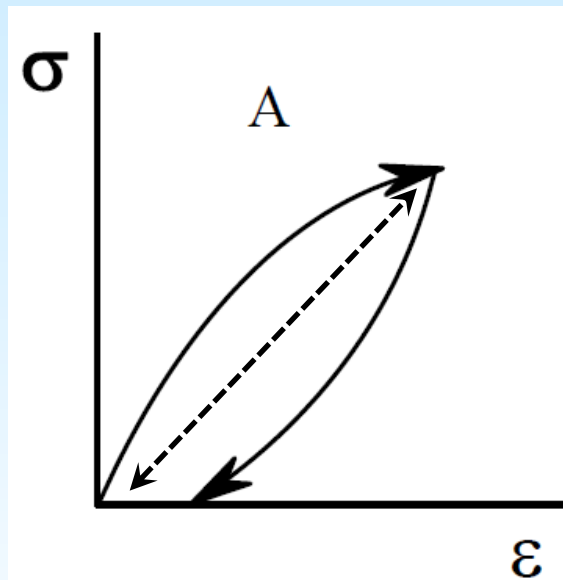
Модель Кельвина движения упругого элемента в вязкой среде действительно предсказывает запаздывание развития и спада деформации относительно приложенного напряжения и адекватно описывает высокоэластичную деформацию макромолекул.

## К чему приводит гистерезис при циклической деформации эластомеров?

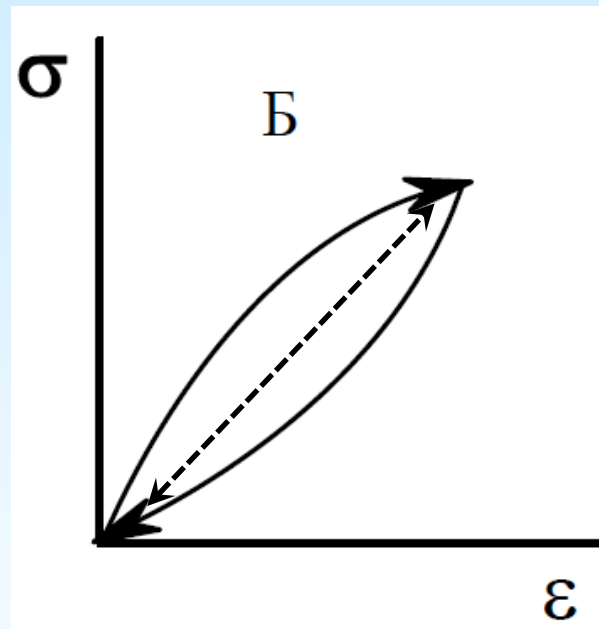
Диаграмма растяжение – сокращение  $0 \rightarrow \varepsilon_{max} \rightarrow 0$  ( $|d\varepsilon/dt| = const$ ). Цикл нагрузка – разгрузка с постоянной скоростью нагрузки и разгрузки.



Идеальное упругое тело

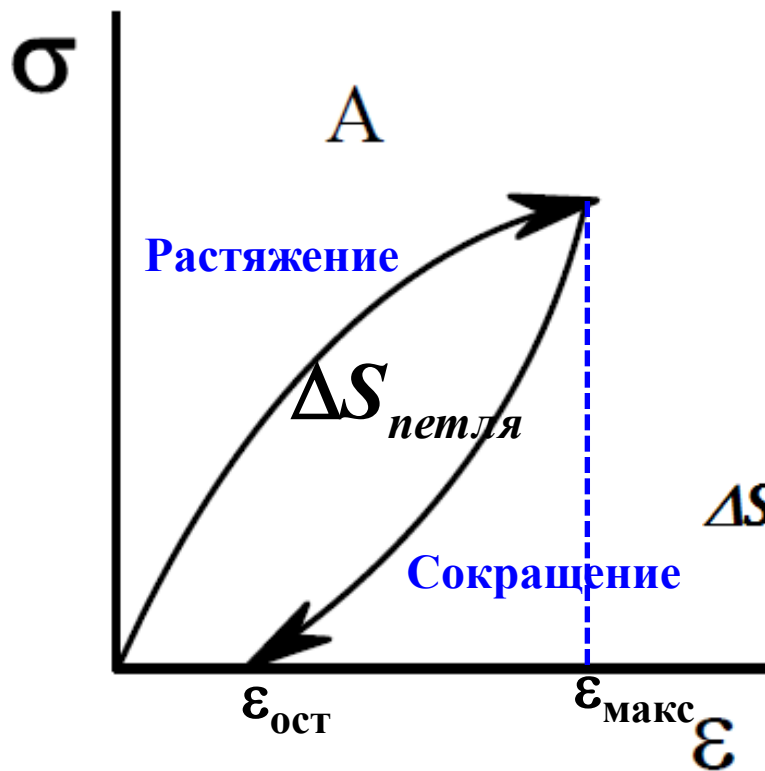


Несшитый эластомер



Вулканизированный (редко сшитый) эластомер

*Петля гистерезиса – замкнутая фигура между кривыми нагрузка – разгрузка. Наличие петли гистерезиса – свидетельство вязкоупругости деформируемого тела, т.е. наличия упругого и вязкого элементов в одном теле.*



$$\sigma d\varepsilon = \frac{f}{S_0} \frac{dl}{l_0} = \frac{dA}{V_0} \Rightarrow \int_0^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon = \frac{A}{V_0}$$

$$\Delta S_{\text{растяжение}} = A_{\text{затраченная}} = \int_0^{\varepsilon_{\text{макс}}} \sigma d\varepsilon$$

$$\Delta S_{\text{сокращение}} = A_{\text{возвращенная}} = \int_{\varepsilon_{\text{ост}}}^{\varepsilon_{\text{макс}}} \sigma d\varepsilon$$

$$\Delta S_{\text{петля}} = A_{\text{потерянная}} = \Delta S_{\text{растяжение}} - \Delta S_{\text{сокращение}}$$

$A_{\text{затраченная}}$  – работа, затраченная на растяжение образца;  $A_{\text{возвращенная}}$  – работа, возвращенная при сокращении образца;  $A_{\text{потерянная}}$  – работа, безвозвратно потерянная на трение в ходе цикла;

$\Delta S_{\text{растяжение}}$  – площадь под кривой растяжения;  $\Delta S_{\text{разгрузка}}$  – площадь под кривой сокращения;  $\Delta S_{\text{петля}}$  – площадь петли гистерезиса;

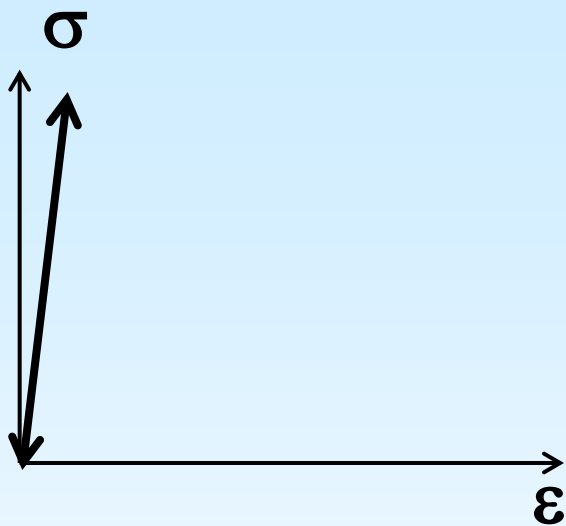


Площадь петли гистерезиса пропорциональна количеству механической энергии, безвозвратно потерянной (перешедшей через трение в тепло) в ходе цикла растяжения- сокращения образца.

$$\chi = \frac{\Delta S_{\text{петля}}}{\Delta S_{\text{растяжение}}} = \frac{A_{\text{потерянная}}}{A_{\text{затраченная}}}$$

$\chi$  - коэффициент механических потерь – показывает, какая часть затраченной на деформацию работы (A) необратимо рассеивается на трение. Механические потери возникают в результате поступательного перемещения сегментов в вязкой среде.

# Как влияет температура на площадь петли гистерезиса и коэффициент механических потерь?

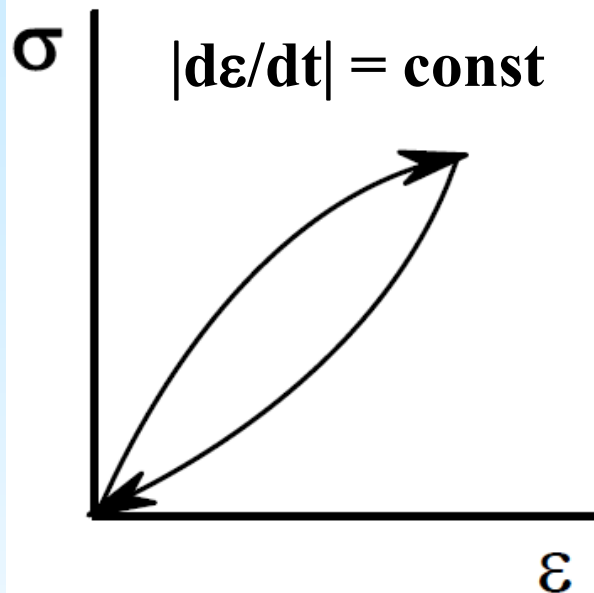


$$T \ll T_{ст.}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{упр}$$

$$\eta \rightarrow \infty$$

$$\chi \rightarrow 0$$

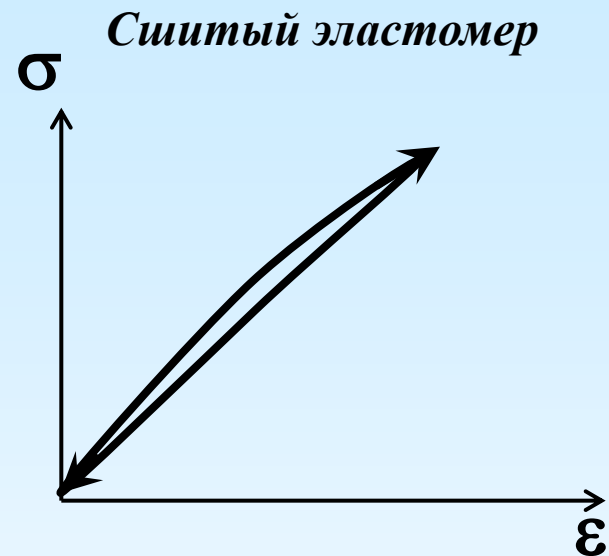


$$T \sim T_{ст.}$$

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

$$\eta = \eta_{max}$$

$$\chi \rightarrow \chi_{max}$$



$$T \gg T_{ст.}$$

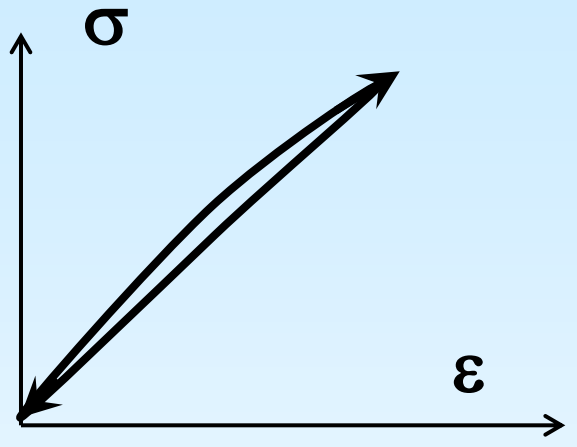
$$\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{эл}$$

$$\eta \rightarrow 0$$

$$\chi \rightarrow 0$$

$$\chi \rightarrow \chi_{max} \text{ при } T \sim T_{ст.}$$

Как влияет скорость деформирования эластомера на площадь петли гистерезиса и коэффициент механических потерь?

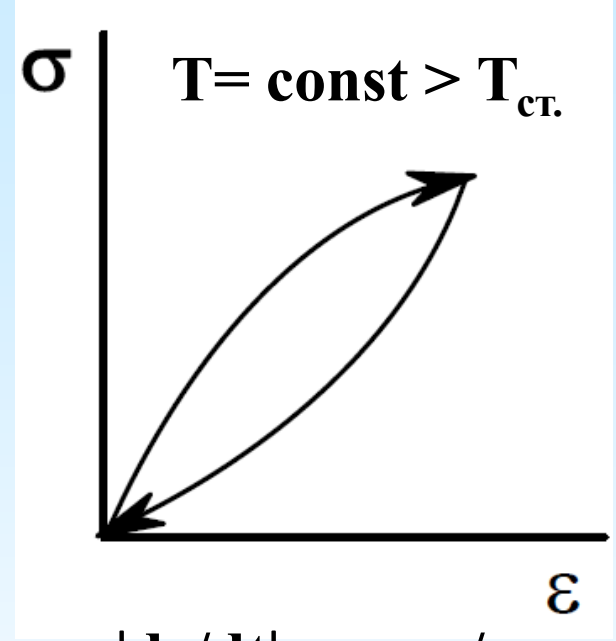


$$|d\varepsilon/dt| \rightarrow 0$$

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

$$t_{возд.} \gg \tau$$

$$\chi \rightarrow 0$$

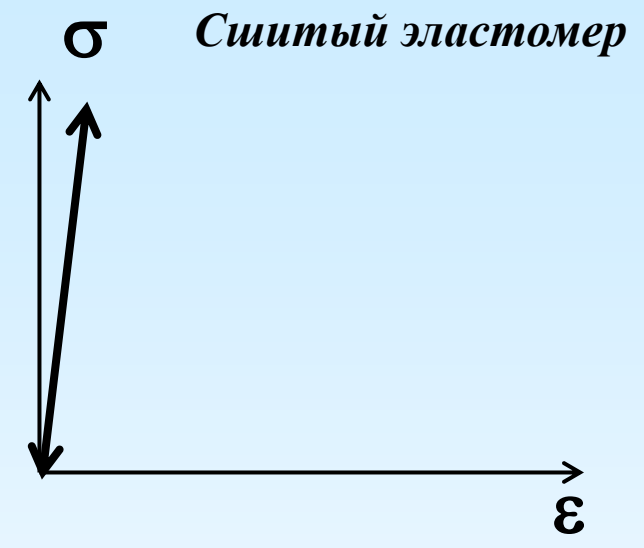


$$|d\varepsilon/dt| \sim \varepsilon_{max}/\tau$$

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

$$t_{возд.} \sim \tau$$

$$\chi \rightarrow \chi_{max}$$



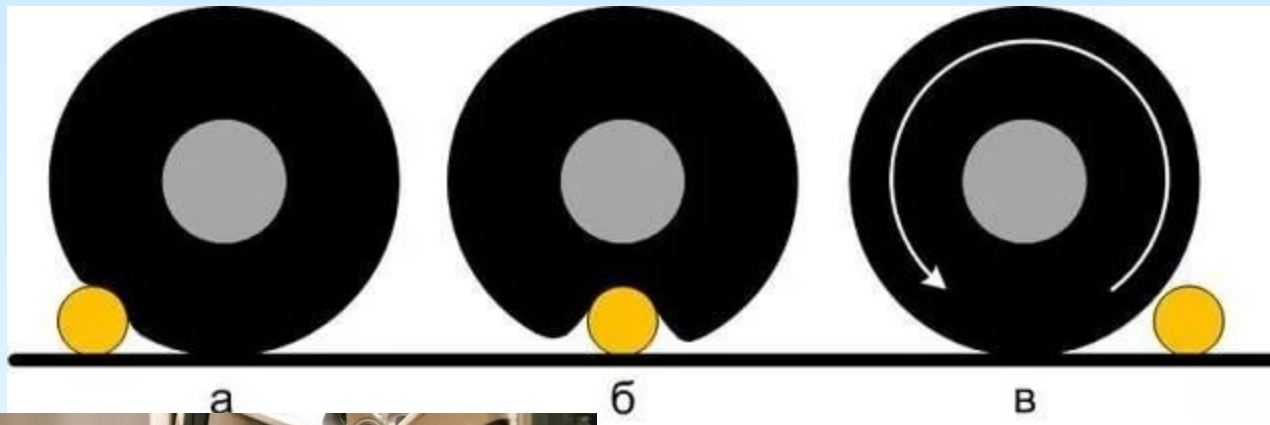
$$|d\varepsilon/dt| \rightarrow \infty$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{упр}$$

$$t_{возд.} \ll \tau$$

$$\chi \rightarrow 0$$

$\chi \rightarrow \chi_{max}$  при  $t_{возд.} \sim \tau$

*Сшитый эластомер*

*Петля гистерезиса придаёт эластомерам способность рассеивать подводимую к ним механическую энергию в тепло через трение – отсюда такие ценные качества эластомеров как ударостойкость, эластичность, демпферные и амортизационные свойства, т.е. способность смягчать и гасить механические колебания без разрушения материала.*

***2. Динамический  
механический анализ  
(анализ механических свойств при  
многократных циклических  
нагрузках).***

Суть динамического механического анализа – образец циклически деформируют, например, по синусоидальному закону  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ , где  $\omega$  – круговая частота. Снимают временную зависимость  $\sigma = \sigma(t)$ .

Абсолютно упругое тело:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \longrightarrow \sigma = E\varepsilon = E\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t$$

Идеальная вязкая жидкость:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \longrightarrow \sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \varepsilon_0 \omega \cos \omega t = \sigma_0 \sin \left( \omega t - \frac{\pi}{2} \right)$$

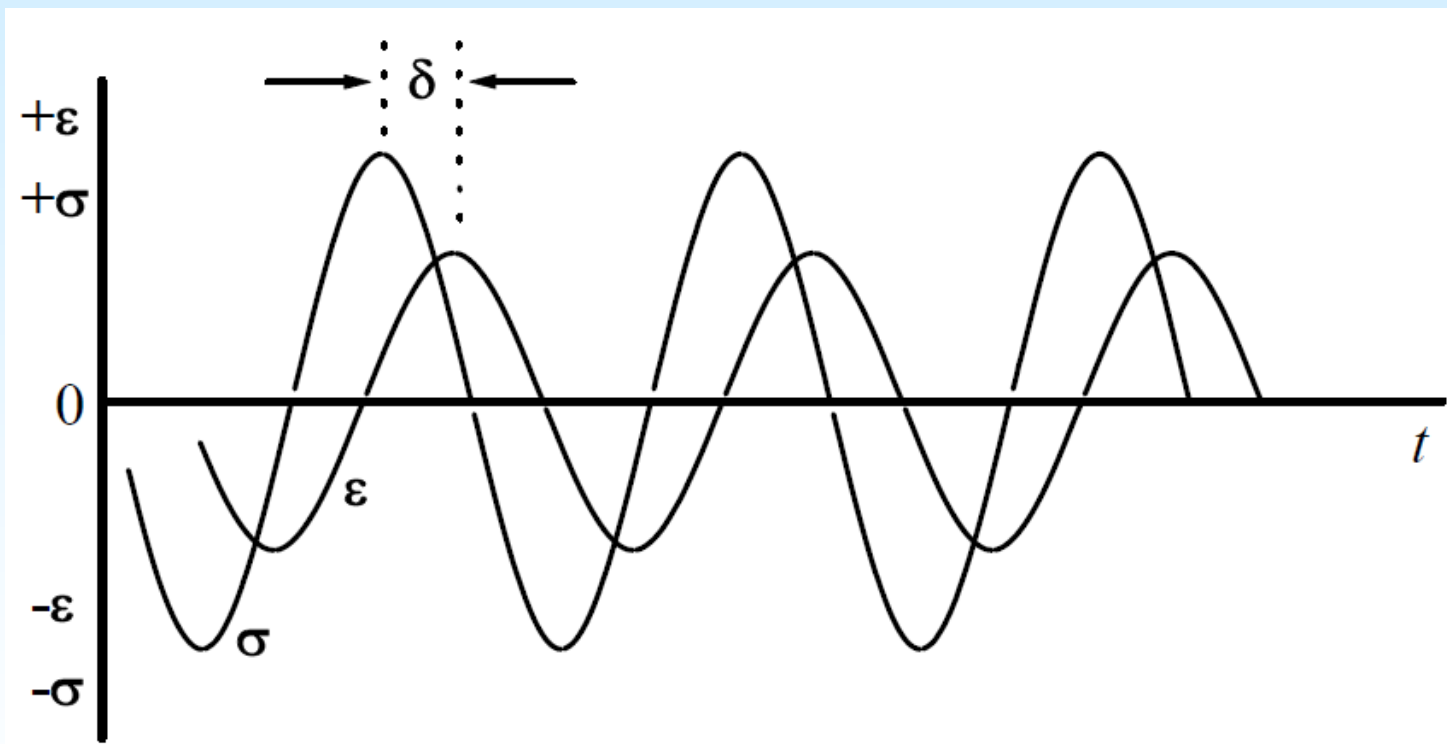
Для идеально упругого твердого тела нет отставания по фазе между напряжением и деформацией. Для ньютоновской жидкости напряжение отстает от деформации на угол  $\pi/2$ .

Вязкоупругое тело:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta)$$

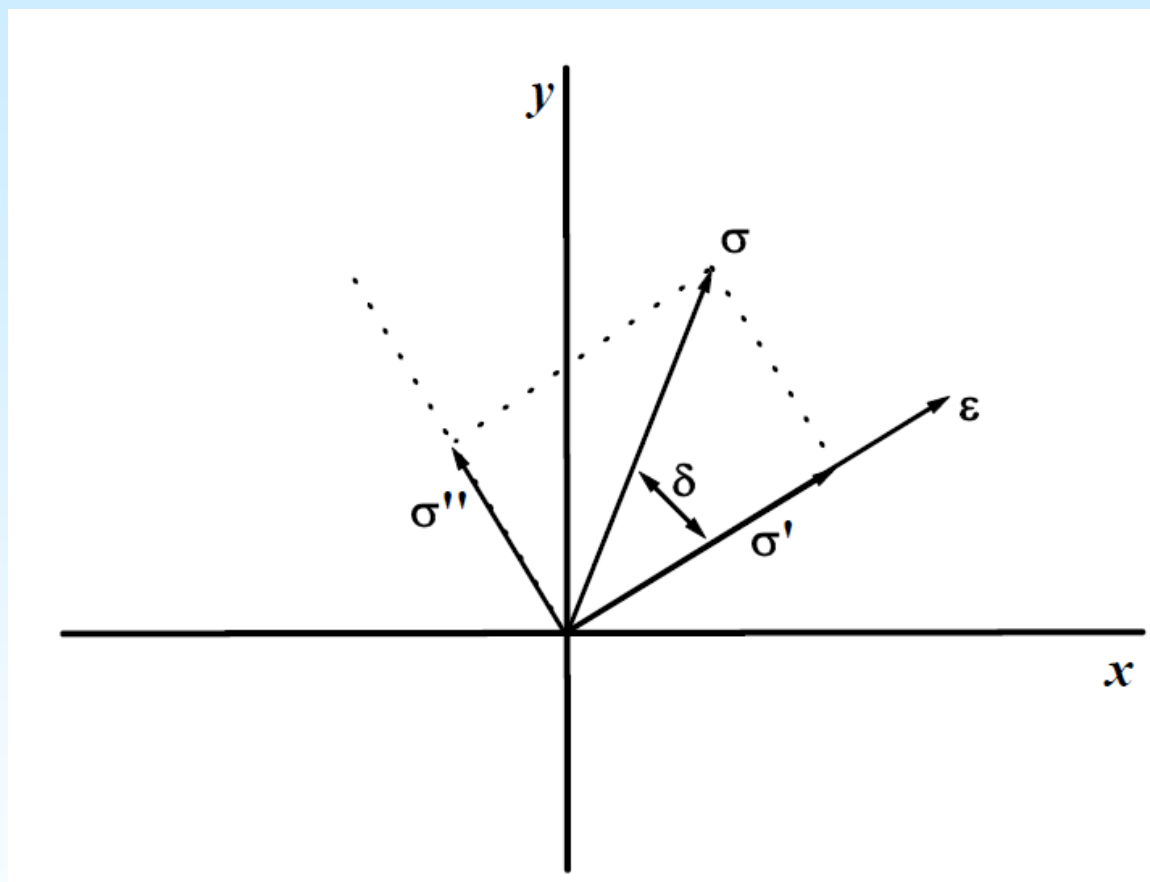
$$0 < \delta < \frac{\pi}{2}$$



Вязкоупругое тело:

$$\sigma = \sigma' + i\sigma''$$

$$i^2 = -1$$



$\sigma$  - модуль вектора полного напряжения;

$\sigma'$  - упругая (действительная) составляющая вектора напряжения, колеблющаяся в фазе с деформацией,

$\sigma''$  - вязкостная (мнимая) составляющая напряжения, отстающая от деформации на угол  $\pi/2$ .



$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + i \frac{\sigma''}{\varepsilon} \quad \longrightarrow \quad E = E' + iE''$$

Так как по условию эксперимента –  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$  – действительное число

Используя модель Максвелла можно показать, что:

$$E' = E \frac{\tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2}$$

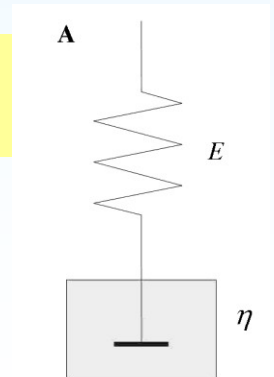
$$E'' = E \frac{\tau \omega}{1 + \tau^2 \omega^2}$$

Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. *Химия и физика полимеров*, М: Колосс, 2007, глава 7, стр. 153-159

$E$  - комплексный модуль;

$E'$  - динамический модуль упругости или модуль накопления;

$E''$  - модуль механических потерь;



## Что такое модуль накопления и модуль потерь, и в чем их физический смысл?

$$E = E' + iE''$$

1.  $E' \rightarrow E$  при  $\omega \rightarrow \infty$  или  $\tau \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ )

$$2. = A_{\text{потерянная}} = \Delta S_{\text{петля}} = \varepsilon_0^2 \pi E''$$

3.  $E'' \rightarrow \max$  при  $\tau\omega \rightarrow 1$

$E$  – максимально возможное значение динамического модуля упругости, когда вязкие (жидкие) свойства в теле полностью отсутствуют;

$E'$  - показывает меру механической энергии, запасаемой в образце при деформации и возвращаемой обратно при снятии нагрузки;

$E''$  - модуль потерь – пропорционален площади петли гистерезиса – показывает меру потерянной механической энергии, т.е. меру энергии, рассеиваемой в образце при его деформировании.

Что такое тангенс угла механических потерь модуль накопления и модуль потерь, и в чем его физический смысл?

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma''}{\sigma'} = \frac{E''}{E'}$$

1.  $\operatorname{tg} \delta$  - тангенс угла механических потерь - в отличие от  $E'$   $E''$  определяется экспериментально и не требует моделирования;

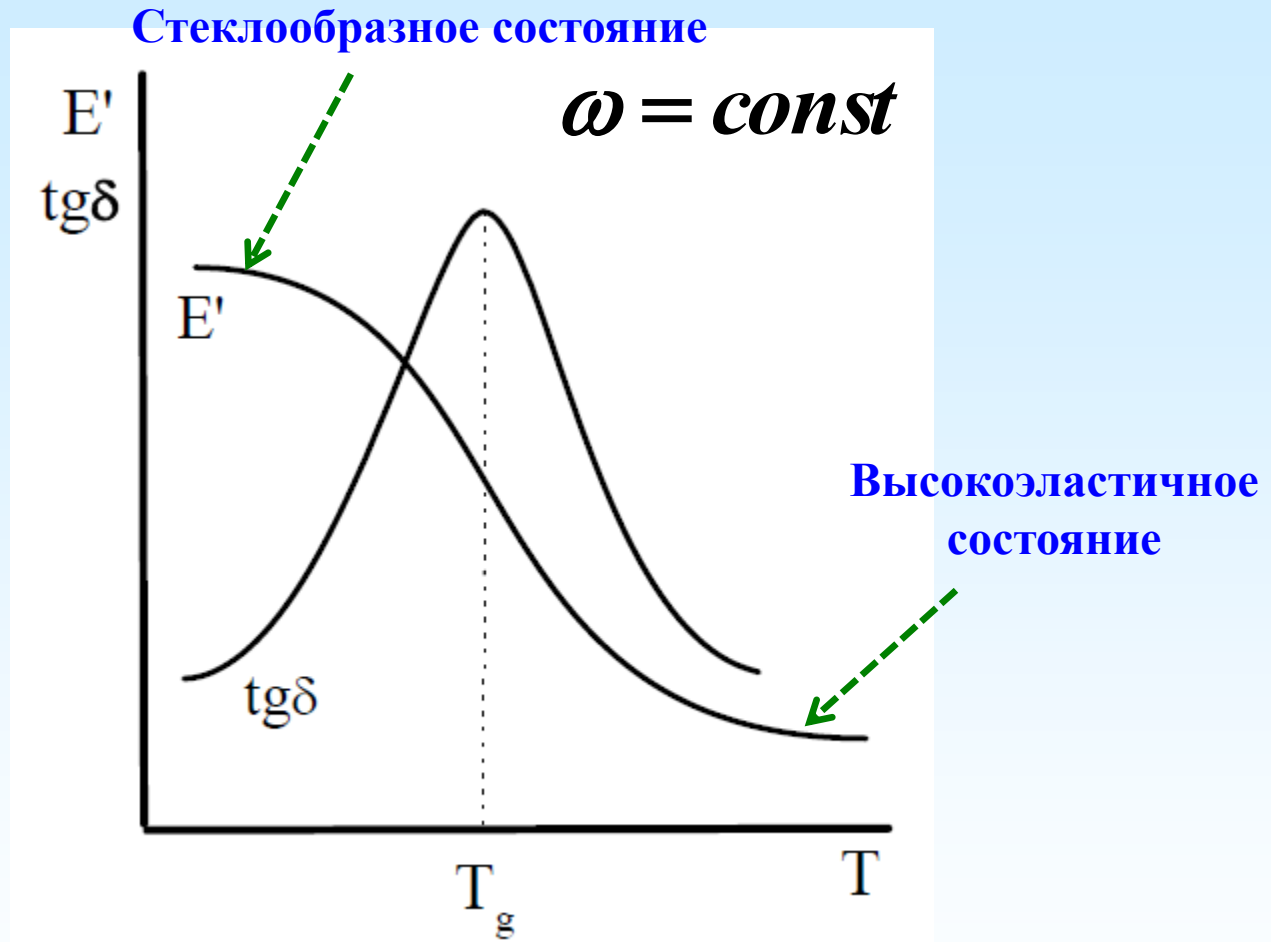
2.  $\operatorname{tg} \delta$  - мера рассеиваемой (потерянной) механической энергии в одном цикле;

$$A_{\text{потерянная}} = \Delta S_{\text{петля}} = \varepsilon_0^2 \pi E'' \sim (E' \varepsilon_0) \varepsilon_0 \pi E'' / E' \sim \sigma_0 \varepsilon_0 \pi \operatorname{tg} \delta$$

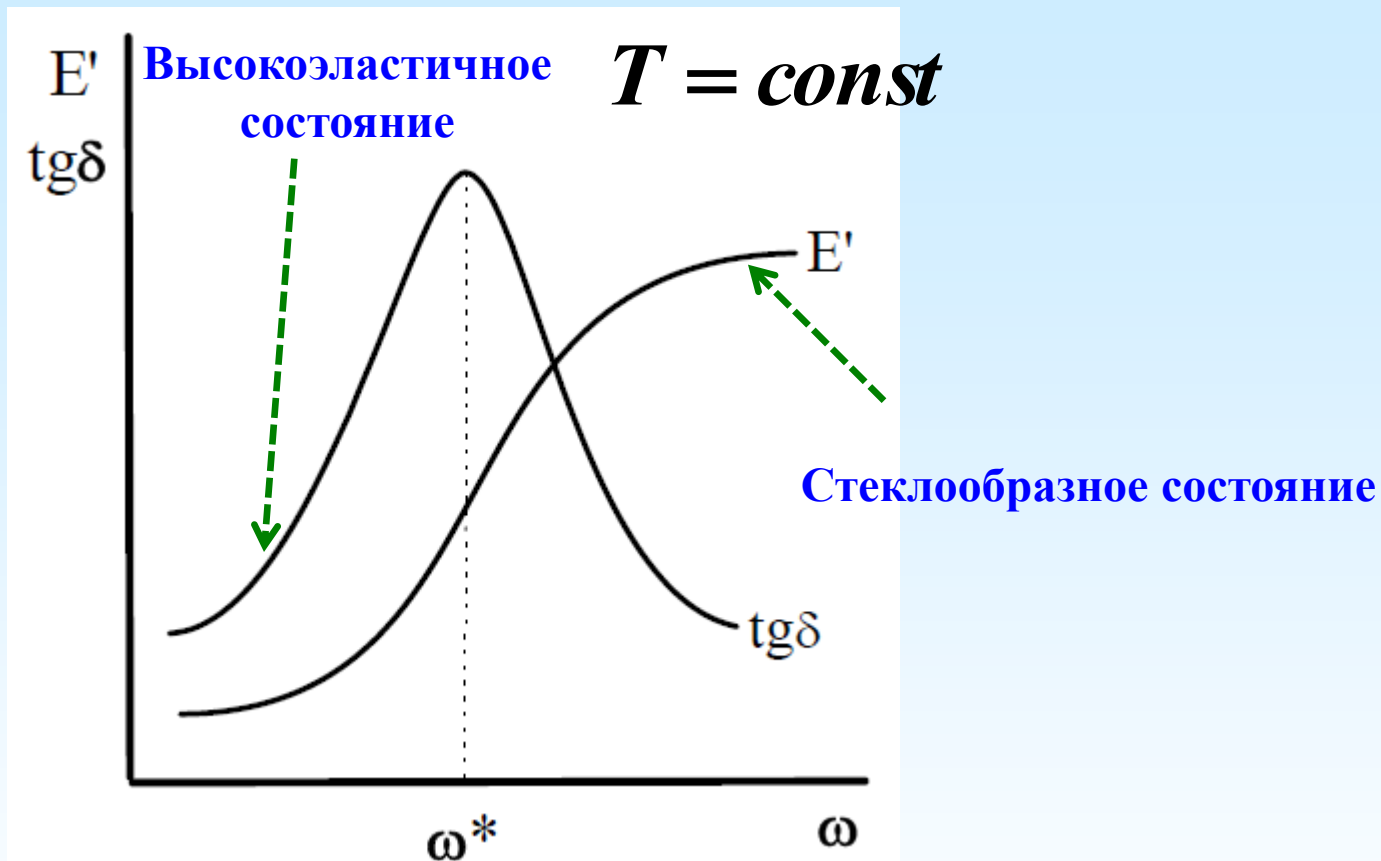
3.  $\operatorname{tg} \delta$  - мера вязкоупругости исследуемого тела.

$$\operatorname{tg} \delta \rightarrow \max \text{ при } \tau \omega \rightarrow 1$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$$



Можно определить температуру стеклования полимера при заданной частоте  $\omega$ .



Механическое стеклование – переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние при увеличении частоты воздействия силы (уменьшения времени воздействия).

Можно определить частоту механического стеклования полимера  $\omega^*$  при заданной температуре  $T$ .

***3. Критерий Деборы.  
Принцип температурно-  
временной  
суперпозиции***

## Что такое Критерий (число) Деборы и что оно показывает?

$$De = \frac{\tau}{t}$$

$t$  – время действия силы;  $\tau$  – время релаксации структурного элемента (например, время поступательного перемещения сегмента).

$t \ll \tau \Rightarrow De \rightarrow \infty \Rightarrow$  упругое тело

$t \gg \tau \Rightarrow De \rightarrow 0 \Rightarrow$  идеальная жидкость

$t \sim \tau \Rightarrow De \rightarrow 1 \Rightarrow$  вязкоупругое тело

Течение ледников –  $t \rightarrow \infty$



Прыжки с высоты в воду  $t \rightarrow 0$  – воды «твердеет»

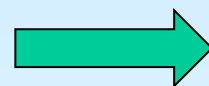


Одинаковое число  $De$  приводит к одинаковому механическому отклику материала.

$$De = \frac{\tau}{t}$$

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

$$t \sim \frac{1}{\omega}$$



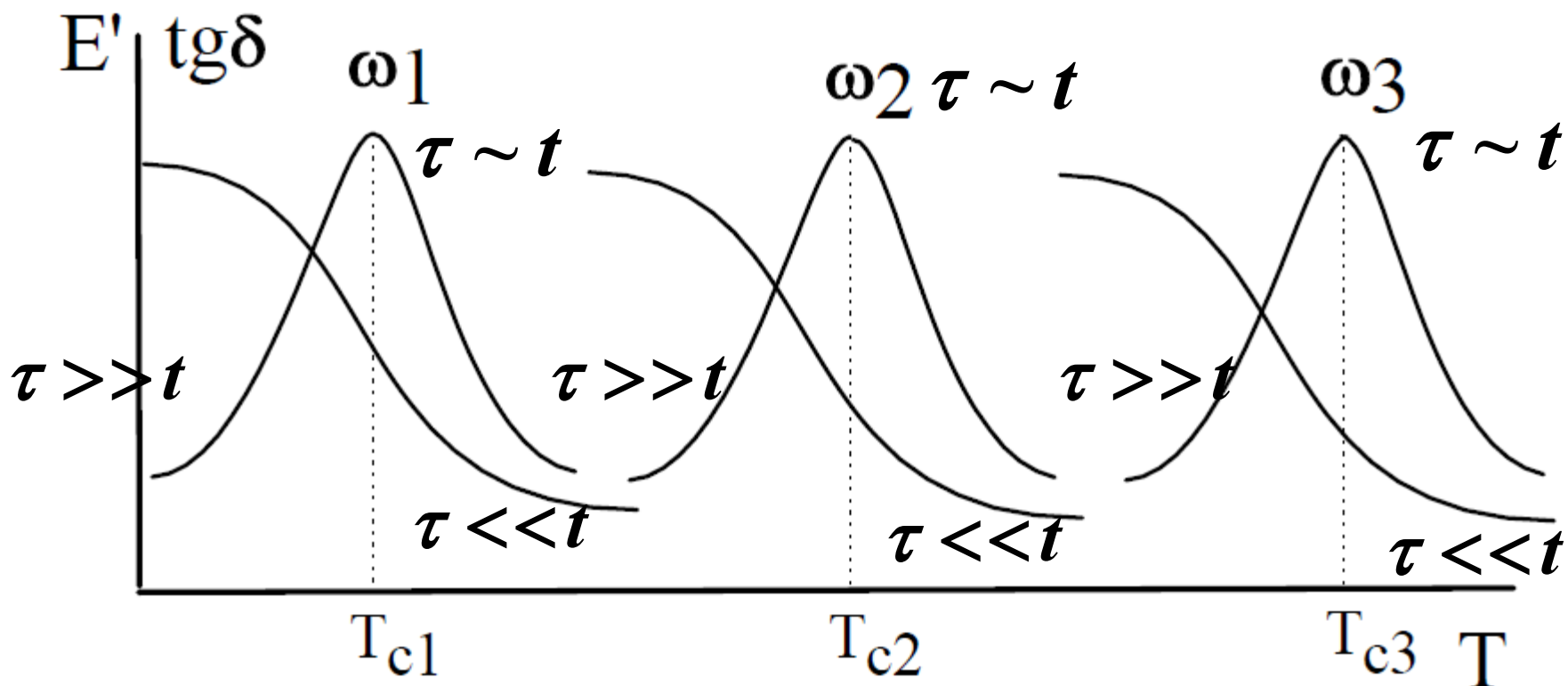
$$De \sim \tau \omega$$

Понижение  $T$  – увеличение времени релаксации  $De \rightarrow \infty$ . Увеличение частоты  $\omega$  приводит к уменьшению времени воздействия силы  $t \Rightarrow De \rightarrow \infty$ . В обоих случаях полимер становится более твердым. Наоборот, увеличение температуры  $T$  приводит к уменьшению  $\tau \Rightarrow D \rightarrow 0$ . Уменьшение частоты приводит к росту  $t \Rightarrow De \rightarrow 0$ . В обоих случаях полимер становится более текучим.

Принцип температурно-временной суперпозиции (эквивалентности): для комплекса механических свойств полимера понижение температуры эквивалентно повышению частоты воздействия, а повышение температуры эквивалентно понижению частоты воздействия.



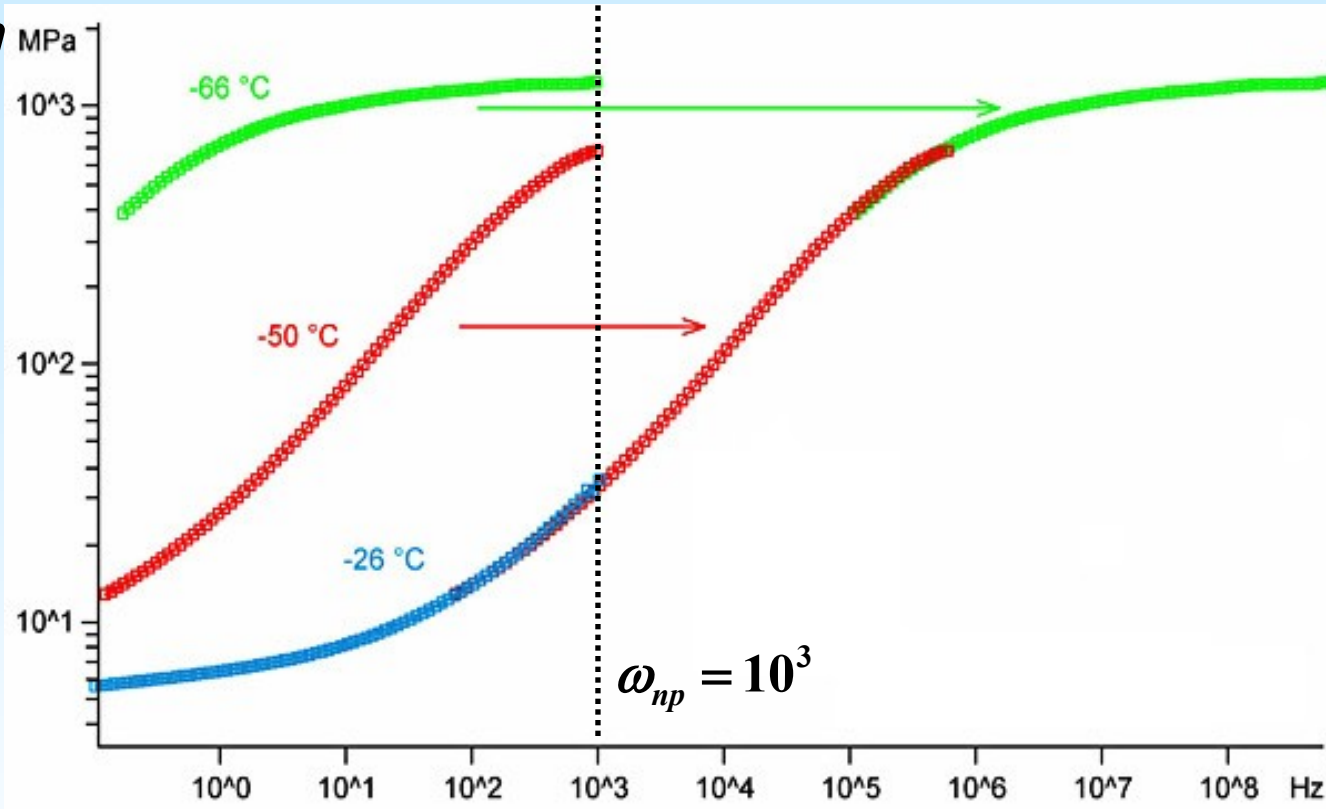
$$\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$$



Причина большого разброса температур стеклования для одного и того же полимера в литературе – разный выбор экспериментальных частот.

# В чём предсказательная сила принципа температурно-временной суперпозиции?

$\lg E'$



*Уравнение Вильямса-Ландела-Ферри*

$\lg \omega$

$$\log a_T = \log \omega_{np} - \log \omega = \frac{-C_1(T - T_{np})}{C_2 + (T - T_{np})}$$

$T_{np}$  – температура приведения (например,  $-26^\circ\text{C}$  на данном рисунке),  $\omega_{np}$  = частота приведения ( $10^3$  на данном рисунке);  $a_T$  – фактор сдвига,  $\omega$  – искомая частота,  $T$  – эквивалентная температура;  $C_1$  и  $C_2$  – эмпирические постоянные.

## ***ВЫВОДЫ:***

- 1) Циклические испытания эластомеров приводят к потере механической энергии деформации через механизм трения. Количественными критериями меры механических потерь являются коэффициент механических потерь ( $\chi$ ), модуль механических потерь ( $E''$ ) или тангенс угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ );*
- 2) Механические потери полимеров максимальны в области температуры стеклования;*
- 3) Увеличение частоты воздействия на эластомер может привести к его «затвердеванию» и потере высокоэластических свойств, т.е. к его механическому стеклованию.*