

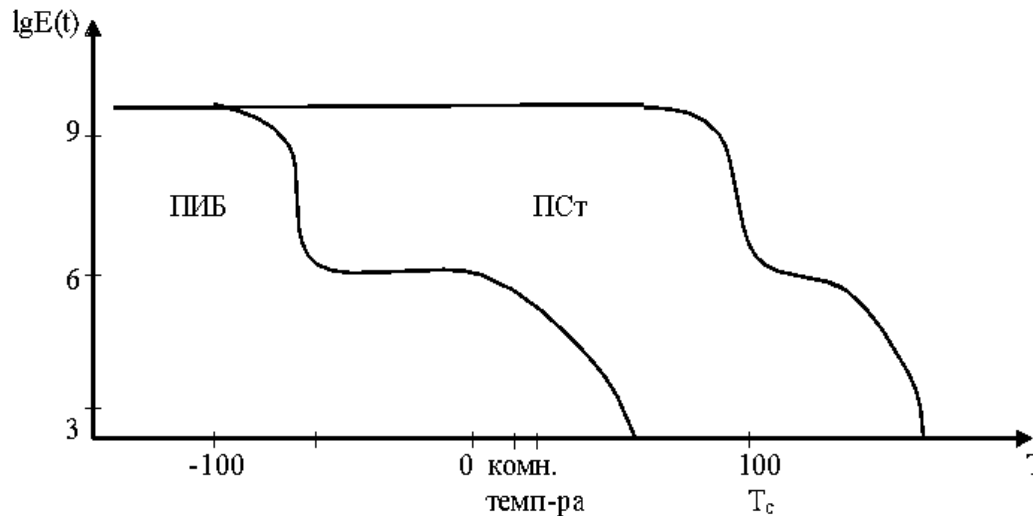
## Лекция № 9

### Механические свойства твердых полимеров

(малые деформации)

*Термин механические свойства обычно используют для характеристики соотношения напряжение - деформация. Характерная особенность механических свойств полимеров - сильная зависимость от температуры и времени воздействия.*

#### Зависимость модуля от температуры.

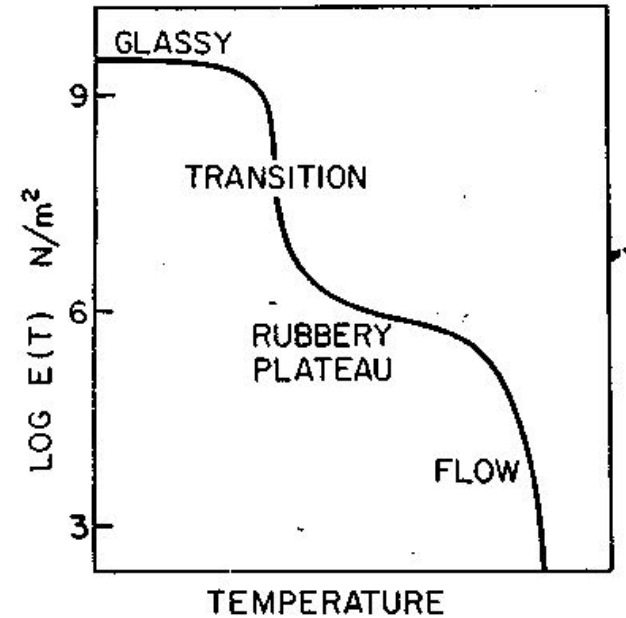
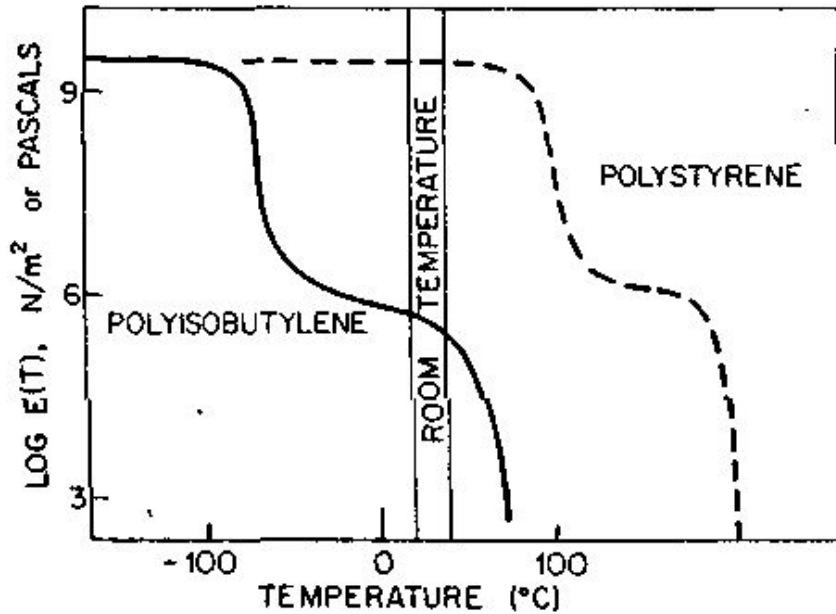


Полиизобутилен (ПИБ) - стекло до **температуры** -75 °C, при которой он переходит в высокоэластическое состояние и модуль изменяется на 3 порядка.

В области  $t_{ком}$  **наблюдается** сильное падение модуля, т.к. полимер **переходит в вязко-текучее состояние**.

Полистирол имеет тот же модуль ( $3 \cdot 10^9$ ) и переходит в каучукоподобное состояние при 100 °C. Оба полимера являются неспитыми.

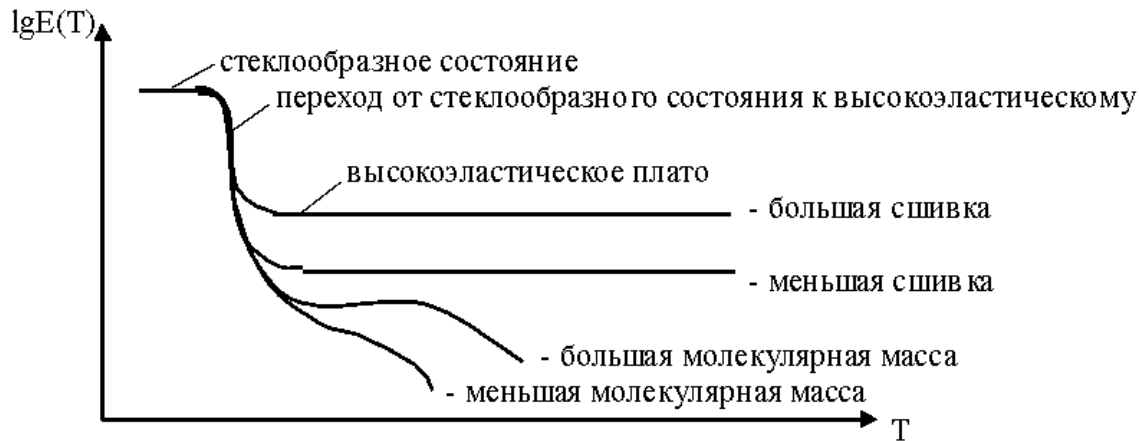
# Механические свойства



$$E \equiv \sigma / \epsilon \equiv (f/A) / (\Delta l/l)$$

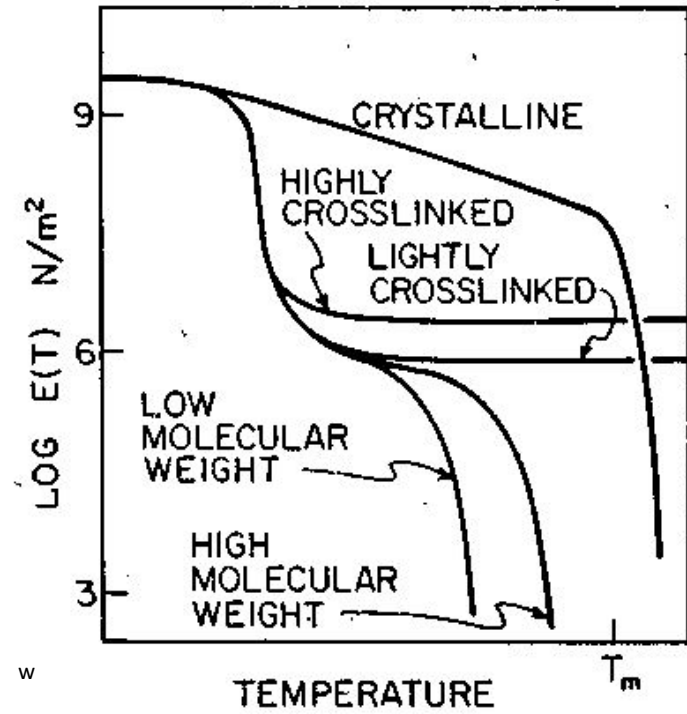
$$D \equiv \frac{\epsilon}{\sigma} \equiv \frac{1}{E}$$

Эту зависимость можно обобщить:



Имеем 4 области:

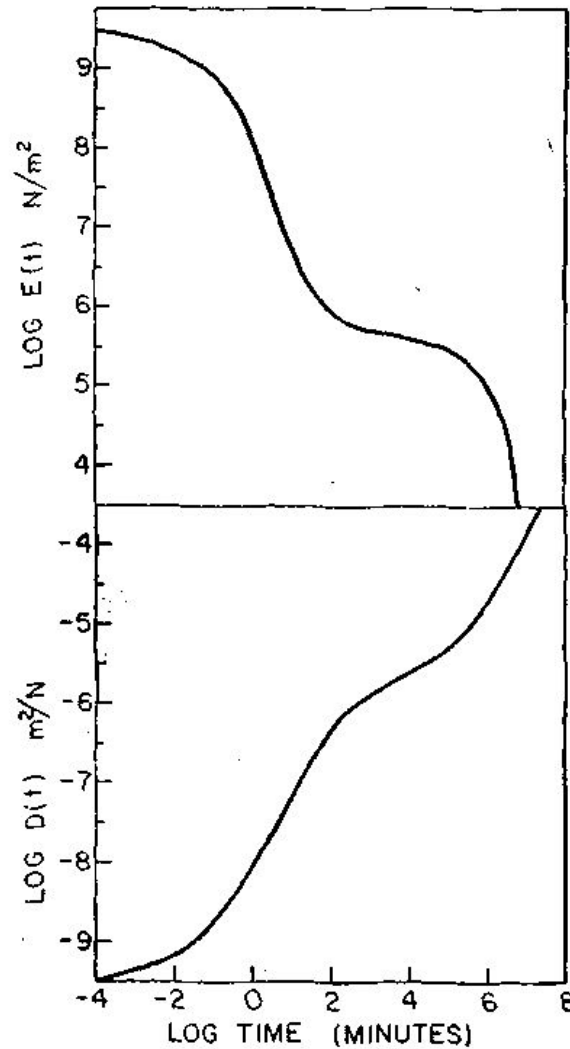
- 1) стеклообразное состояние - модуль слабо зависит от **температуры**.
- 2) переходное состояние (**переход от стеклообразного состояния к высокоэластическому**)
- 3) плато высокоэластичности - модуль слабо зависит от **температуры**. Чем больше число узлов в сетке, тем выше находится плато. Это плато для сшитых полимеров простирается до области деструкции. Чем больше молекулярная масса, тем при большей температуре образец начинает течь.
- 4) вязко-текучее состояние



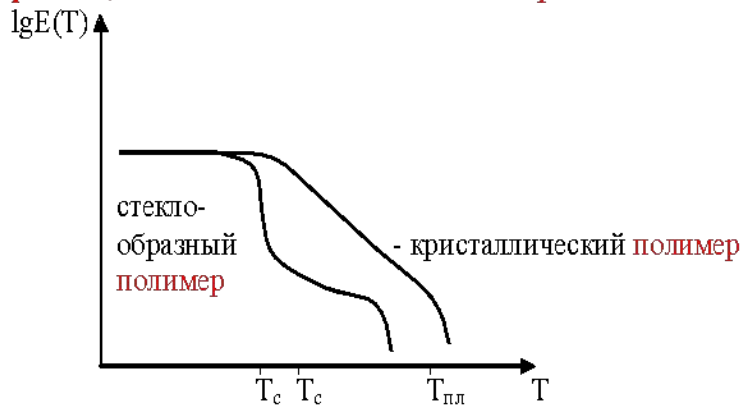
$$D(t) = \epsilon(t)/\sigma_0$$

$$E(t) = \sigma(t)/\epsilon_0$$

$$t = \int_0^t E(a)D(t-a)da$$



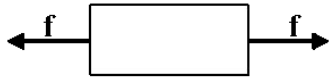
Для кристаллических полимеров эта зависимость иная. В кристаллическом полимере есть аморфные области, которые ведут себя как аморфные стеклообразные полимеры, есть и кристаллические области (макромолекулы полимеров обычно входят в состав кристаллической части не целиком, а лишь частью, т. е. тем или иным числом сегментов; другая же часть макромолекулы может оставаться в аморфной области полимера или входить в состав другой кристаллической области). Поэтому в отличие от кристаллов низкомолекулярных веществ кристаллические образования в полимерах не имеют четких граней, из-за чего их называют *кристаллитами* (т. е. несовершенными кристаллами).



При нагревании образца, содержащего 50% кристаллитов наблюдается резкое изменение модуля (либо изменяется наклон кривой), а затем резкое падение модуля.

## Виды деформаций:

1) Растяжение (сжатие):



$\varepsilon = (L_0 - L) / L_0$  - относительная деформация

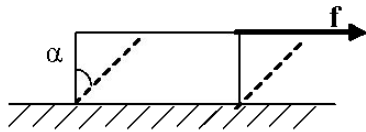
$\sigma = f / S_0$  - условное напряжение,

$S_0$  - исходное поперечное сечение

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \text{ - относительная деформация}$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ - закон Гука, } E \text{ - модуль Юнга}$$

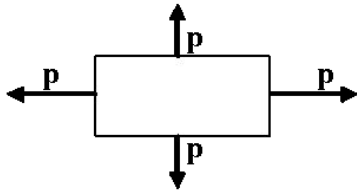
2) Простой сдвиг (изменение формы):



$\gamma = \operatorname{tg} \alpha$  - деформация сдвига,  $\alpha$  - угол сдвига

$\sigma = G\gamma$  - напряжение сдвига,  $G$  - модуль сдвига

### 3) Всестороннее сжатие (растяжение):



$p$  - сжимающее напряжение (давление)

$K$  - модуль всестороннего сжатия

$$K = \frac{p}{[\delta V/V]}$$

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{V - V_0}{V_0} \text{ - относительное изменение объема; изменяется только объем}$$

Податливость: величина, обратная модулю

$$(J = 1/G, B = 1/K, D = 1/E)$$

Соотношение модулей:  $E = 3K(1 - 2\mu) = 2(1 + \mu)G$ ,

$\mu$  - коэффициент Пуассона (отношение поперечного сдвига к продольному растяжению при однострастяжении)

при  $\mu = 0.5$  - нет изменения объема при растяжении,

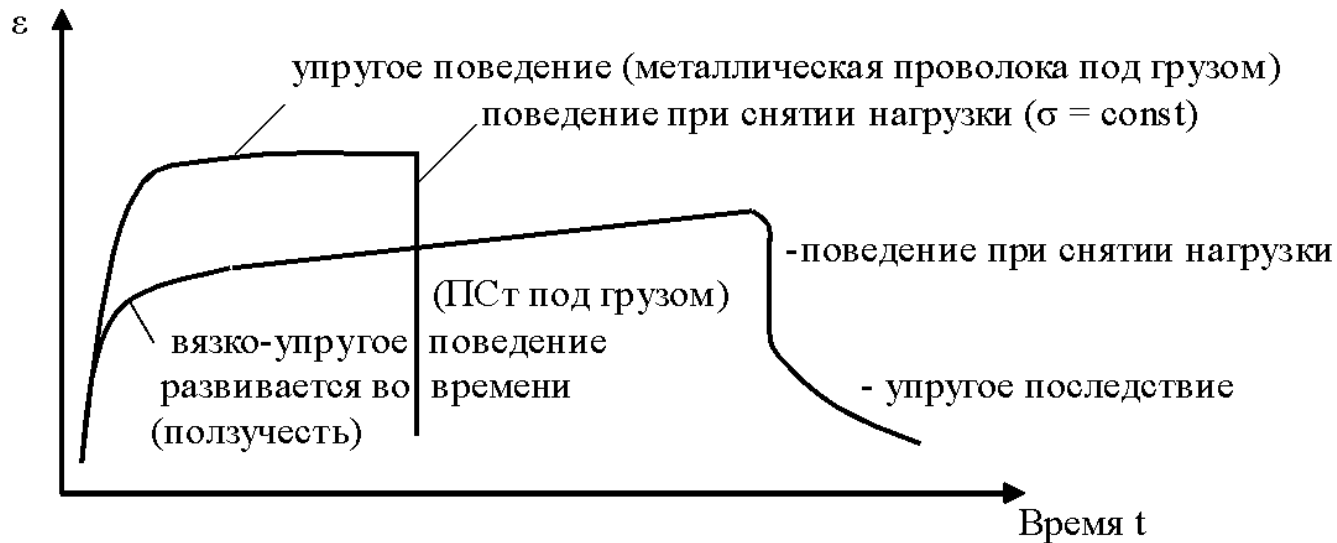
$\mu = 0.4996$  - для каучука,

$\mu = 0.2 - 0.4$  - для твердых полимеров

$\mu = 0.5$   $E = 3G$  - для эластомеров

## Зависимость деформации от времени воздействия

Рассмотрим характер изменения деформации от времени при нагружении металлической проволоки и полистирольного образца постоянным напряжением  $\sigma$ :



Ползучесть развивается при постоянном напряжении  $\sigma$ .

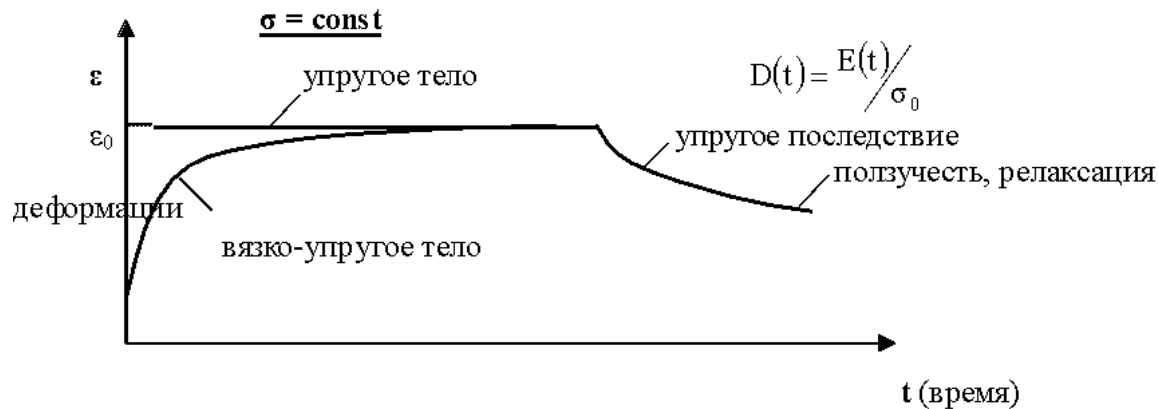
Упругая податливость:  $D(t) = E(t)/\sigma_0$



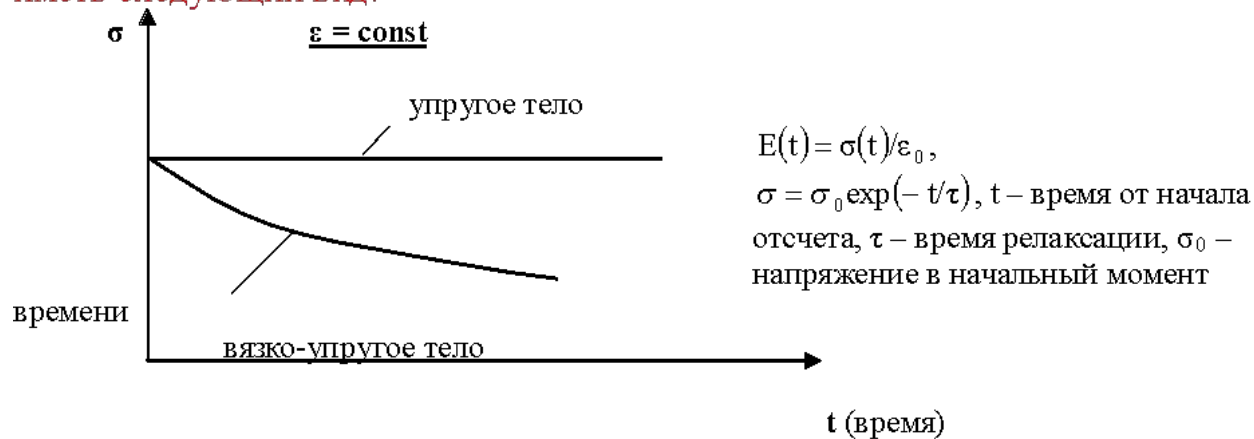
## Релаксационные явления

*Релаксационные процессы* - процессы перехода из одного равновесного состояния в другое.

Теперь рассмотрим случай релаксации напряжения. Образец быстро растягивают до  $\epsilon_0$ , и наблюдают, что будет происходить. В результате получается следующая картина:



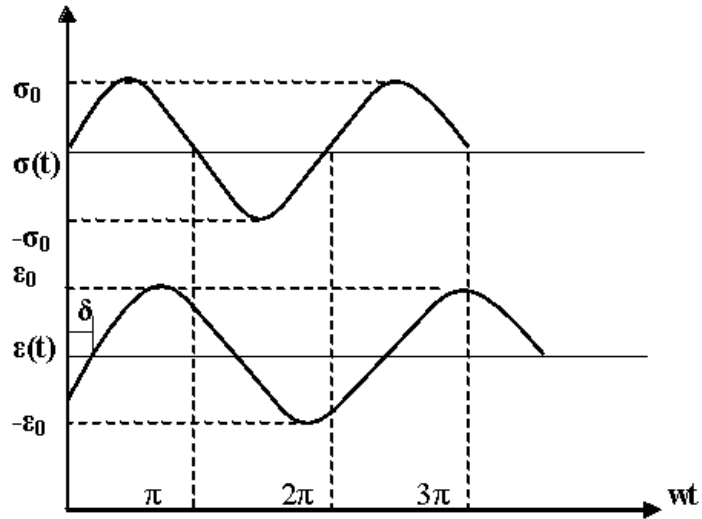
Зависимость напряжения при постоянной величине деформации будет иметь следующий вид:



С понижением температуры релаксационные процессы замедляются.

*Динамический механический метод* - метод изучения релаксационных свойств полимеров.

Рассмотрим релаксационные процессы при циклических деформациях. Чаще всего образец подвергают синусоидальной нагрузке. Для упругого тела синусоиды совпадают, для полимера в образце не успевает установиться деформация и наблюдается отставание. Можно наблюдать гистерезис (гистерезисом называется несовпадение прямых и обратных зависимостей различных процессов).



$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t),$$

где  $\omega = 2\pi/T$ ,  $T$  – период колебания

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta),$$

Напряжение можно разложить на:

$$\sigma' = \sigma_0 \cos \delta$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \sin \delta$$

$$\sigma' / \varepsilon_0 = \left[ \sigma_0 / \varepsilon_0 \right] \cos \delta = E'$$

$$\sigma'' / \varepsilon_0 = \left[ \sigma_0 / \varepsilon_0 \right] \sin \delta = E''$$

$\tan \delta = E'' / E'$  – тангенс угла механических

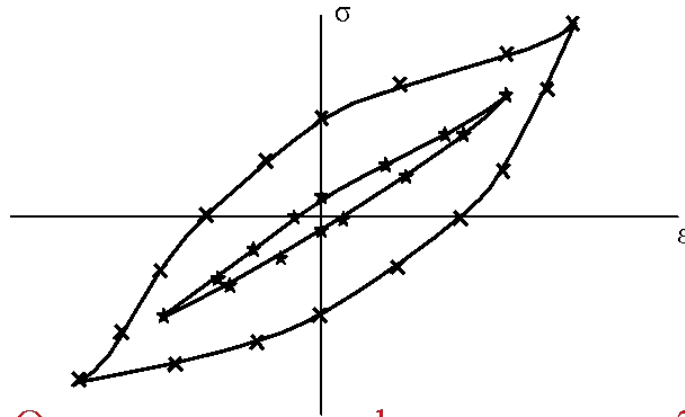
потерь;  $\delta$  представляет собой разность фаз между напряжением и деформацией.

$E'$  – упругий динамический модуль;  $E''$  – модуль потерь;  $\sigma'$  – совпадает по фазе с деформацией;

$\sigma''$  – отличается на  $90^\circ$ .

Если период действия силы сравним с релаксационным периодом, то напряжение и деформация не будут совпадать по фазе. В определенный период времени появляется высокоэластическая деформация, причем ее величина не соответствует значению напряжения, действующего в данный момент времени.

## Гистерезисные потери (механические)



× - большие потери  
★ - малые потери

Остаточная деформация объясняется характером высокоэластичности.

В области стеклообразного состояния и высокоэластичного угол  $\delta$  очень мал,  $\text{tg}\delta$  - малая величина. В области перехода из стекла в высокоэластичное  $\text{tg}\delta$  - большая величина.

Плотность работы (работа, отнесенная к объему образца) равна:

$$A = \pi \cdot \sigma_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \sin \delta$$

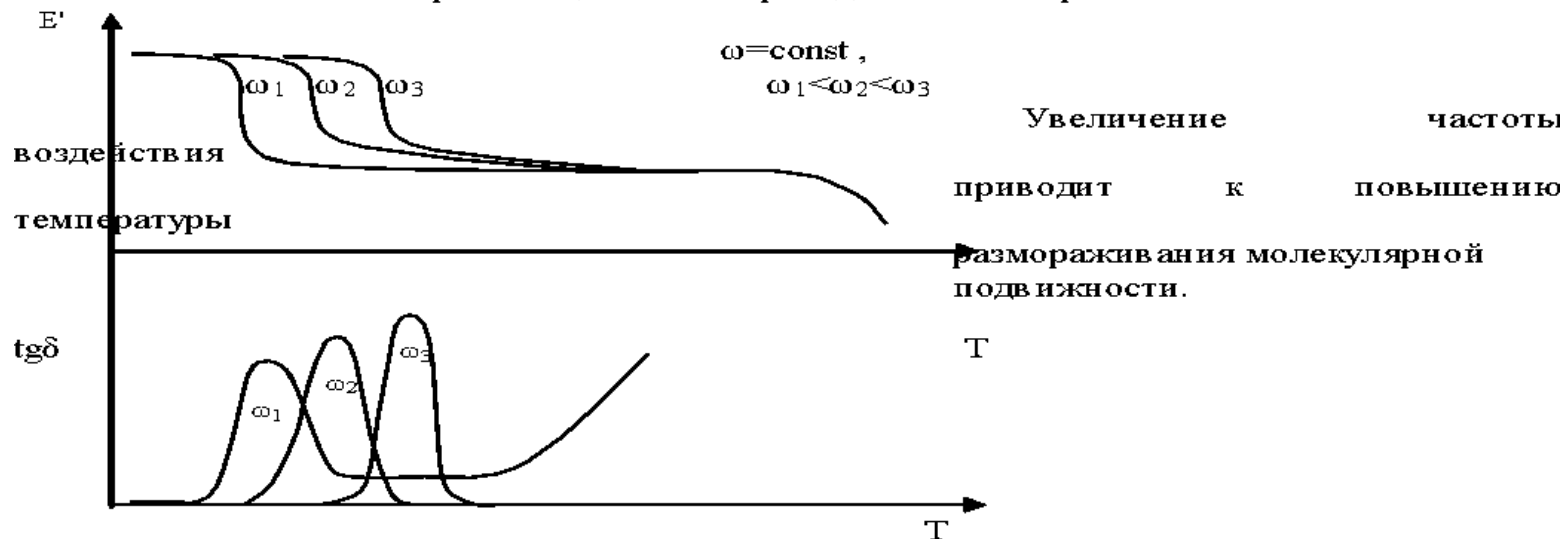
В твердом состоянии и высокоэластичном:

$$E' > E''$$

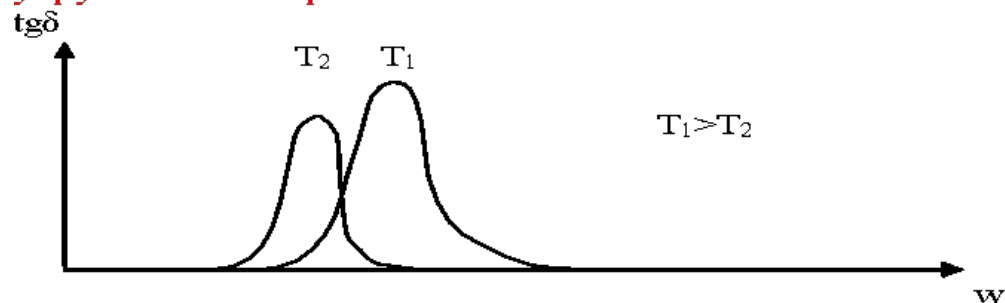
$$E' \approx 10^9 \text{ Па}$$

$$E'' \approx 10^7 \text{ Па}, \text{tg}\delta \approx 0,01$$

Угол сдвига фаз зависит от частоты и температуры. Изучая зависимость  $\text{tg}\delta - T$ , можно выявить области релаксационных переходов в полимере.



На рисунках приведена зависимость тангенса угла сдвига фаз от частоты воздействия силы и температуры. Очевидно, что угол сдвига фаз отсутствует при очень малых и очень больших значениях частоты и температуры: при малой частоте или большей температуре потому, что релаксационные процессы успевают пройти полностью за время действия силы, а при большей частоте или очень низкой температуре потому, что релаксационные процессы не успевают пройти до конца и материал ведет себя как упругое стеклообразное тело.



$\delta$  – отсутствует при очень малых и очень больших значениях  $\omega$  и  $T$ . При малой  $\omega$  и большой  $T$  потому, что релаксационные процессы не успевают пройти полностью за время действия силы, а при большой  $\omega$  и малой  $T$  – из-за того, что релаксационные процессы не успевают пройти до конца, и материал ведет себя как упругое стеклообразное тело.

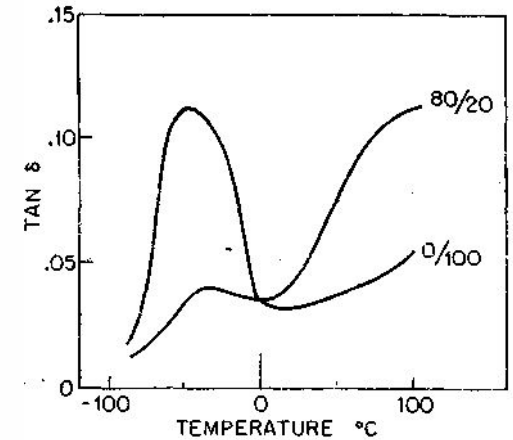
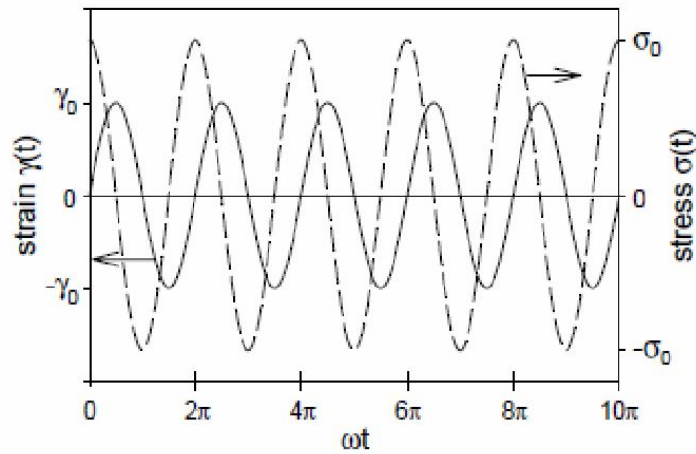


Figure 7.27: Oscillatory strain (solid curve and left axis) and oscillatory stress (dashed curve and right axis) are out-of-phase for a Newtonian liquid. The stress leads the strain by phase angle  $\delta = \pi/2$ .

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$\sin(\omega t + \delta) = \cos \delta \sin(\omega t) + \sin \delta \cos(\omega t)$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

$$G_{eq} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega)$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$$

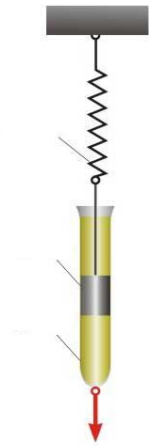
The viscoelastic liquid has  $G'' \gg G'$  at low frequencies.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

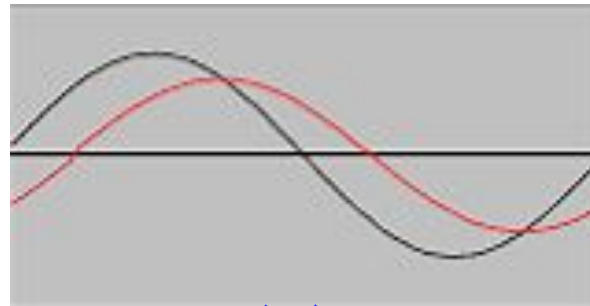
$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

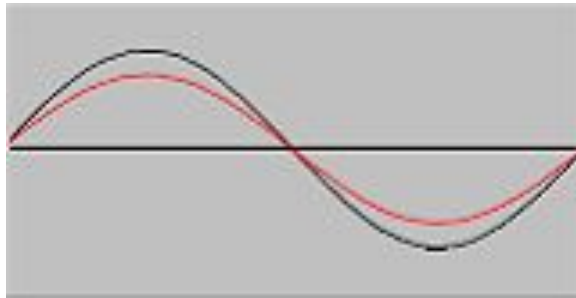
# Циклические нагрузки



$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t$$

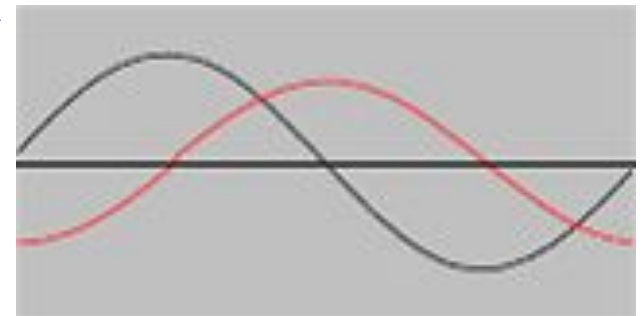


$$\varepsilon' = \varepsilon_0' \cdot \sin \omega t$$



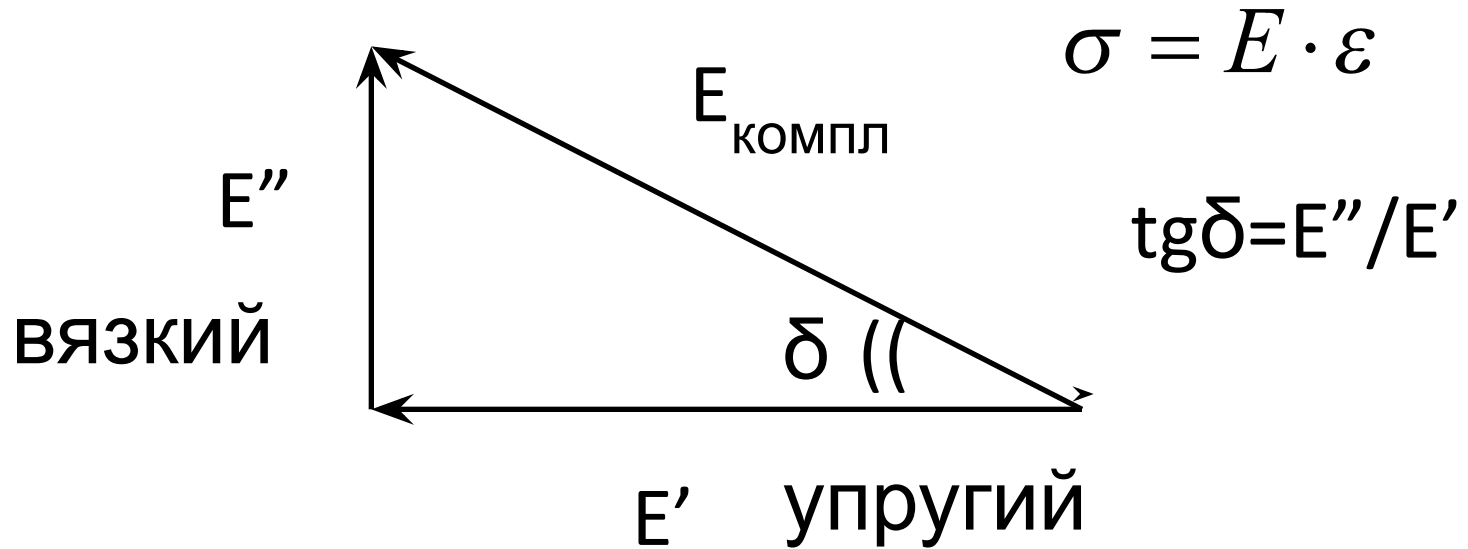
Упругий элемент

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0'' \cdot \cos \omega t$$



Вязкий элемент

# Тангенс угла механических потерь



$\text{tg} \delta = f(T, \omega)$  – дает спектр времен релаксации при  $t = \tau$ .

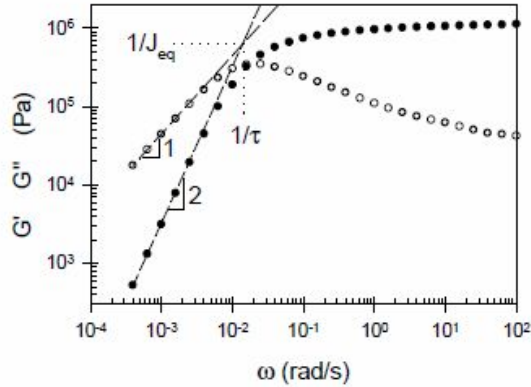
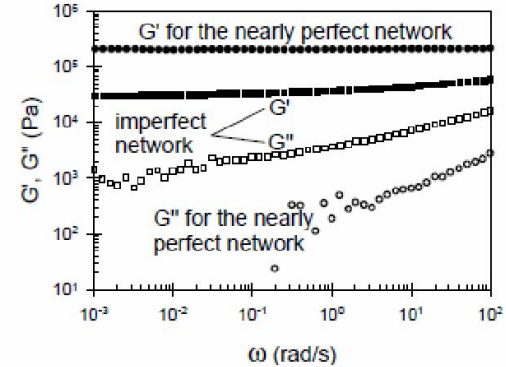


Figure 7.28: Oscillatory shear response of a linear polybutadiene at 25 °C, with  $M_w = 925,000 \text{ g/mole}$  and  $M_w/M_n < 1.1$ . Filled symbols are the storage modulus  $G'$  and open symbols are the loss modulus  $G''$ . The crossing of the terminal slopes of 1 and 2 (dashed lines) determines the relaxation time and the steady state recoverable compliance.



Oscillatory shear response of two polydimethylsiloxane networks at 30 °C. Filled symbols are the storage modulus  $G'$  and open symbols are the loss modulus  $G''$ . The circles are nearly perfect networks made by end-linking linear chains of  $M_n = 20,000 \text{ g/mole}$  with two reactive ends. The

Technique	Apply	Measure	Determine
step strain	constant strain $\gamma$	stress $\sigma(t)$	relaxation modulus $G(t) = \sigma(t)/\gamma$
steady shear	constant rate $\dot{\gamma}$	steady stress $\sigma$	viscosity $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$
creep & recovery	constant stress $\sigma$	strain $\gamma(t)$	compliance $J(t) = \gamma(t)/\sigma$
oscillatory strain	$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$	$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$	$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$ ; $G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$
oscillatory stress	$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$	$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta)$	$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta$ ; $G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$

**Table 7.1** Comparison of linear viscoelastic experimental methods

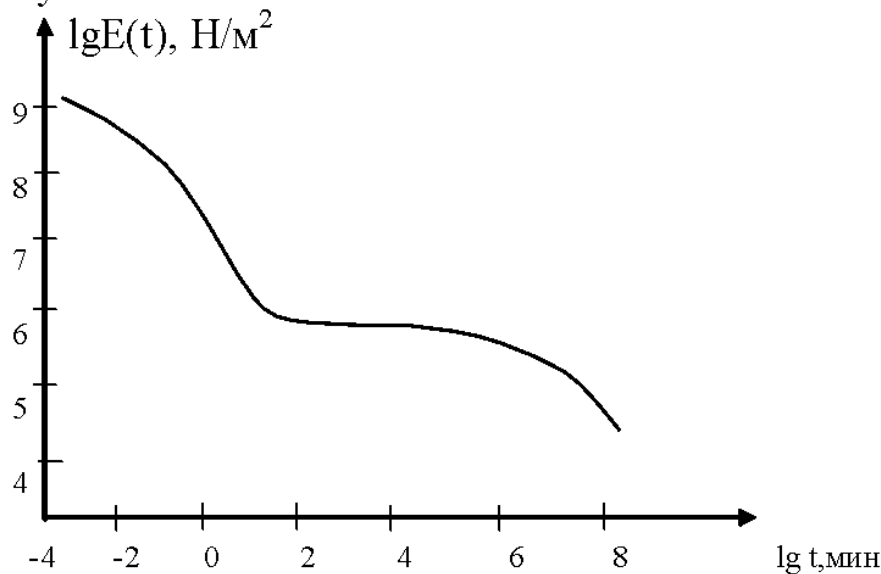


Влияния температуры и времени воздействия на полимер тесно взаимосвязаны и выражаются *принципом температурно-временной эквивалентности, или температурно-временной суперпозиции.*

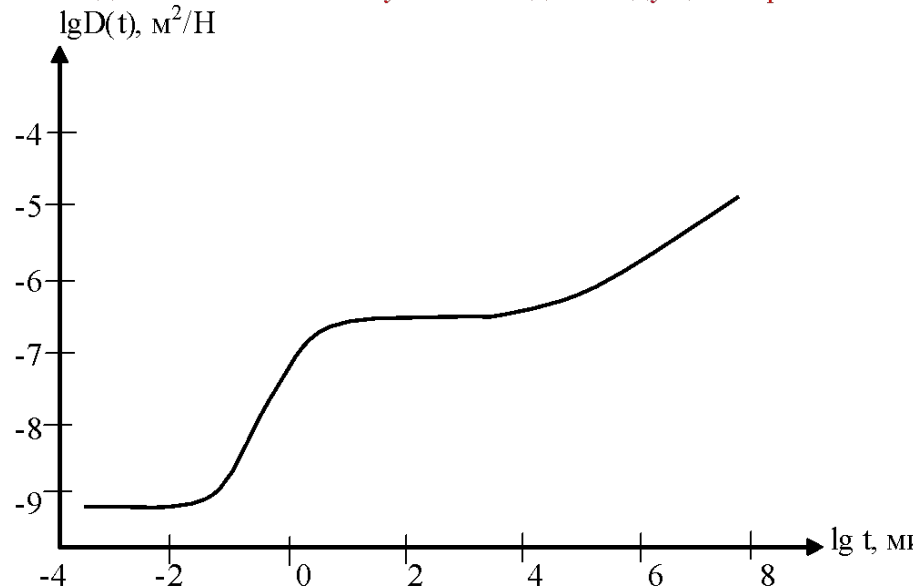
Этот принцип устанавливает эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства полимеров.

Уменьшение частоты (увеличение времени воздействия) эквивалентно повышению температуры, и наоборот, повышение температуры эквивалентно понижению частоты (увеличению времени воздействия).

Зависимость модуля от времени воздействия представлена на рисунке:

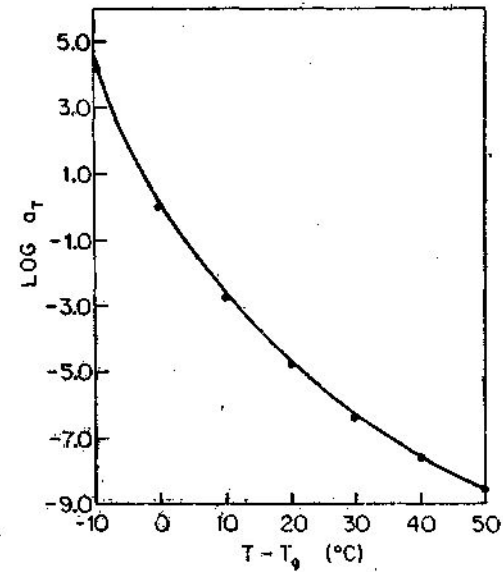
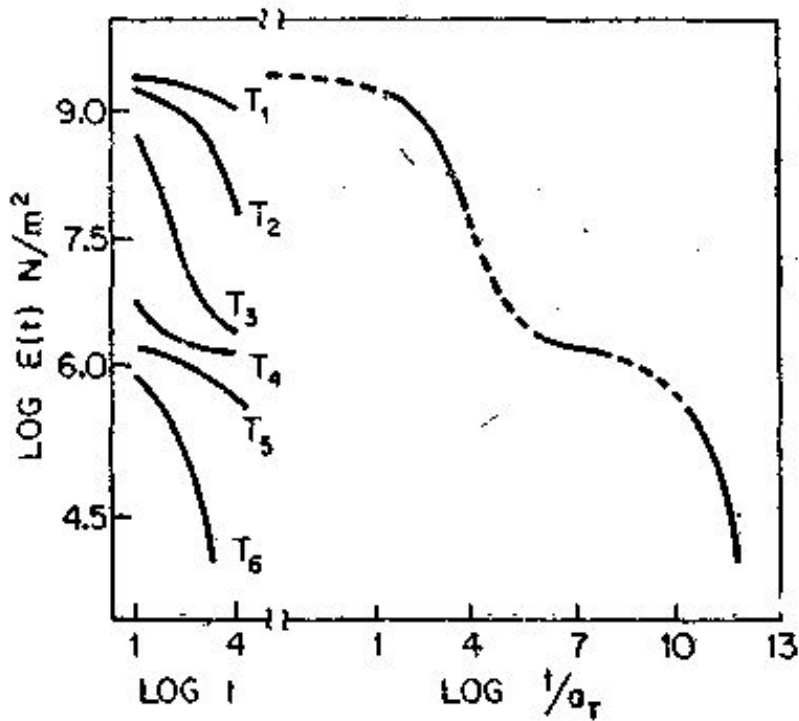


Податливость в этом случае выглядит следующим образом:

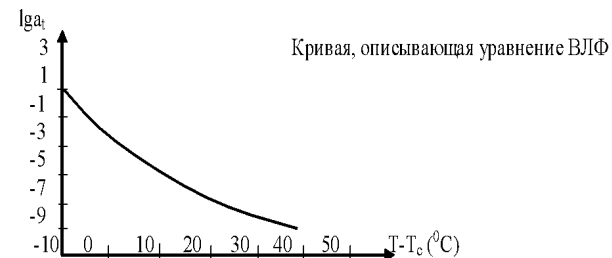
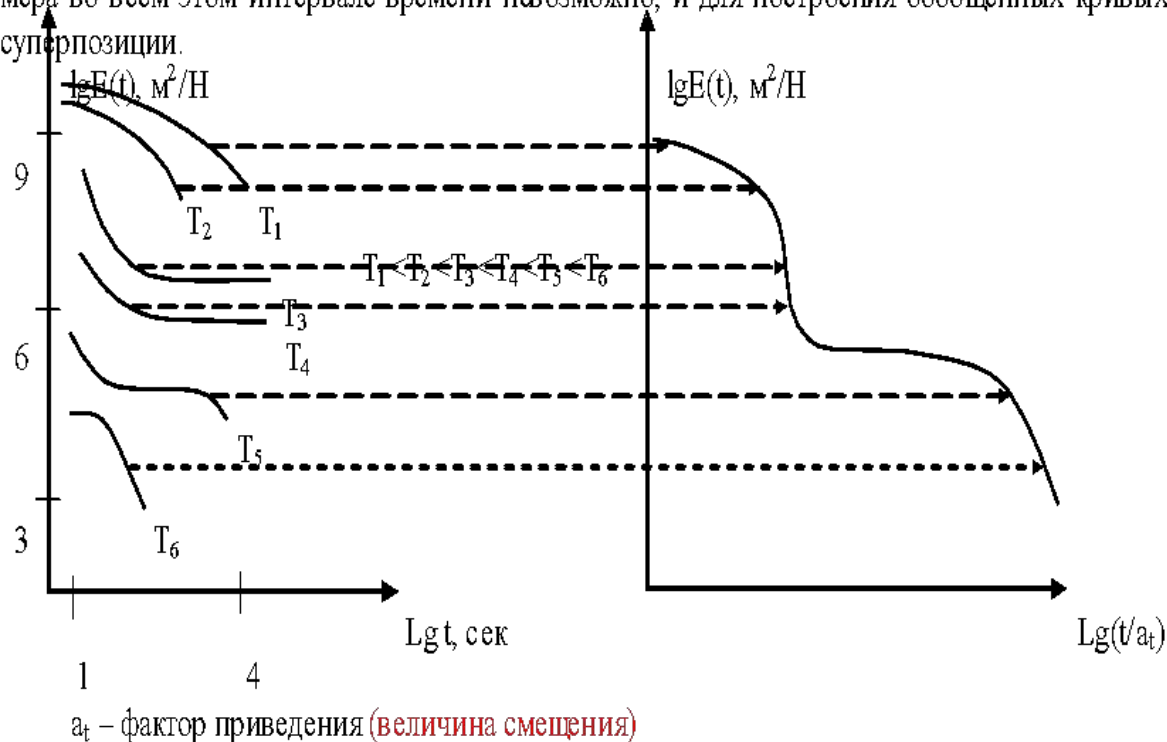


# Мастер кривая

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$



Обобщенные кривые получены из экспериментов по релаксации напряжения ( $\lg E - \lg t$ ) и по ползучести ( $\lg D - \lg t$ ) для умеренно высокомолекулярного полистирола ( $M_w = 267000$ ). Шкала времени – 12–15 порядков. В реальных экспериментах измерить поведение полимера во всем этом интервале времени невозможно, и для построения обобщенных кривых используют принцип температурно-временной суперпозиции.



$$\text{lga}_t = -\frac{c_1(T - T_c)}{c_2 + (T - T_c)} = -\frac{17.4(T - T_c)}{51.6 + (T - T_c)}$$

- это выражение называют уравнением

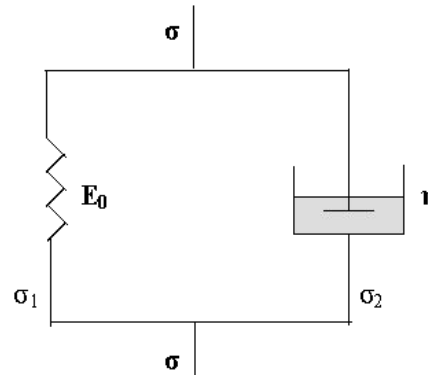
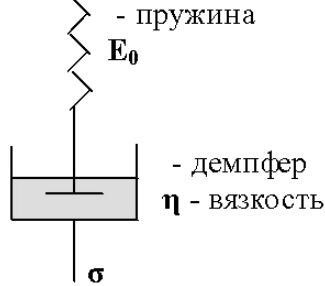
Вильямса-Ланделла-Ферри (уравнение ВЛФ), оно позволяет рассчитать фактор приведения для любого полимера и приблизительно рассчитать его механические свойства при различных условиях испытаний.

Величина смещения при повышении температуры неодинакова для разных полимеров, она зависит от гибкости их макромолекул, т. е. химической природы полимера. Однако есть температура, при которой все полимеры имеют одинаковую гибкость, - это температура стеклования. Существует одна общая для всех полимеров кривая зависимости  $a_t$  от температуры, если температура для каждого полимера отсчитывается от его температуры стеклования.

## Механические модели для описания вязко-упругого поведения полимеров

Пружина моделирует "упругое поведение"; поршень в сосуде с вязкой жидкостью моделирует "неупругое поведение". Из этих элементов собираются модели. Модель Кельвина – Фойгта

### Модель Максвелла:



$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{тек}}, \varepsilon_{\text{упр}} = \sigma/E_0$$

$$d\varepsilon_{\text{упр}}/dt = 1/E_0 \cdot d\sigma/dt \text{ - пружина}$$

$$d\varepsilon_{\text{тек}}/dt = \sigma/\eta \text{ - демпфер}$$

$$d\varepsilon/dt = 1/E_0 \cdot d\sigma/dt + \sigma/\eta \quad (1)$$

Релаксация напряжения

$\sigma_0$  при  $t=0$ ,  $\sigma(t) - t$

$d\varepsilon/dt = 0$ , т.е. напряжение в конце концов упадет до 0

$$d\sigma/dt = -\sigma/\tau$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

$$E(t) = E_0 e^{-t/\tau}$$

$\tau$  - время релаксации,  $\tau = \eta/E_0$

$t = \tau \rightarrow \sigma = \sigma_0 / e$ , т.е.  $\tau$  - время релаксации, за которое  $\sigma_0$  уменьшится в  $e$  раз.

1) при  $t \gg \tau \rightarrow \sigma \rightarrow \sigma_0/e^\infty \rightarrow 0$ , что подтверждает опыт;

2) при  $t \ll \tau \rightarrow t/\tau \rightarrow 0, \sigma \rightarrow \sigma_0$ . т.е. релаксация не успевает пройти, и начальное  $\sigma_0$  сохраняется в течение

всего кратковременного опыта.

*Модель Максвелла наглядна для релаксации напряжения.*

Ползучесть

$$\sigma = \text{const}, d\sigma/dt = 0$$

Из (1)  $d\varepsilon/dt = \sigma/\eta$  - одна из форм выражения закона Ньютона.

*Под действием постоянного напряжения происходит вязкое течение во все время действия силы.*

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \varepsilon - \text{одинаково для всех элементов}$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + \eta \cdot (d\varepsilon/dt), \sigma/E - \varepsilon = \eta/E \cdot d\varepsilon/dt$$

$$\sigma/E - \varepsilon = y, dy/dt = -d\varepsilon/dt, y = -\tau \cdot (dy/dt),$$

$$dt = -\tau \cdot (dy/y),$$

$$dt/t = dy/y$$

$$\varepsilon = \sigma/E \cdot (1 - e^{-E t/\eta}) = \sigma/E \cdot (1 - e^{-t/\tau}), \text{ после}$$

снятия нагрузки  $\sigma$

$$E \cdot \varepsilon = -\eta \cdot (d\varepsilon/dt), d\varepsilon/\varepsilon = -dt/\tau, \ln \varepsilon = -t/\tau,$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

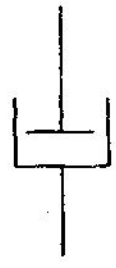
$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta}$$

SPRING



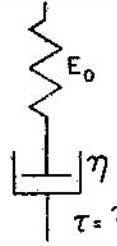
$$\sigma = E_0 \epsilon$$

DASHPOT



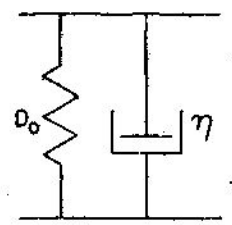
$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta}$$

MAXWELL



$$E(t) = E_0 e^{-t/\tau}$$

VOIGT



$$D(t) = D_0 (1 - e^{-t/\tau})$$

Максвелл  $\epsilon = \epsilon_y + \epsilon_T$

Фойгт  $\sigma = \sigma_y + \sigma_T = E\epsilon + \eta d\epsilon/dt$

$$d\epsilon/dt = 0 \quad \tau = \eta/E$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}, \quad E(t) = E_0 e^{-t/\tau}$$

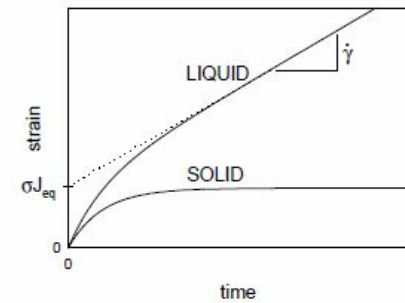


Figure 7.24: Strain from a creep experiment with constant applied stress  $\sigma$  for a viscoelastic solid (lower curve) and a viscoelastic liquid (upper curve). The slope at long times is the steady shear rate  $\dot{\gamma}$ , from which the viscosity is calculated as  $\eta = \sigma/\dot{\gamma}$  (the viscosity of any solid is infinite, corresponding to zero slope). The extrapolation of this straight line to zero time (dotted line) gives the elastic part of the strain, from which the recoverable compliance  $J_{eq}$  is determined.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E_0} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

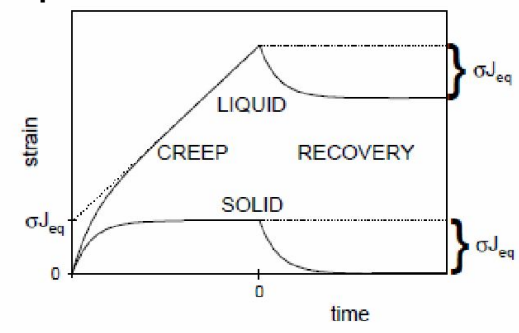
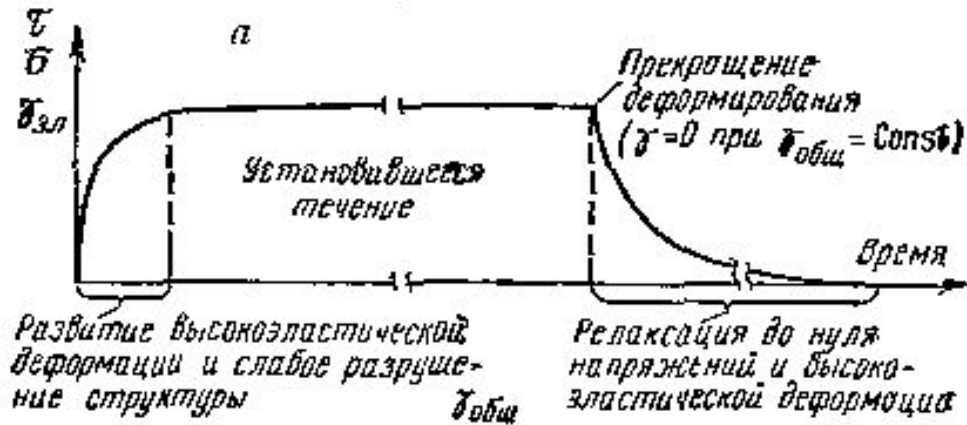


Figure 7.25: Strain from a creep experiment with constant applied stress  $\sigma$  followed by a creep recovery experiment (starting at  $t = 0$ ) with zero applied stress, for a viscoelastic solid (lower curves) and a viscoelastic liquid (upper curves). The recoverable compliance can be determined from either creep or recovery. All deformation is recovered for solids but only the elastic part of



# Деформация высокоэластических полимеров

Постоянная скорость сдвига

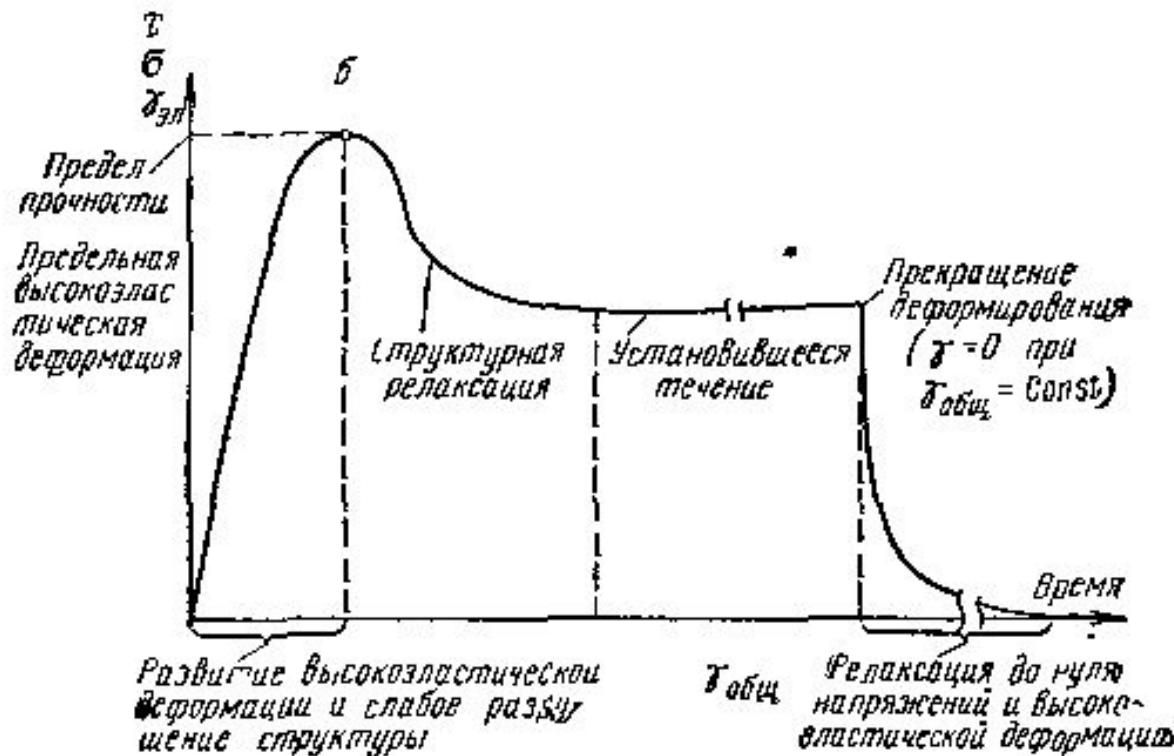


Рис 109 Зависимость касательного, нормального напряжения и высокоэластической деформации от общей деформации при различных скоростях сдвига.

а — низкая постоянная скорость сдвига, б — высокая постоянная скорость сдвига.

А.А. Тагер.  
Физико-химия полимеров

# Деформация высокоэластических полимеров

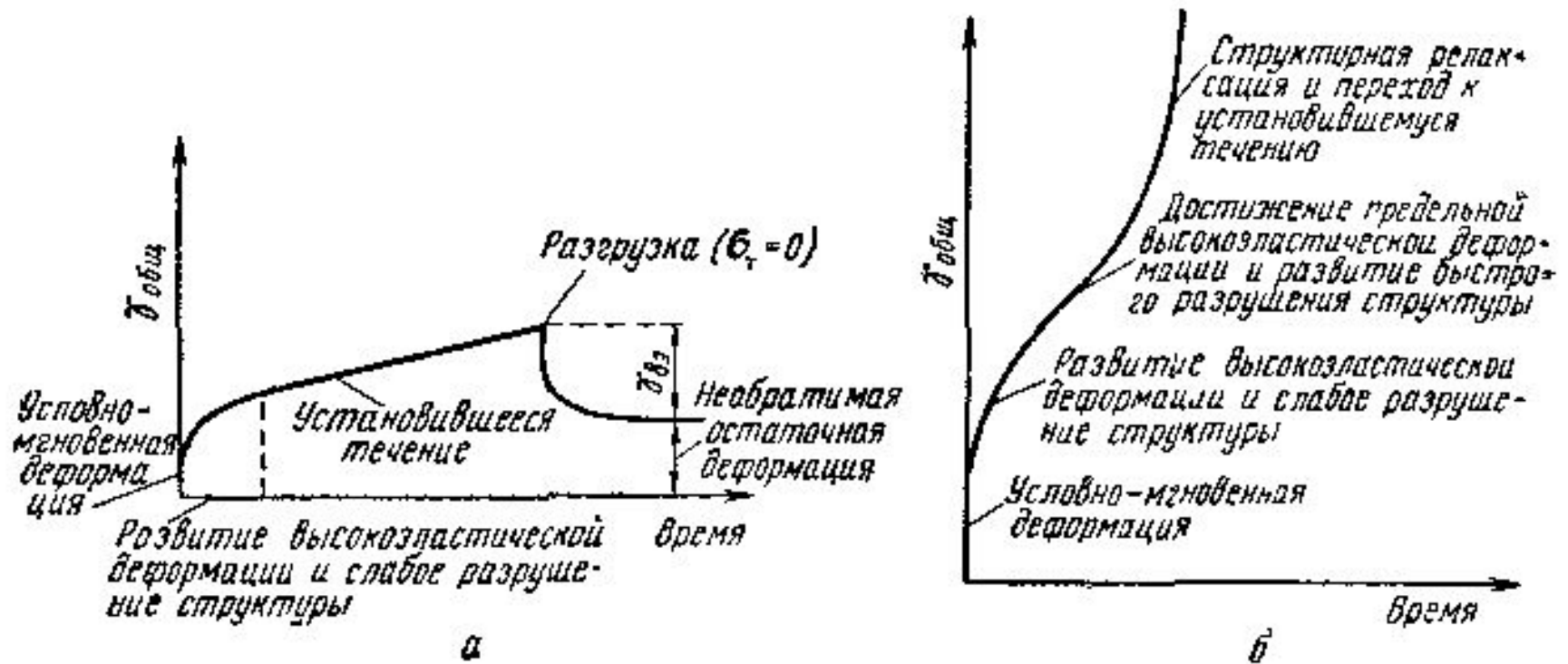
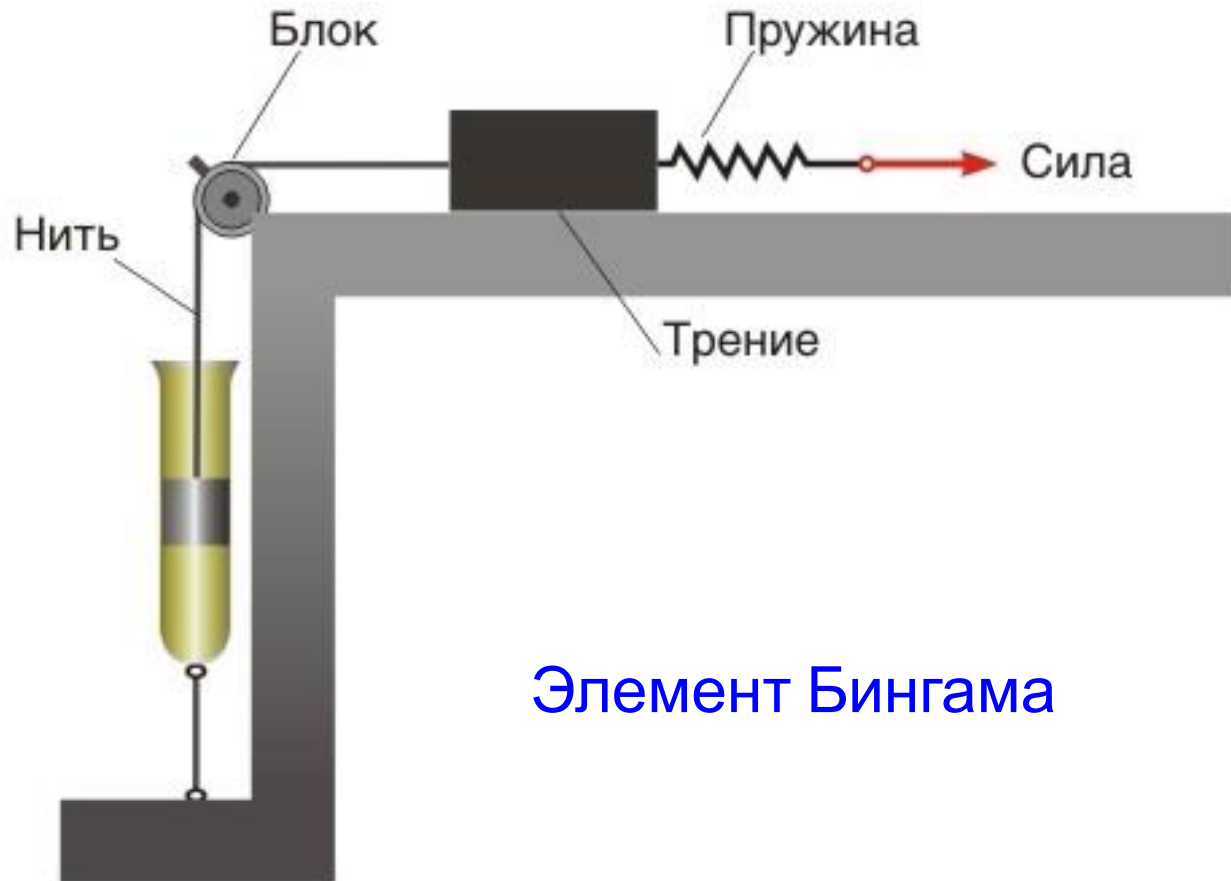


Рис 108 Изменение деформации во времени при различных напряжениях сдвига.

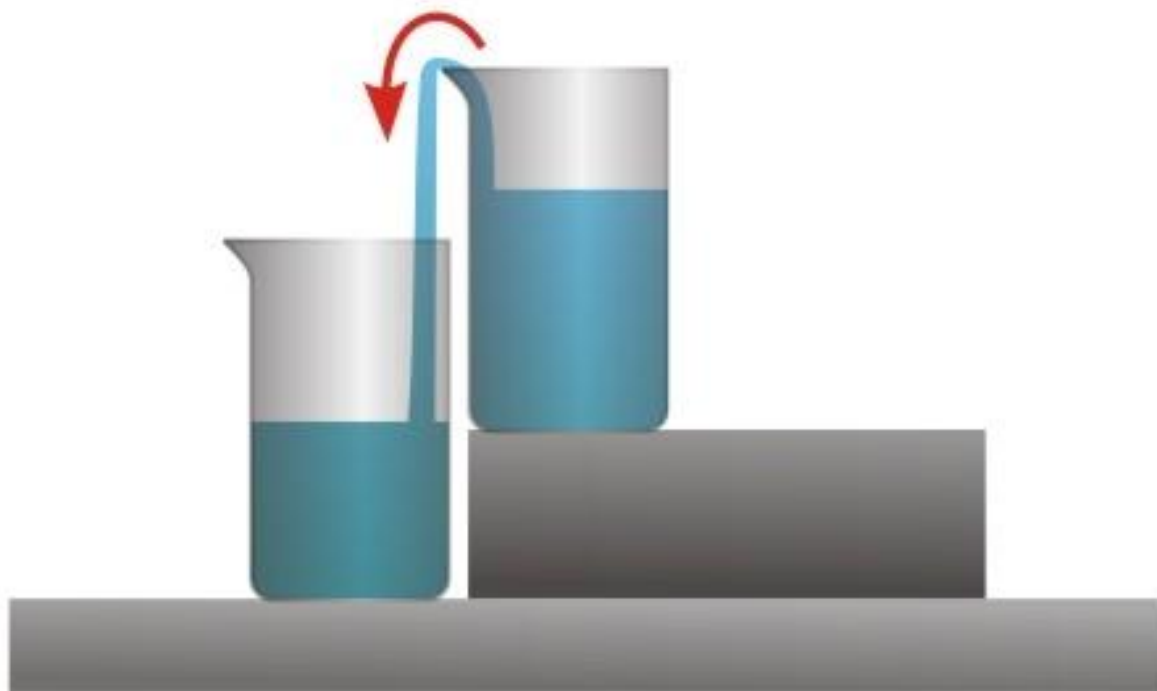
а — низкое постоянное напряжение сдвига, б — высокое постоянное напряжение сдвига

# Ползучесть



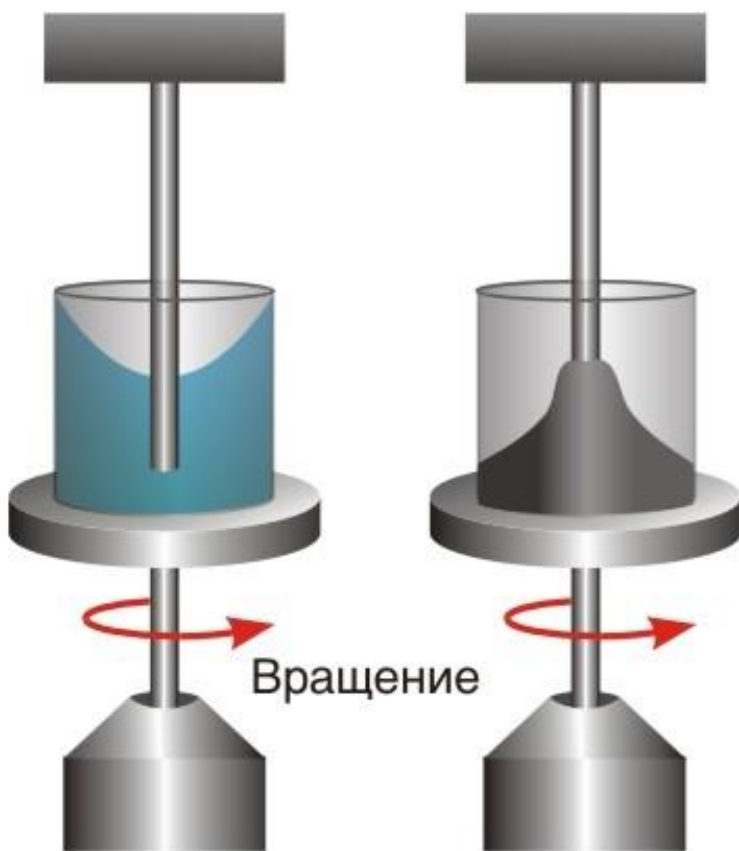


# Высокоэластичность вязкотекучего состояния



При определенных значениях напряжения сдвига вязкая жидкость проявляет высокоэластические свойства

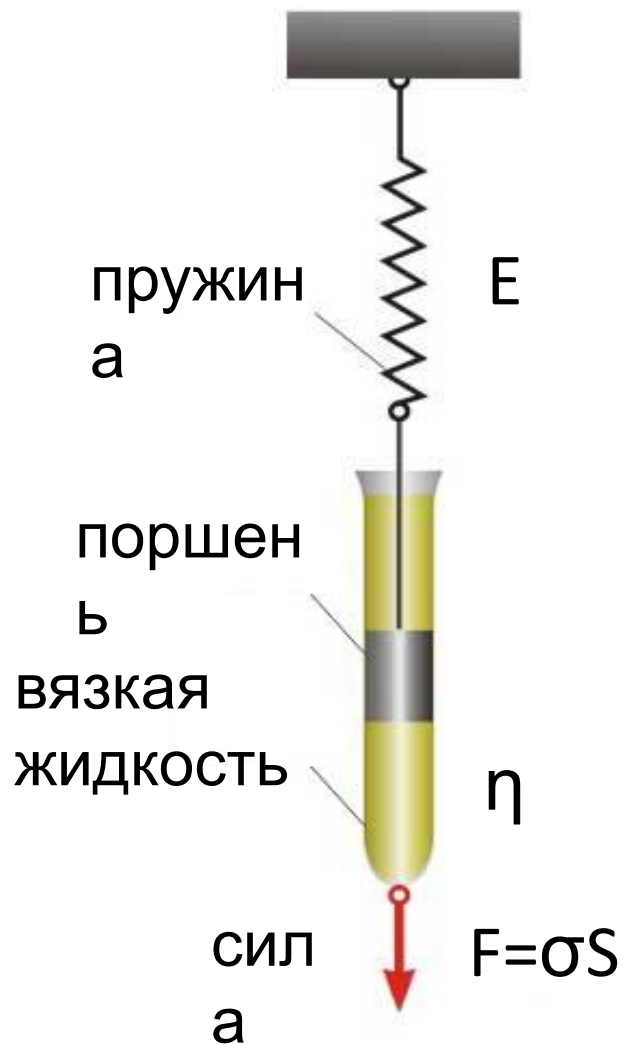
# Высокоэластичность вязкотекучего состояния



Эффект  
Вейсенберга

При больших скоростях деформирования вязкоупругие жидкости способны к большим обратимым высокоэластическим деформациям

# Вязкоупругие системы



- **Течение** – это деформация сдвига.

$$\sigma_{сд} = \eta_{сд} \cdot \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\eta_{сд} = G_{сд} \cdot \tau$$

# СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ И СКОРОСТИ СДВИГА

$$\sigma_{cd} = \eta_{cd} \cdot \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\eta = const$$

Ньютоновская жидкость

$$\eta = f\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)$$

Неньютоновская жидкость

$$\frac{d\gamma}{dt} = k \cdot \sigma^{\nu}$$

$$\eta = \frac{1}{k} \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^{-\left(1-\frac{1}{\nu}\right)}$$

# Наибольшая ньютоновская вязкость

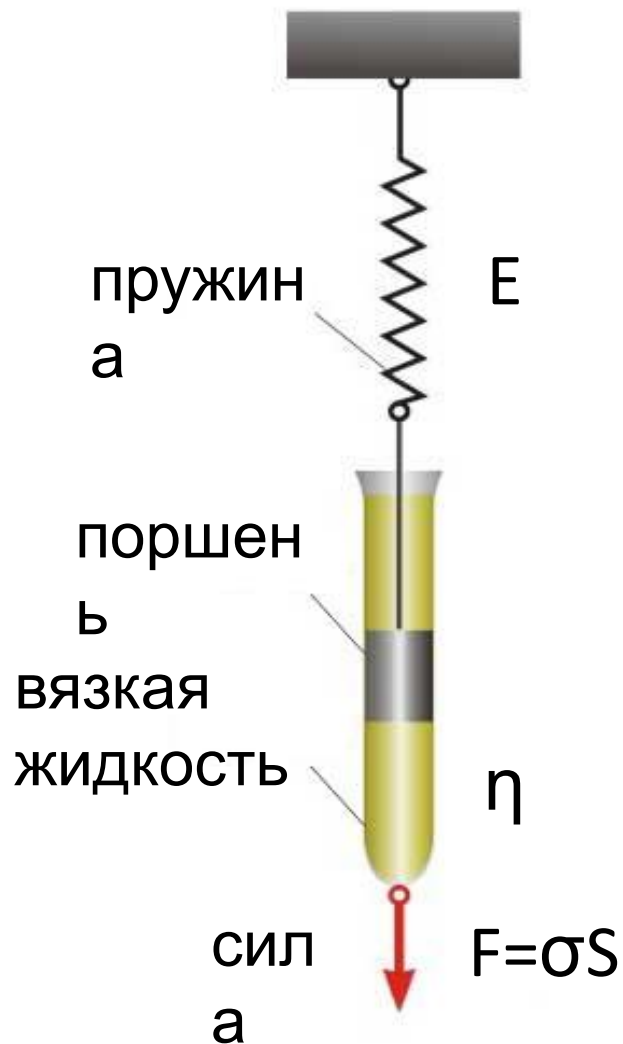
$\eta_0$  Вязкость, при которой жидкость ЕЩЕ ведет себя как ньютоновская

$$\ln \eta_0 = a + b \cdot \frac{v_w}{v_f} \quad \text{Уравнение Дулитла}$$

$$\ln \eta_0 = a + \gamma \cdot \frac{v_h}{v_f} \quad \text{Уравнение Коэна - Тарнбалла}$$

$$\eta_0 = \frac{N_A \cdot \square}{V} \cdot e^{\frac{\Delta G_{\text{вязк}}}{RT}} \quad \eta_0 = \frac{N_A \cdot \square}{V} \cdot e^{\frac{-\Delta S_{\text{вязк}}}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{вязк}}}{RT}}$$

# Вязкоупругие системы



- **Течение** – это деформация сдвига.

$$\sigma_{сд} = \eta_{сд} \cdot \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\eta_{сд} = G_{сд} \cdot \tau$$

# СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ И СКОРОСТИ СДВИГА

$$\sigma_{cd} = \eta_{cd} \cdot \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\eta = const$$

Ньютоновская жидкость

$$\eta = f\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)$$

Неньютоновская жидкость

$$\frac{d\gamma}{dt} = k \cdot \sigma^{\nu}$$

$$\eta = \frac{1}{k} \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^{-\left(1-\frac{1}{\nu}\right)}$$

# Наибольшая ньютоновская вязкость

$\eta_0$  Вязкость, при которой жидкость ЕЩЕ ведет себя как ньютоновская

$$\ln \eta_0 = a + b \cdot \frac{v_w}{v_f} \quad \text{Уравнение Дулитла}$$

$$\ln \eta_0 = a + \gamma \cdot \frac{v_h}{v_f} \quad \text{Уравнение Коэна - Тарнбалла}$$

$$\eta_0 = \frac{N_A \cdot \square}{V} \cdot e^{\frac{\Delta G_{\text{вязк}}}{RT}} \quad \eta_0 = \frac{N_A \cdot \square}{V} \cdot e^{\frac{-\Delta S_{\text{вязк}}}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{вязк}}}{RT}}$$