

Релаксационные свойства полимеров

Общие закономерности релаксации

- Переход любой системы из неравновесного состояния в равновесное называется релаксацией.
- Для простых релаксирующих систем скорость приближения к равновесию пропорциональна отклонению системы от состояния равновесия.

Общие закономерности релаксации

- Скорость приближения к равновесию пропорциональна отклонению системы от равновесия.
- Скорость перехода к ненапряженному состоянию пропорциональна напряжению:

- $$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sigma \quad (1)$$
-

- Где $1/\tau$ - коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры и свойств исследуемой системы, σ - напряжение в образце, $d\sigma/dt$ - скорость релаксации напряжения.

Общие закономерности релаксации

- После разделения переменных и интегрирования получим:

- $$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (2)$$

- Пусть $t = \tau$, тогда выражение (2) примет вид:

$$\sigma = \sigma_0 / e$$

- Время релаксации – это τ то время, за которое начальное напряжение уменьшилось в e раз.

Общие закономерности релаксации

- Скорость релаксации тем больше, чем меньше τ
- С другой стороны, τ тем меньше, чем больше скорость τ теплового движения сегментов. Следовательно уменьшается с ростом температуры.
- У более гибких макромолекул полимера меньше длина кинетического сегмента (легко перемещаются при τ -анной температуре), меньше время релаксации

.

Общие закономерности релаксации

- Меняя температуру и полярность полимеров, можно изменить время релаксации (оценка сопоставлением с временем действия внешней силы).
- **Весь комплекс механических свойств определяется соотношением между временем релаксации и временем действия силы (критерий Деборы).**

$$D = \tau / t$$

Общие закономерности релаксации

- Чем меньше критерий Деборы, тем быстрее релаксирует система.
- Низкое значение D характерно для низкомолекулярных жидкостей.
- Однако, если деформирующая система действует на полимер длительное время, то D окажется небольшим даже для τ большого . (Битум)

Способы изучения релаксационных явлений

Четыре способа исследования релаксационных явлений:

- 1) Релаксация напряжения,
- 2) Ползучесть,
- 3) Кривая напряжение – деформация,
- 4) Многократные циклические деформации.

Релаксация напряжения

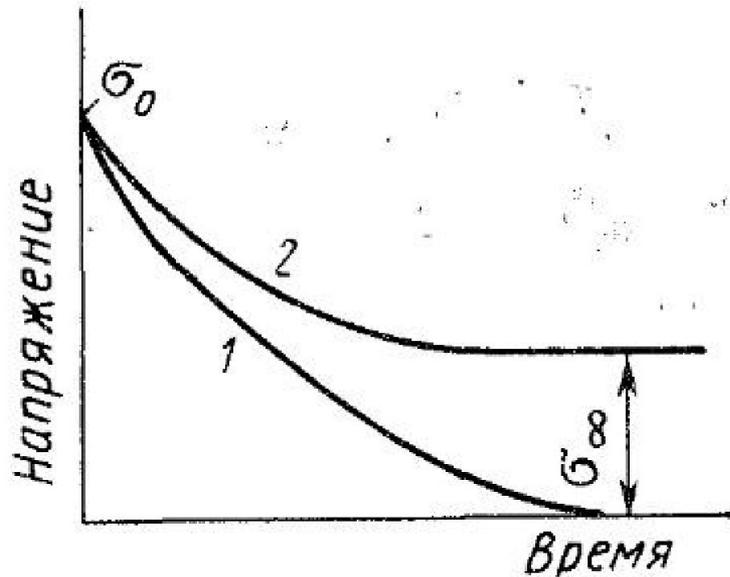


Рис. 9.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно сшитом (2) эластомере

Образец эластомера быстро деформируют на заданную величину и сохраняют в деформированном состоянии, измеряют зависимость напряжения

$$(\varepsilon = \text{const}, \text{ а } \sigma = f(t))$$

Релаксация напряжения

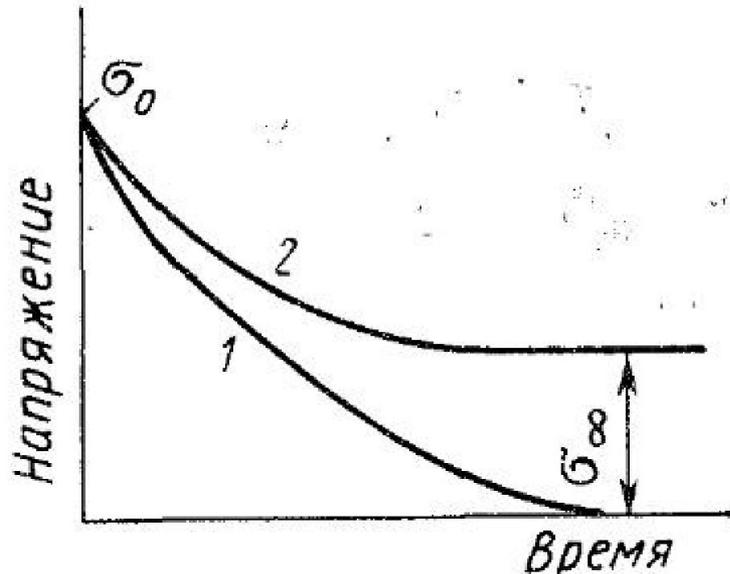


Рис. 9.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно сшитом (2) эластомере

В первый момент времени фиксируется начальное напряжение (молекулярные клубки развернулись, узлы флуктуационной решетки не успели распастыся).

Постепенно клубки сворачиваются, узлы флуктуационной решетки распадаются.

Релаксация напряжения

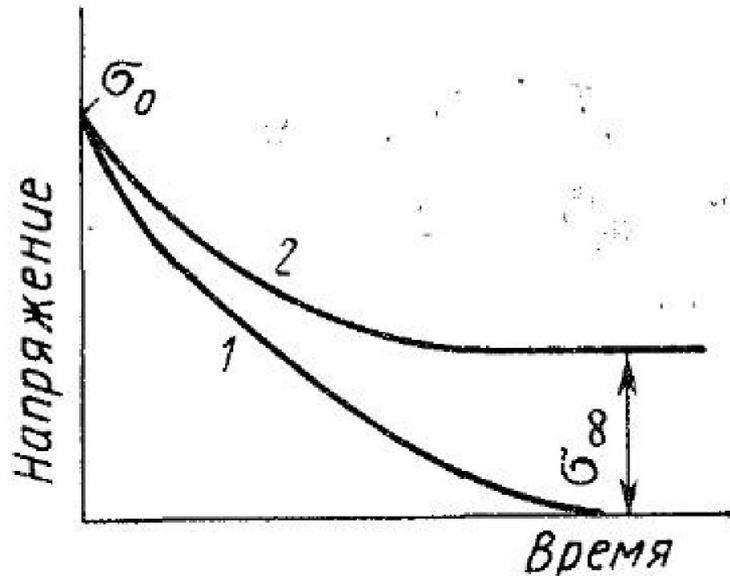


Рис. 9.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно сшитом (2) эластомере

Когда происходит перегруппировка всех узлов, клубки макромолекул переходят в свернутое состояние. В этот момент напряжение в образце падает до 0, структура становится такой же как до растяжения.

Релаксация напряжения

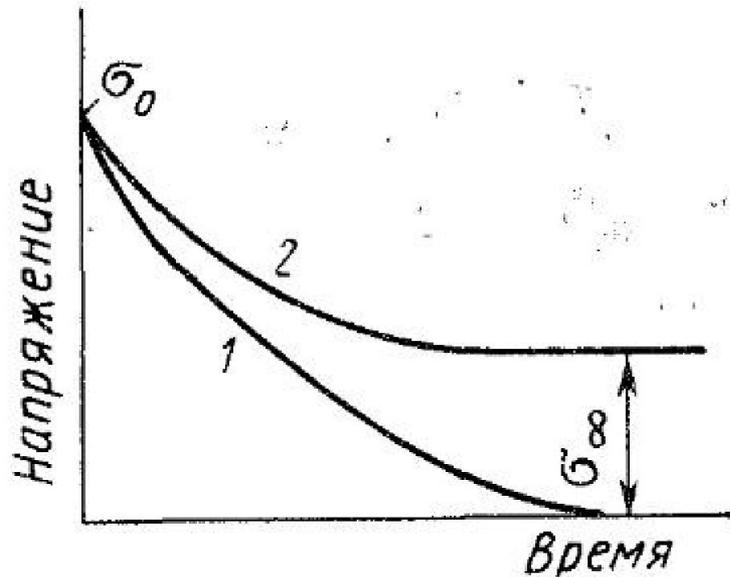


Рис. 9.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно сшитом (2) эластомере

Сама деформация растяжения не изменяется (по-прежнему 100%). Это возможно, если в процессе сворачивания клубков, клубки одновременно смещались относительно друг друга (процесс течения макромолекул).

Релаксация напряжения

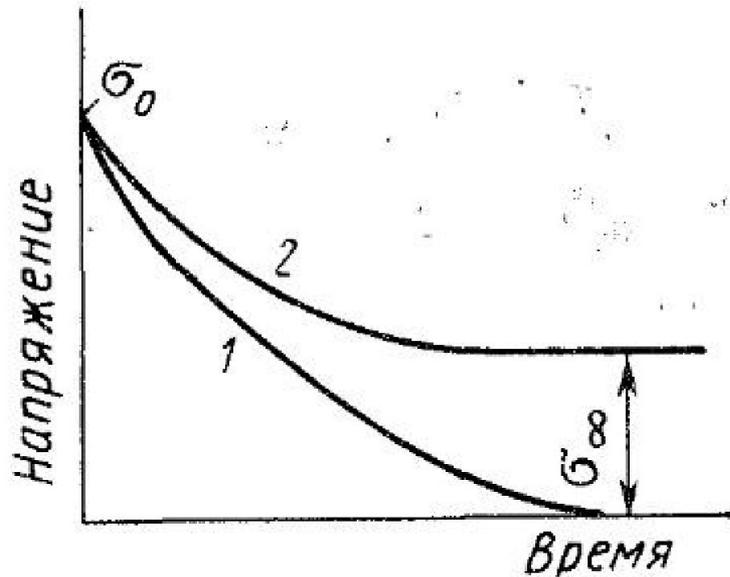


Рис. 9.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно сшитом (2) эластомере

После освобождения из зажимов - образец не сократится (эластическая деформация перешла в деформацию течения)

Если эластомер вулканизирован (кривая 2) - напряжения

релаксируют до тех пор пока не сосредоточатся в узлах химической сетки.

Релаксация напряжения

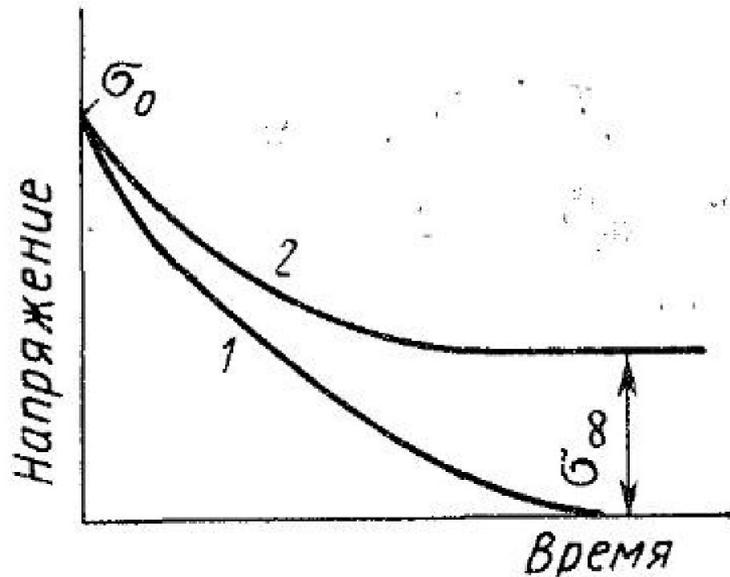
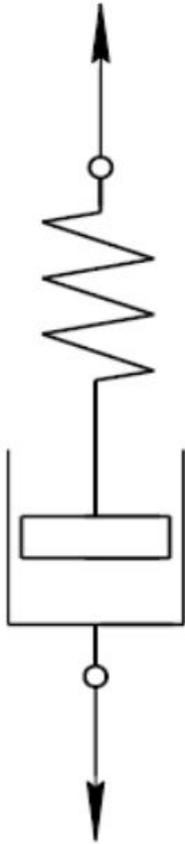


Рис. 9.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно сшитом (2) эластомере

Химические связи препятствуют необратимому перемещению клубков, но не препятствуют перемещению сегментов. Если образец освободить от зажимов, то он полностью восстановится, и только тогда напряжение упадет до 0.

Модель Максвелла



- Полностью обратимая деформация развивается в идеально упругой стальной пружине, а полностью необратимая при нагружении поршня, помещенного в идеальную жидкость.
- При последовательном соединении упругого и вязкого тел получается модель Максвелла.

Модель Максвелла

- Под действием напряжения σ в модели возникает деформация $\varepsilon = \varepsilon_{эл} + \varepsilon_{вязк}$:

- По закону Гука упругая деформация в пружине:

- $$\varepsilon_{эл} = \frac{1}{G} \sigma \quad (3)$$

- Скорость нарастания деформации:

- $$\frac{d\varepsilon_{эл}}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} \quad (4)$$

- Перемещение поршня в жидкости (закон Ньютона- чем больше напряжение, тем больше скорость течения):

- $$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{d\varepsilon_{вязк}}{dt} \quad (5)$$

Модель Максвелла

- Скорость общей деформации равна сумме скоростей развития упругой и вязкой составляющих:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (6)$$

- В случае релаксации напряжения деформация $\varepsilon = \text{const}$ постоянна, $d\varepsilon/dt = 0$ значит

$$\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{G}{\eta} dt \quad (7)$$

- Интегрируем в пр $\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}$ σ_0 до σ и от 0 до t .

$$\tau = \eta/G. \quad (8)$$

- Где

Модель Максвелла

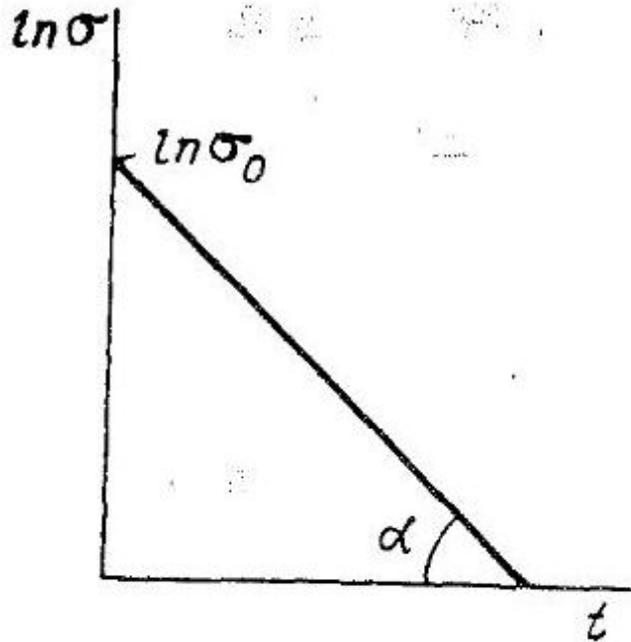


Рис. 9.3. Релаксация напряжения в модели Максвелла (9.10) и определение времени релаксации $\tau = 1/\operatorname{tg} \alpha$

• При $t = \tau$ получим:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = e \quad (9)$$

• Время релаксации τ равно времени t , в течении которого напряжение падает в e раз.

• При большом времени наблюдения напряжение в образце упадет до 0.

• Логарифмируем $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{t}{\tau}$ получим:

$$(10)$$

Ползучесть

- Для изучения релаксационных явлений образец быстро нагружают и следят за ходом приложенной нагрузки.
- При этом поперечное сечение образца со временем уменьшается и одна и та же нагрузка вызывает возрастающее напряжение.

Ползучесть

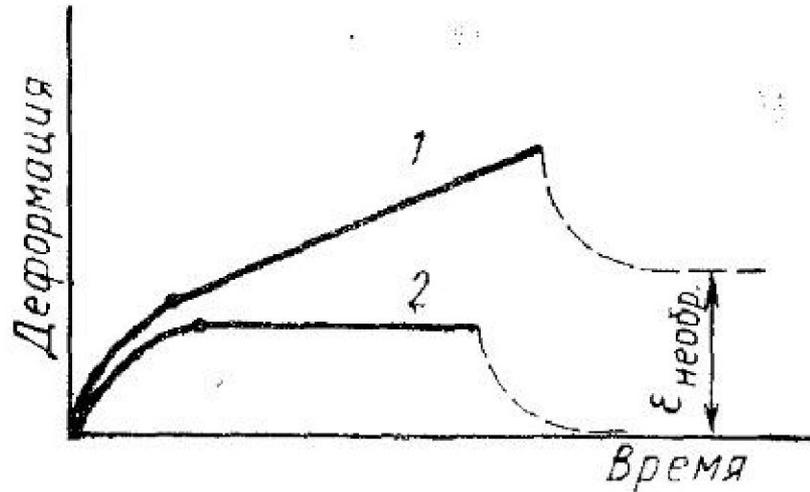


Рис. 9.4. Ползучесть в линейном (1) и пространственном (2) полимере:

пунктиром обозначена часть кривой, соответствующая сокращению образца после прекращения действия силы; точкой показан переход к линейному участку кривой ползучести

Под действием нагрузки макромолекулярные клубки разварачиваются и часть сегментов перемещается в направлении силы. Перемещение сегментов приводит к перемещению клубков относительно друг

Ползучесть

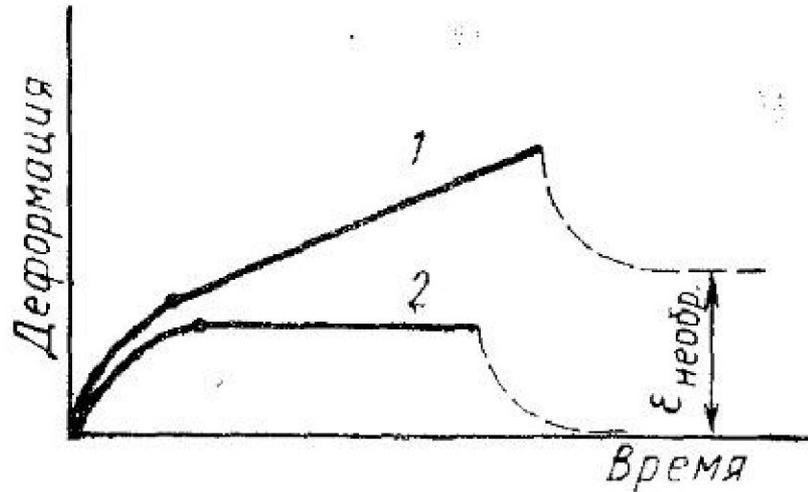


Рис. 9.4. Ползучесть в линейном (1) и пространственном (2) полимере:

пунктиром обозначена часть кривой, соответствующая сокращению образца после прекращения действия силы; точкой показан переход к линейному участку кривой ползучести

В момент нагружения развивается обратимая деформация – высокоэластичная и необратимая – вязкотекучая.

Если затем образец разгрузить – он слегка сократится из – за свертывания клубков.

Ползучесть

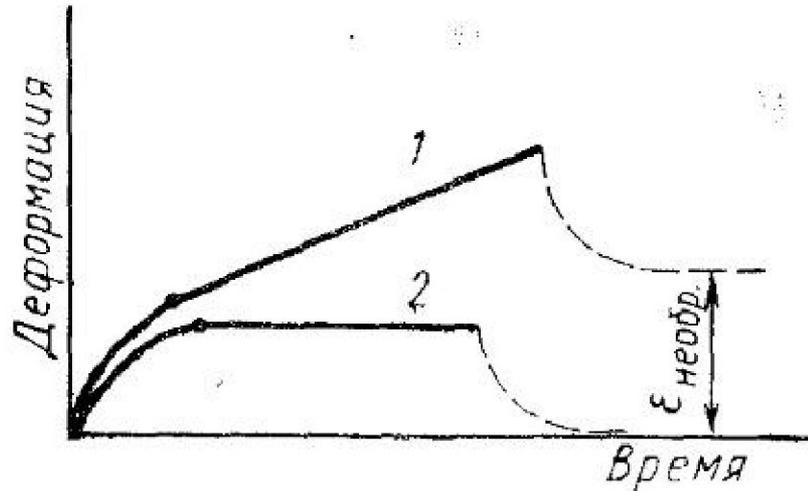


Рис. 9.4. Ползучесть в линейном (1) и пространственном (2) полимере:

пунктиром обозначена часть кривой, соответствующая сокращению образца после прекращения действия силы; точкой показан переход к линейному участку кривой ползучести

Однако полностью не сокращается из – за сохранения остаточной деформации, являющейся необратимой.

Высокоэластичная деформация остается неизменной, а вязкотекучая деформация

Ползучесть

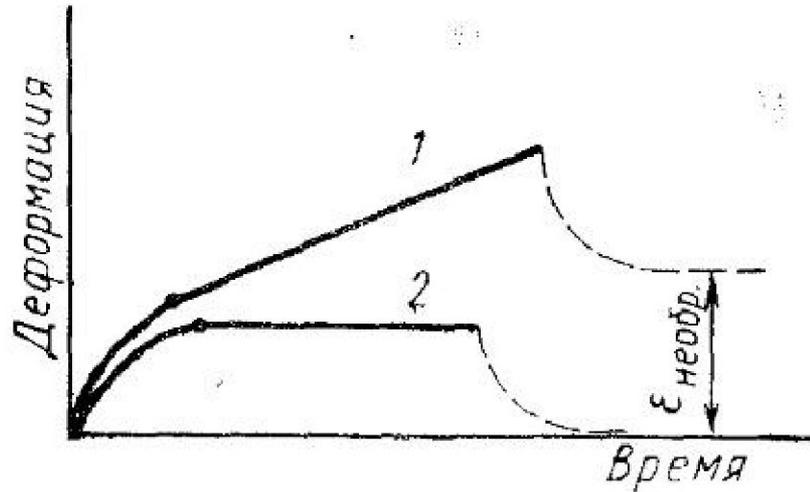


Рис. 9.4. Ползучесть в линейном (1) и пространственном (2) полимере:

пунктиром обозначена часть кривой, соответствующая сокращению образца после прекращения действия силы; точкой показан переход к линейному участку кривой ползучести

Кривая 2. Ползучесть сетчатого эластомера. Необратимая деформация из – за наличия прочных химических связей не возникает. Ползучесть развивается достигая предела.

После разгрузки – сокращается до первоначальных размеров.

Ползучесть

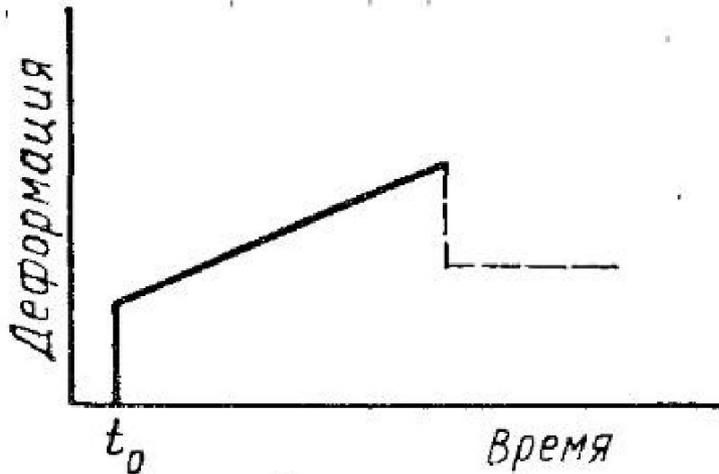


Рис. 9.5. Кривая ползучести для модели Максвелла: пунктиром показан участок кривой, соответствующий сокращению модели после прекращения действия силы

Кривая ползучести для модели Максвелла не отражает основной особенности – участка замедленного развития упругой деформации. В реальном полимере упругая деформация развивается не мгновенно как в пружине, а тормозится вязкостью.

Модель Кельвина – Фойхта.

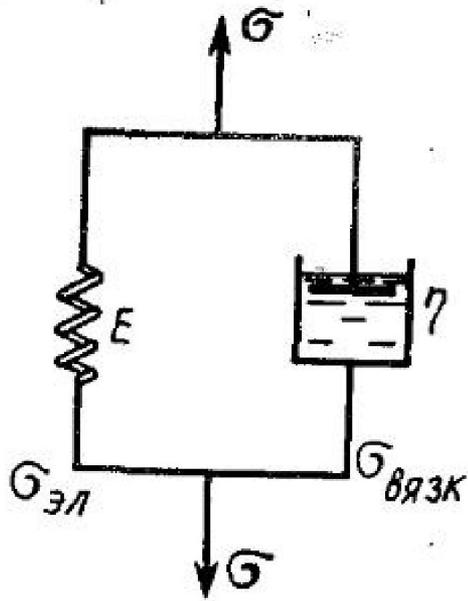


Рис. 9.6. Модель Кельвина — Фойхта

- Модель Кельвина – Фойхта.
- Пружина и поршень соединены параллельно.
- Напряжения находятся как:

$$\sigma = \sigma_{эл} + \sigma_{вязк}$$

- По закону Гука:

$$\sigma_{эл} = G\varepsilon$$

- По закону Ньютона:

$$\sigma_{вязк} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Модель Кельвина – Фойхта.

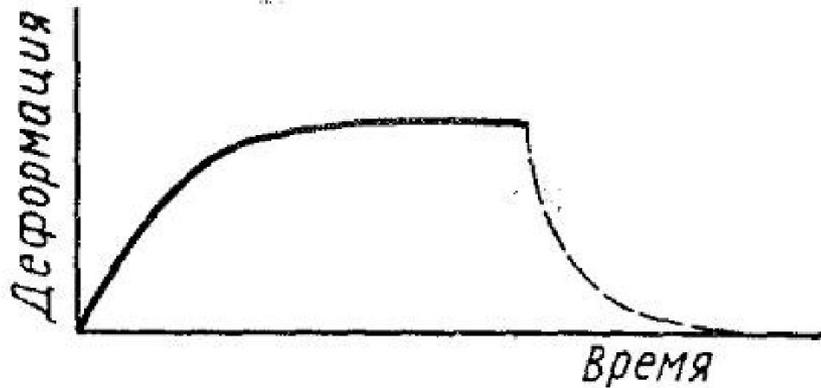


Рис. 9. 7. Кривая ползучести для модели Кельвина — Фойхта в соответствии с уравнением (9.12) (ср. с кривой 2 на рис. 9.4)

- В результате:

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

- После интегрирования:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{G} (1 - e^{-t/\tau})$$

Объединенная механическая модель

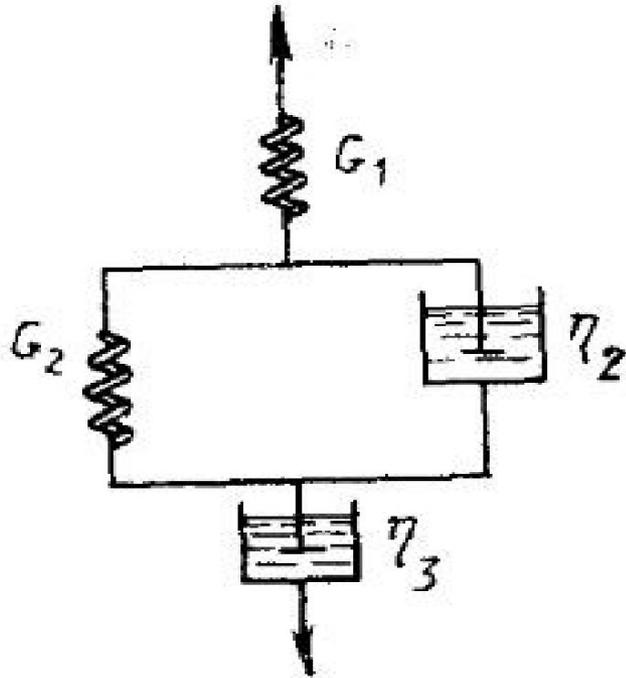
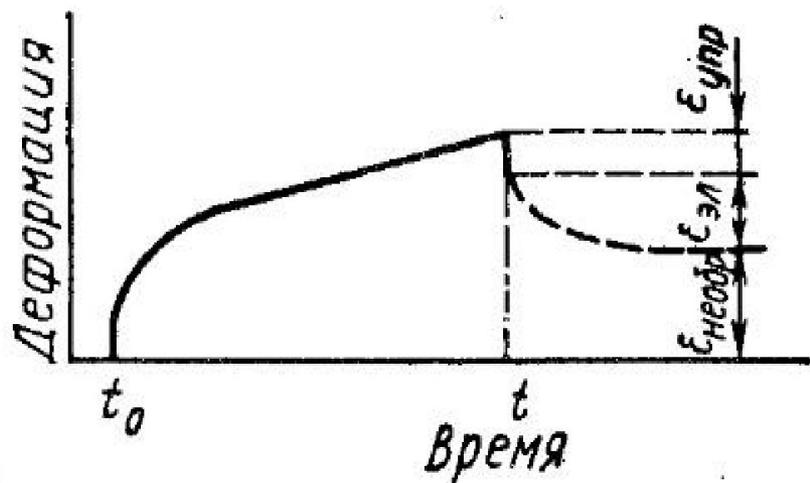


Рис. 9.8. Объединенная механическая модель вязкоупругого полимера

- Ползучесть линейного полимера хорошо описывается объединенной механической моделью, сочетающую модель Максвелла и модель Кельвина – Фойхта.

Кривая ползучести для объединенной механической модели



- К моменту времени t общая деформация складывается из мгновенно упругой, замедленно упругой и необратимо

Рис. 9.9. Кривая ползучести для объединенной механической модели [уравнение (9.13)]

$$\epsilon_{\text{общ}} = \sigma \frac{1}{G_1} + \sigma \frac{1}{G_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma \frac{1}{\eta_3} t$$

Кривая напряжение-деформация

- Образец помещают в динамометр, один из зажимов которого передает нагрузку на силоизмеритель и неподвижен, а другой перемещается с постоянной скоростью.
- Такой режим испытаний наиболее сложный.

Кривая напряжение-деформация

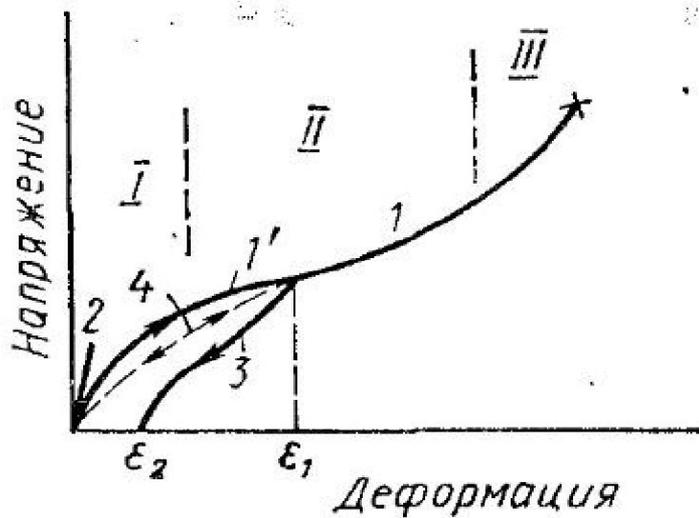


Рис. 9.10. Зависимость напряжения — деформация:

1 — для пространственно-сшитого эластомера; 2 — при очень большой скорости деформации; 1' — нагружение; 3 — разгрузка; кривые 1' и 3 образуют петлю гистерезиса; 4 — нагружение и разгрузка в равновесных условиях; I, II, III — участки кривой 1, характеризующие области различных структурных превращений эластомера при растяжении; звездочкой обозначена точка разрыва образца

Кривая 1 — эластичный полимер. На начальном участке напряжение резко возрастает из-за сопротивления узлов (I). При дальнейшем росте деформации напряжение растет медленно из-за начала интенсивного распада узлов сетки под действием возрастающего напряжения (II),

Кривая напряжение-деформация

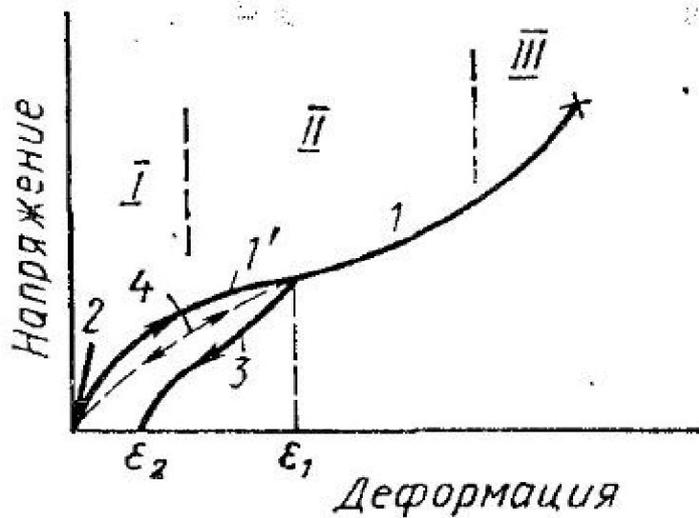


Рис. 9.10. Зависимость напряжения — деформация:

1 — для пространственно-сшитого эластомера; 2 — при очень большой скорости деформации; 1' — нагружение; 3 — разгрузка; кривые 1' и 3 образуют петлю гистерезиса; 4 — нагружение и разгрузка в равновесных условиях; I, II, III — участки кривой 1, характеризующие области различных структурных превращений эластомера при растяжении; звездочкой обозначена точка разрыва образца

Распад сетки облегчает движение сегментов и они ориентируются в направлении растяжения. Ориентация при деформации приводит к росту напряжений (III).

Если полимер построен из стереорегулярных макромолекул, то на участке III, происходит кристаллизация, напряжение растет резко затем происходит разрыв.

Кривая напряжение-деформация



Рис. 9.10. Зависимость напряжения — деформация:

1 — для пространственно-сшитого эластомера; 2 — при очень большой скорости деформации; 1' — нагружение; 3 — разгрузка; кривые 1' и 3 образуют петлю гистерезиса; 4 — нагружение и разгрузка в равновесных условиях; I, II, III — участки кривой 1, характеризующие области различных структурных превращений эластомера при растяжении; звездочкой обозначена точка разрыва образца

Механические модели описывают кривую 2. При очень высокой скорости узлы не успевают распасться и структурных изменений не происходит. Напряжение линейно увеличивается с ростом деформации.

Кривая 3 — прекращение растяжения и процесс сокращения образца с той же скоростью.

Кривая напряжение-деформация

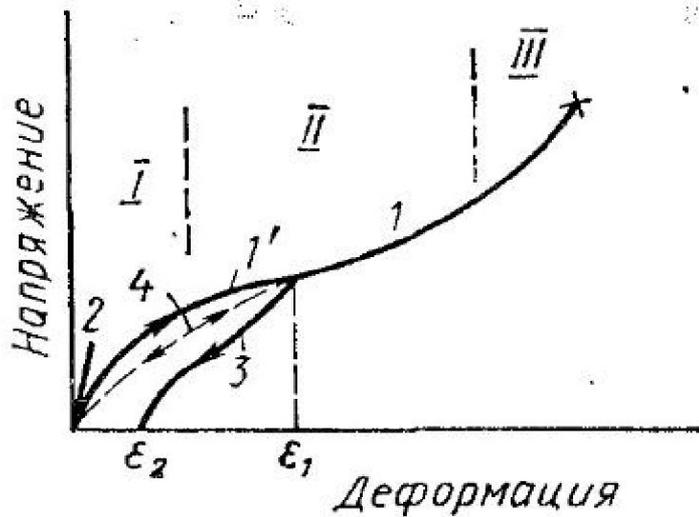


Рис. 9.10. Зависимость напряжения — деформация:

1 — для пространственно-сшитого эластомера; 2 — при очень большой скорости деформации; 1' — нагружение; 3 — разгрузка; кривые 1' и 3 образуют петлю гистерезиса; 4 — нагружение и разгрузка в равновесных условиях; I, II, III — участки кривой 1, характеризующие области различных структурных превращений эластомера при растяжении; звездочкой обозначена точка разрыва образца

Перегруппировавшиеся узлы не успевают восстановиться полностью в данный момент времени. Напряжение в образце при сокращении меньше, чем при растяжении. Если процесс проводить медленно кривая совпадет с кривой растяжения (кривая 4).

Работа растяжения

- Площадь под кривой σ - ϵ является мерой работы деформации. При растяжении:

- $$A_{\text{рзст}} = \int_0^{\epsilon_1} \sigma d\epsilon \quad (14)$$

- Преобразуем:

- $$\sigma d\epsilon = \frac{f}{S} \frac{dl}{l_0} = \frac{f dl}{V} \quad (15)$$

- Где f -приложенная сила, S - площадь поперечного сечения образца, l – исходная длина, dl – приращение длины при деформации, V - объем образца.

Работа сокращения

- Работа сокращения соответственно:

- $$A_{\text{сокр.}} = \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} \sigma d\epsilon \quad (16)$$

- Петля образованная кривыми растяжения и сокращения – механический гистерезис (при большой протяжённости процесса петля не образуется) . Потери механической энергии происходят при превращении ее в теплоту.

Механический гистерезис

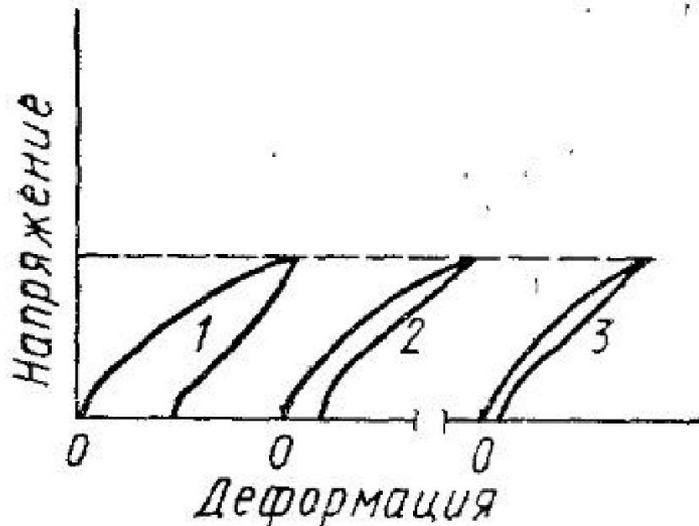


Рис. 9.11. Уменьшение площади петли гистерезиса при повторении циклов растяжение — сокращение (1, 2, 3). После некоторого числа циклов (n) площадь петли стабилизируется (3)

- На рисунке показан ряд последовательных циклов деформации одного и того же образца. Площадь петли уменьшается, достигает предельной величины и не изменяется.
- Наличие сетки химических связей способствует установлению стационарного режима.

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}$$

Многократные циклические деформации

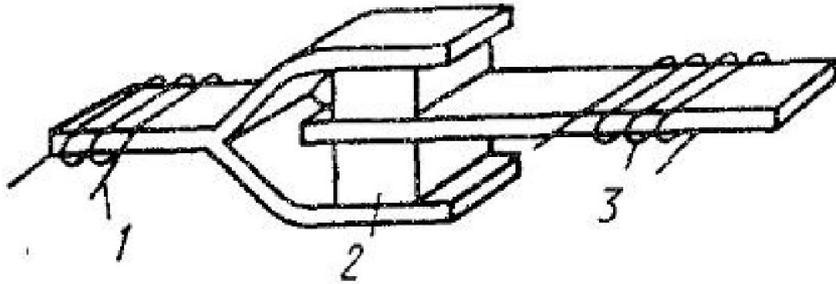


Рис. 9.12. Рабочий узел прибора для частотного нагружения образца:

ток подается на катушку (1) и создает в образце (2) колебания, которые передаются на измерительную катушку (3)

- Исследуется стационарный режим деформирования, величина предельной деформации за цикл должна быть минимальной и возможна возможность изменения частоты воздействия силы на образец.
- Вместо динамометра используется прибор.

Многократные циклические деформации

- На катушку 1 подается переменный ток, пластина колеблется в горизонтальной плоскости.
- Можно организовать работу прибора так, что вилкообразная пластина будет подавать на образец заданное напряжение, меняющееся во времени по синусоиде. В катушке 3 возникнет ток, которым можно охарактеризовать величину деформации.

Множественные циклические деформации

- Деформирование упругого тела:

- $$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t, \quad (18)$$

- Учитывая закон Гука, получим выражение для напряжения: $\sigma = G\varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t$
(19)

- Для случая приложения синусоидального меняющегося на $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ идеальной жидкости:

- $$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (20)$$

- Учитывая закон Ньютона.

- $$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (21)$$

Многократные циклические деформации

- Подставим (20) в (21):

- $$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \sin \omega t \quad (22)$$

- Интегрируя уравнения (22) получим:

- $$\varepsilon = -\frac{\sigma_0}{\eta\omega} \cos \omega t = \frac{\sigma_0}{\eta\omega} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \quad (23)$$

- Синусоида деформации отстает от синусоиды напряжения на $\pi/2$. (б)

Многократные циклические деформации

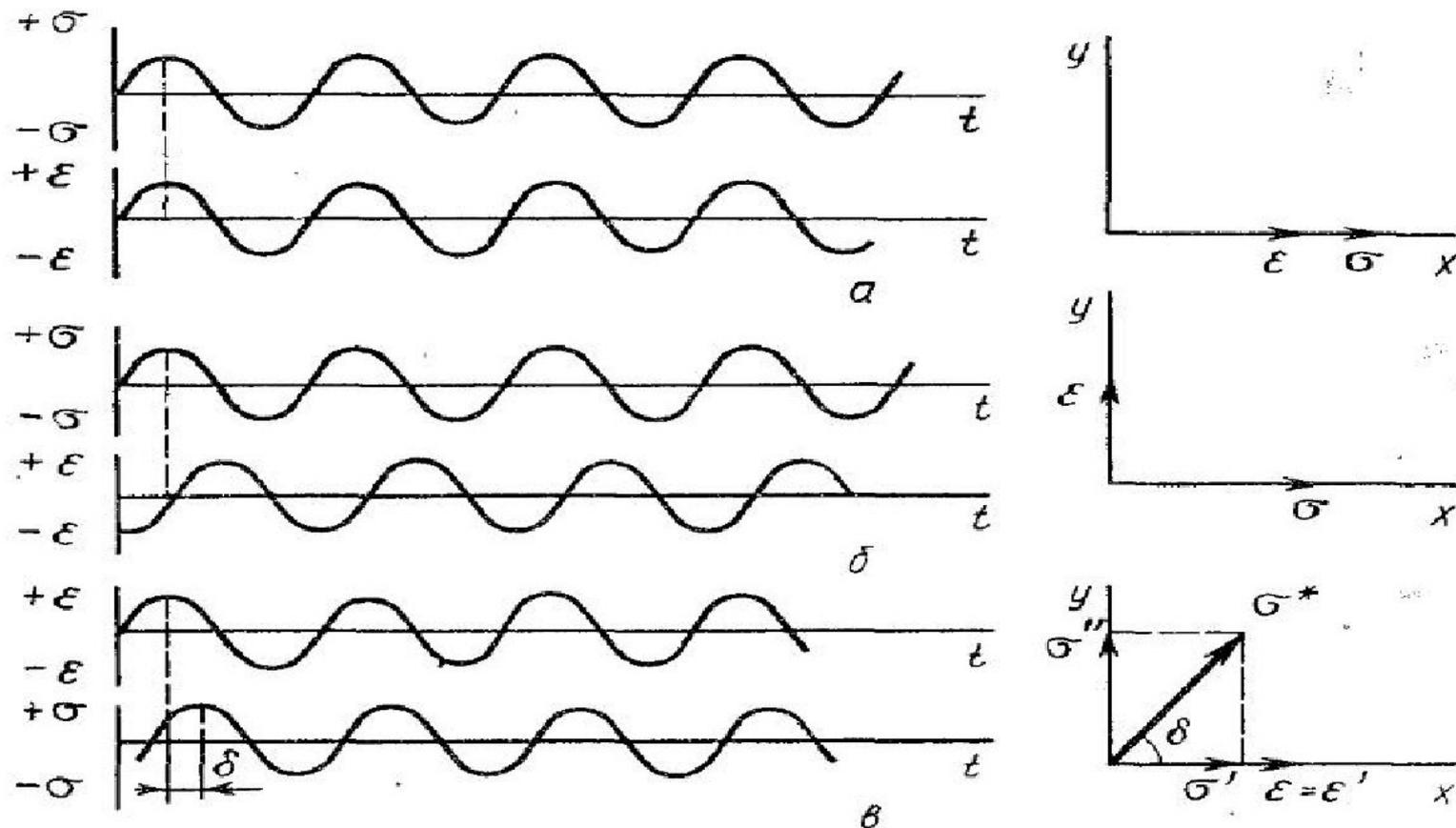


Рис. 9.13. Синусоиды напряжения и деформации и сдвиг по фазе между ними при частотном деформировании:
а — упругого, *б* — вязкого и *в* — вязкоупругого тела

Множественные циклические деформации

- При деформации упругого тела угол сдвига фаз равен 0, а в случае вязкого тела равен $\pi/2$, в случае вязкоупругого тела угол сдвига больше 0 и меньше $\pi/2$ (из-за релаксационных процессов).

- С учетом сдвига фаз напряжения и деформации на некоторый угол δ запишем:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t, \quad \sigma = \sigma_0 \sin (\omega t - \delta) \quad (24)$$

- Обозначим проекции вектора напряжения на осях x и y соответственно σ^I и σ^{II} , тогда вектор напряжения:

$$\sigma^* = \sigma^I + i\sigma^{II}$$

- (25)

- Где σ^I - действительная, а $i\sigma^{II}$ - мнимая части.

Множественные циклические деформации

- Если первоначально задана синусоида деформации, то вектор деформации совпадает с его единственной частью:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}' \quad (26)$$

- С учетом (25) и (26) получим выражение для модуля вязкоупругого тела при

синусоидаль $\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + i \frac{\sigma''}{\varepsilon}$ и:

$$G^* = G' + iG'' \quad (27)$$

- Угол сдвига фаз:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (28)$$

Множественные циклические деформации

- Для количественной оценки компонентов модуля G^I и G^{II} применяется модель Максвелла.

- Комплексное число z может быть выражено как

- $z = ae^{bi}$, воспользуемся $\epsilon(t) = \epsilon_0 e^{i\omega t}$ для выражения деформации:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = i\omega\epsilon_0 e^{i\omega t} \quad (29)$$

- Скорость деформации:

$$(30) \quad \frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{G}{\eta} \sigma(t) = iG\omega\epsilon_0 e^{i\omega t}$$

- Подставив уравнение (30) в (6) получим:

Множественные циклические деформации

- Для переменного во времени напряжения и деформации (модуль зависит от частоты):

- $$\sigma(t) = G^*(i\omega) \varepsilon(t) \quad (32)$$

- Подставим в (31) значения $\sigma(t)$ и $d\sigma(t)/dt$ из (32):

- $$(i\eta\omega + G) G^*(i\omega) = iG\eta\omega$$

- $$G^*(i\omega) = \frac{iG\eta\omega}{G + i\eta\omega} \frac{G - i\eta\omega}{G + i\eta\omega} = \frac{\eta^2\omega^2G + iG^2\eta\omega}{G^2 + \eta^2\omega^2} = \quad (33)$$

- $$= \frac{\eta^2\omega^2G}{G^2 + \eta^2\omega^2} + i \frac{\eta\omega G^2}{G^2 + \eta^2\omega^2}$$

- Находим:

- $$G' = \frac{\eta^2\omega^2G}{G^2 + \eta^2\omega^2}; \quad G'' = \frac{\eta\omega G^2}{G^2 + \eta^2\omega^2} \quad (34)$$

Многokrатные циклические деформации

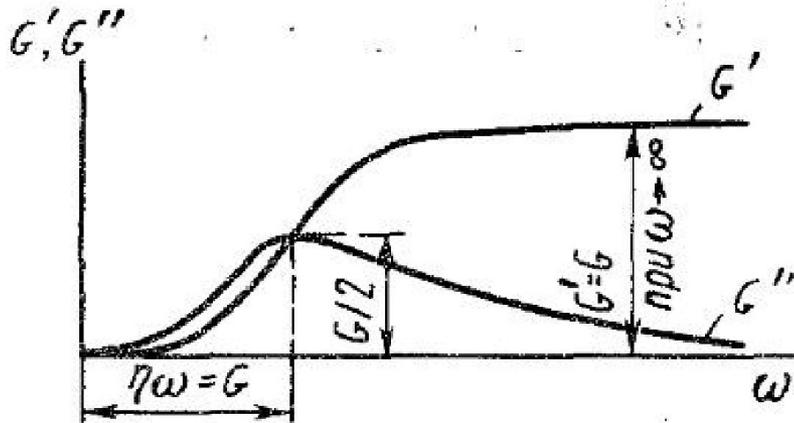


Рис. 9.14. Зависимость компонентов комплексного модуля G' и G'' от частоты

- Взяв производную от G'' по ω , найдем положение точки максимума:

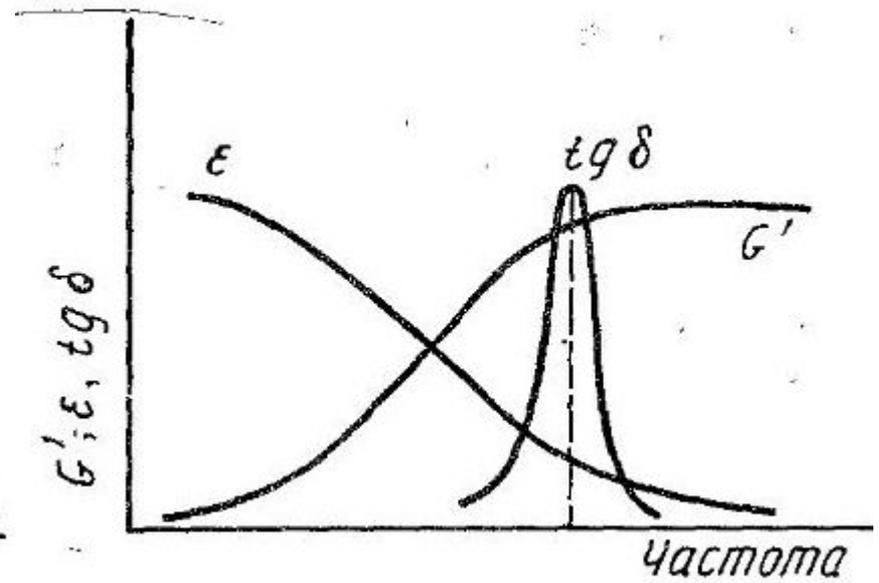
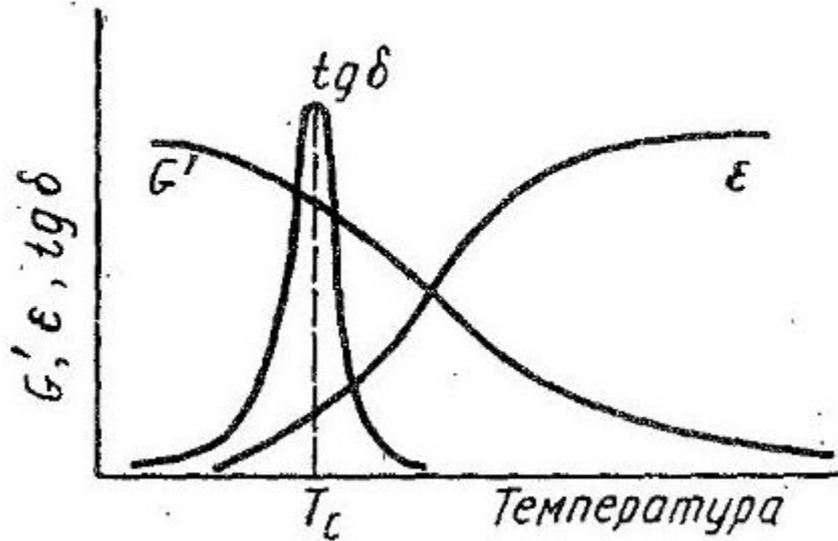
Подставив это значение в уравнение (34) получим высоту

- Аналогичным образом рассчитываем работу потерь в каждом цикле деформации:

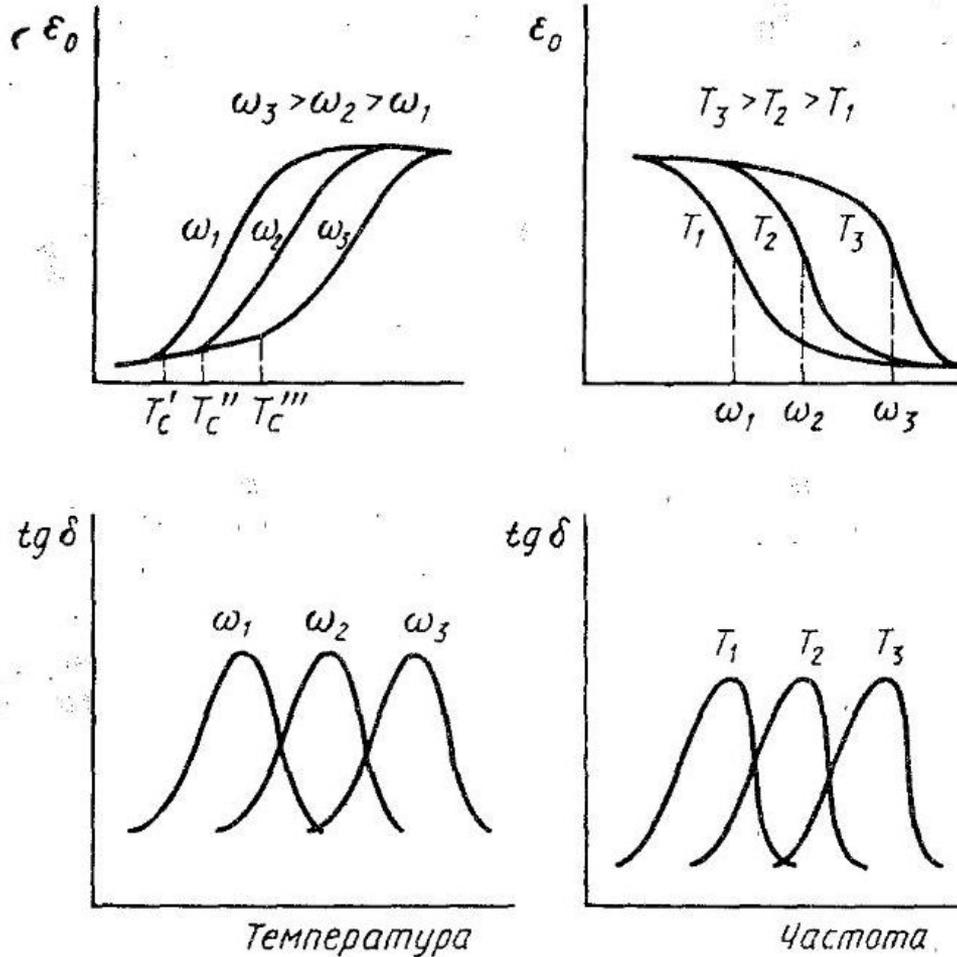
$$A = \int_0^T \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \frac{\pi G^2 \eta \omega \varepsilon_0^2}{G^2 + \eta^2 \omega^2} \quad (35)$$

Если $\varepsilon_0 = 1$, то $A = \pi G''$ (36)

Множественные циклические деформации



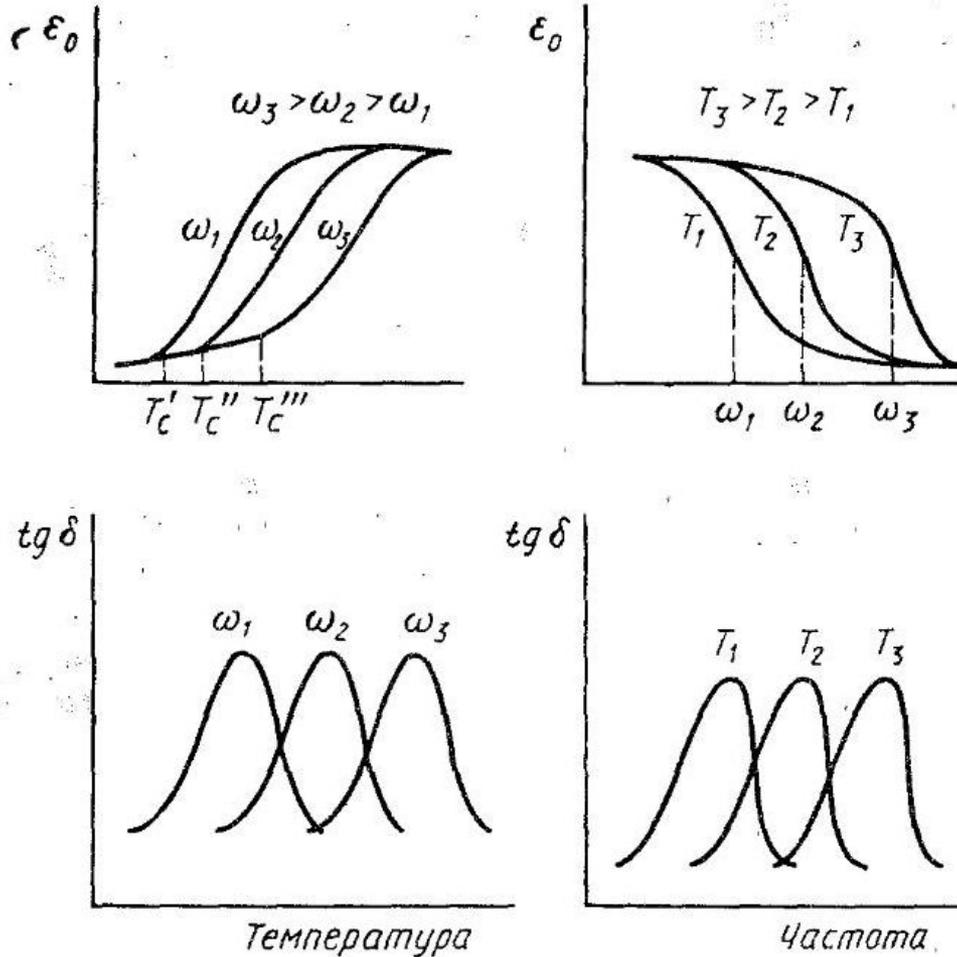
Температурно-временная аналогия



- С повышением T образец при достижении T_c начинает размягчаться (амплитуда возрастает) при дальнейшем росте переход в высокоэластичное состояние (амплитуда не меняется).

Рис. 9.16. Изменение амплитуды деформации и $tg \delta$ при изменении частоты и температуры

Температурно-временная аналогия



- С повышением частоты действия силы образец при достижении T_c не успевает реагировать (флуктуационная сетка не успевает перегруппироваться). Требуется более высокая T для обеспечения подвижности сегментов.

Рис. 9.16. Изменение амплитуды деформации и $\text{tg } \delta$ при изменении частоты и температуры

Температурно-временная

аналогия

Зависимость времени релаксации от температуры выражается уравнением

Аррениуса – Эйринга – Френкеля:

$$\tau = A e^{-U/RT} \quad (37)$$

По графику 9.16 можно найти частоты, температуры и определить времена релаксации.

$$\ln \tau = \ln A - \frac{U}{R} \frac{1}{T} \quad (38)$$

- Энергия активации процесса релаксации найдется как угол наклона прямой.

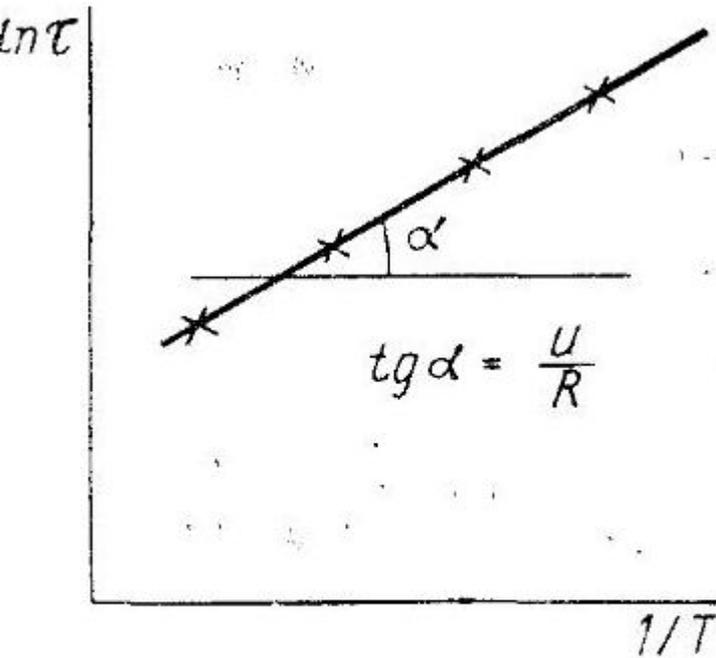


Рис. 9.17. Определение энергии активации процесса релаксации

Температурно-временная аналогия

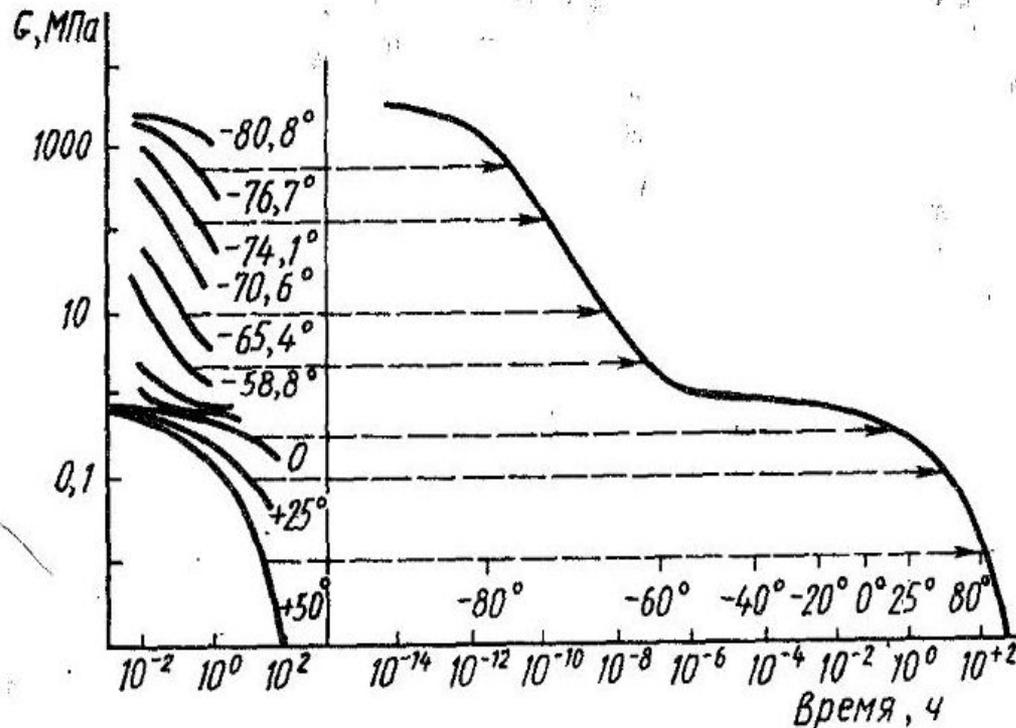


Рис. 9.18. Построение обобщенной кривой релаксации напряжения для полиизобутилена при 25°C

- 1 – Зависимость модуля упругости от времени действия силы при разных температурах.
- Кривые при разных температурах симметричны и их можно совместить при движении по шкале времен.

Спектр времен релаксации

- Время релаксации определяется способностью сегментов макромолекул к перемещению под действием теплового движения.
- Время оседлой жизни свободного сегмента ($10^{-6} - 10^{-4}$ с), а время оседлой жизни сегментов, входящих в состав узлов ($10 - 10^4$ с) .

Спектр времен релаксации

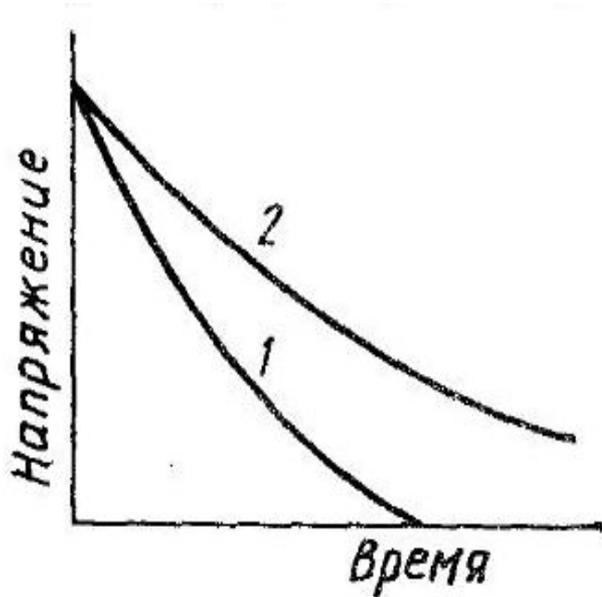


Рис. 9.19. Релаксация напряжения:

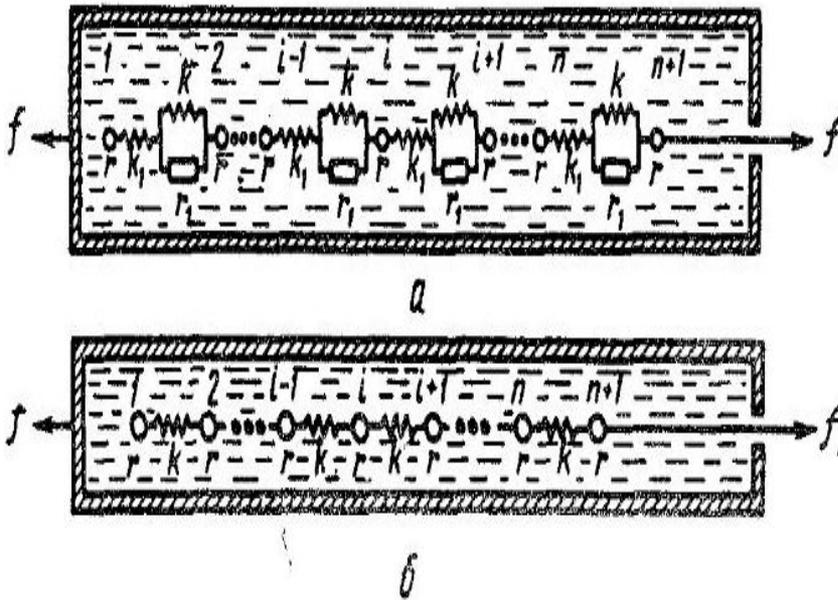
1 — в полимере с одним временем релаксации (модель Максвелла); 2 — в полимере с широким набором времен релаксации

Реакция типичного эластомера не имеющего пространственной сетки химических связей.

Кривая 1 – одно время релаксации (модель Максвелла) – напряжение медленно убывает до 0 по экспоненте.

Кривая 2- В реальном образце падение напряжения замедляется (из-за неразрушенных более прочных узлов сетки). Напряжение в образце упадет до 0 за большой промежуток времени.

Спектр времен релаксации



Наличие спектра времен релаксации моделируют механическими моделями.

а) – параллельное соединение многих моделей Максвелла. Число моделей равно числу времен релаксации.

б) Набор упругих пружин и шаров помещен в вязкую жидкость. Модель характеризует поведение отдельной макромолекулы.

Рис. 9.20. Модель макромолекулы по Каргину и Слонимскому;

а – обобщенная; б – упрощенная