关于聚合物的粘弹性

引 言

- 当材料受到外力作用，几何形状和尺寸发生变化，这种变化叫应变。

- 附加内力：材料发生宏观的变形时，其内部分子间及分子内各原子间的相对位置和距离发生变化使原来的引力平衡被破坏，因而产生恢复平衡的力。

- 应力：材料单位面积上的附加内力叫应力。

引 言

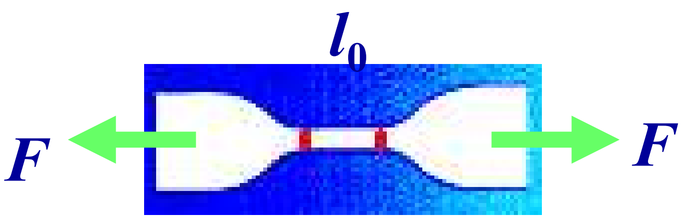
三种基本类型

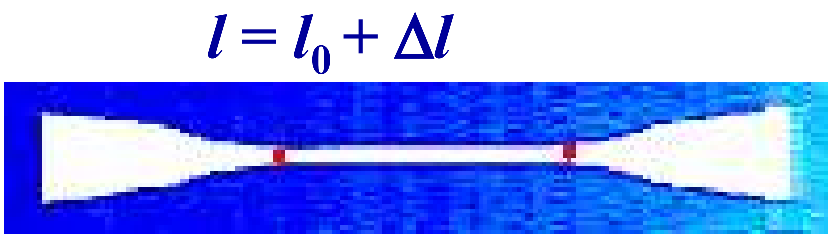
拉伸 Tensile

剪切 Shear

压缩 Compression

简单拉伸 Tensile

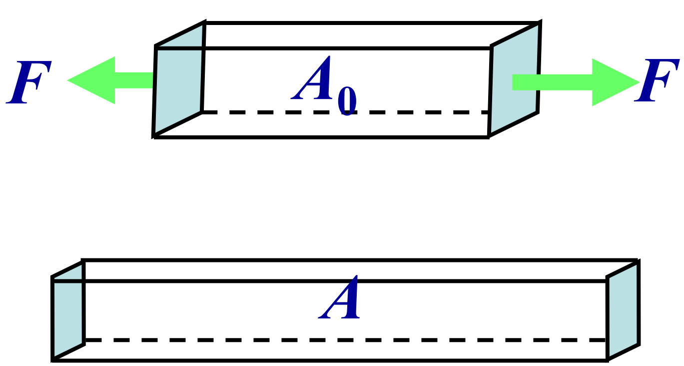




应变 $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$

应力 $\sigma = \frac{F}{A_0}$

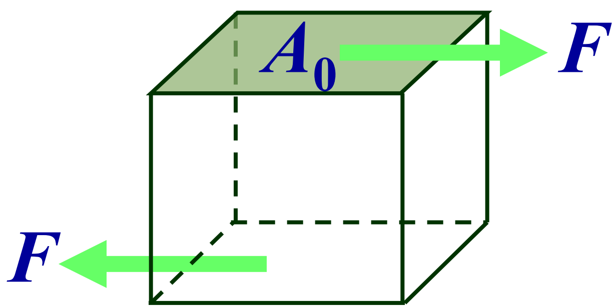
$$杨氏模量 E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}}$$

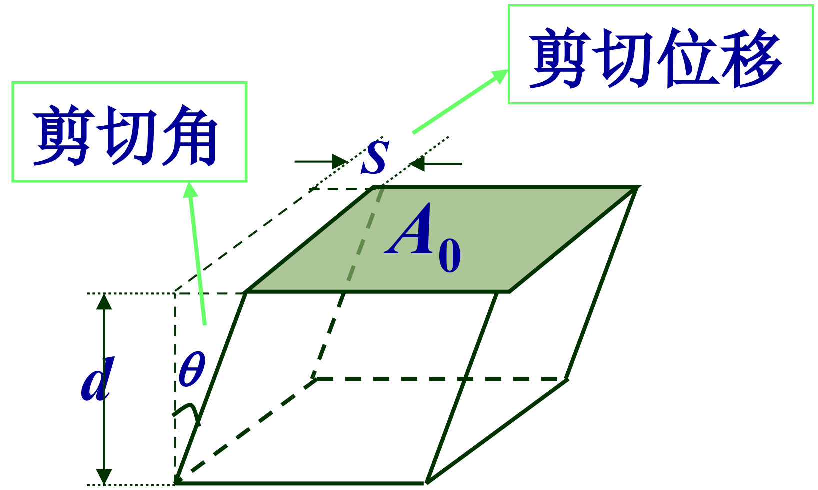


真应力

真应变 $\varepsilon_T = \int_{l_0}^{l} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0}$

简单剪切 Shear



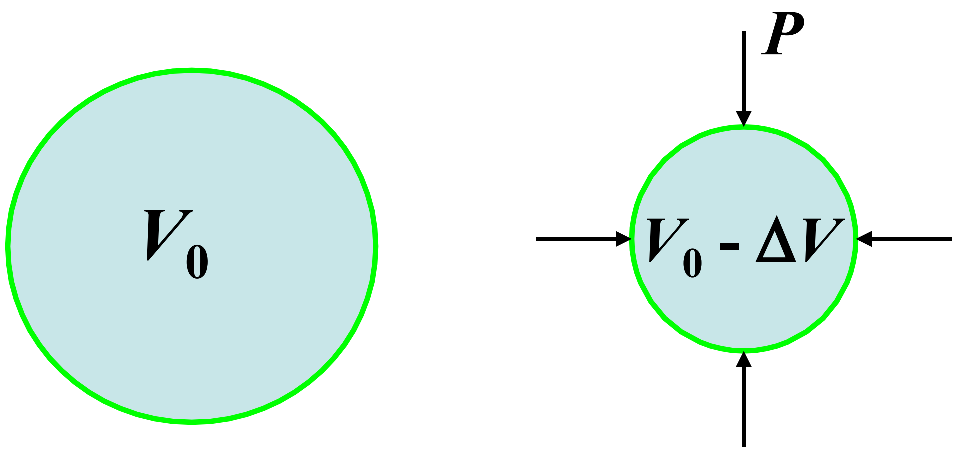


切应力

$$切变模量 G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F}{A_0 \mathrm{tg}\,\theta}$$

切应变

压缩 Compression

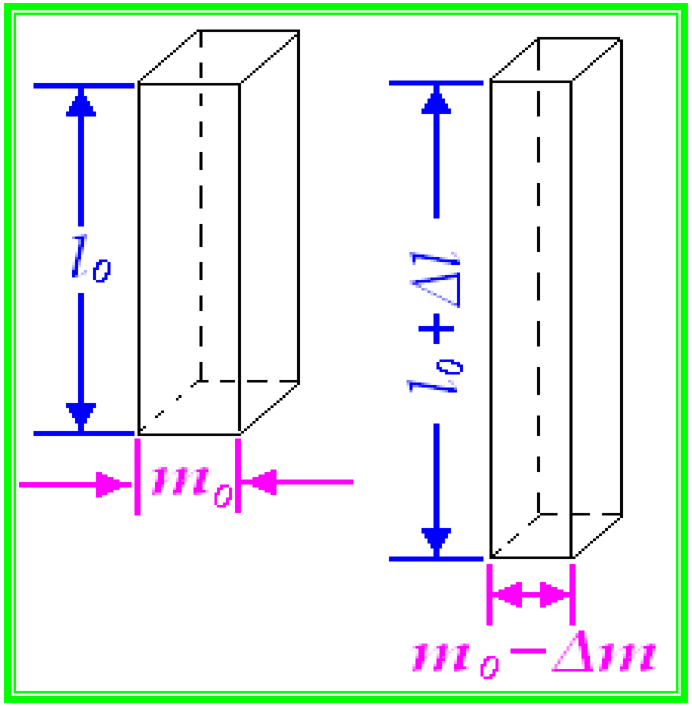


均匀压缩应变

体积模量

$$B = \frac{P}{\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)}$$

泊松比 Poisson's ratio



ν：*Poisson's* ratio 泊松比

泊松比：在拉伸实验中，材料横向应变与纵向应变之比值的负数

泊松比数值	解　释
0.5	拉伸中无体积变化
0.0	没有横向收缩
0.49~0.499	橡胶的典型数值
0.20~0.40	塑料的典型数值

三种弹性模量之间的关系：

弹性模量是表征材料抵抗变形能力的大小，其值的大小等于发生单位应变时的应力

各向同性材料

$$E = 2G(1+\nu) = 3B(1-2\nu)$$

- 4个参数中只有2个是独立的

引 言

材料受力后会产生形变，根据除去外力后，应变可否回复，可分为：

理想弹性固体 小分子固体－弹性

受到外力作用形变很小，符合虎克定律 $\sigma = E_1 \varepsilon$，E_1普弹模量

特点:受外力作用平衡瞬时达到，除去外力应变立即恢复.

理想粘性液体 小分子液体－粘性

符合牛顿流体的流动定律的流体 $\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$

特点:应力与切变速率呈线性关系,受外力时应变随时间线性发展,除去外力应变不能恢复.

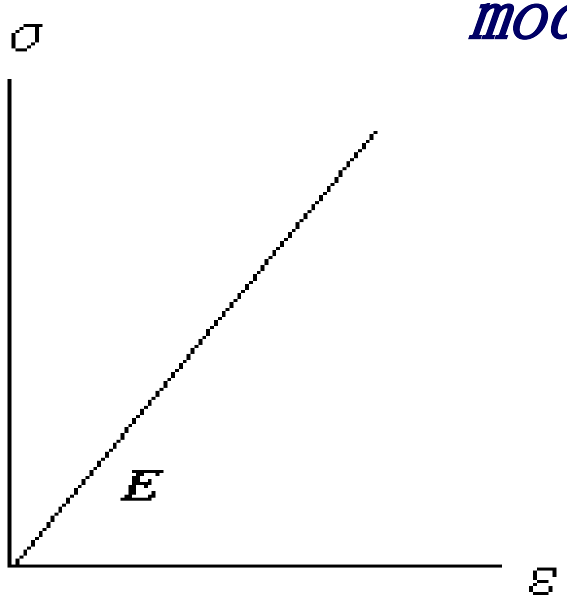
Ideal elastic solid 理想弹性体

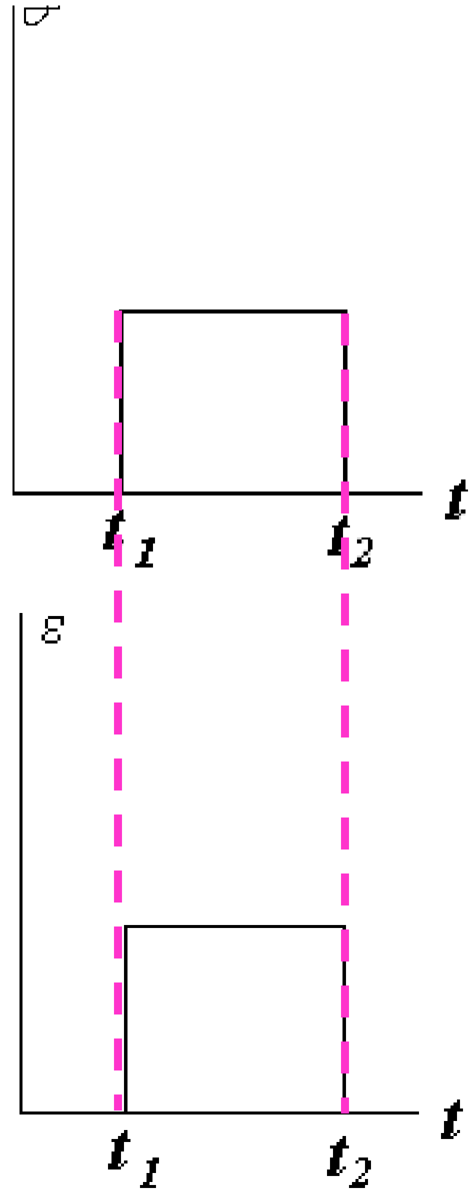
虎克定律

$$\sigma = E\varepsilon$$

弹性模量 E

Elastic modulus





形变对时间不存在依赖性

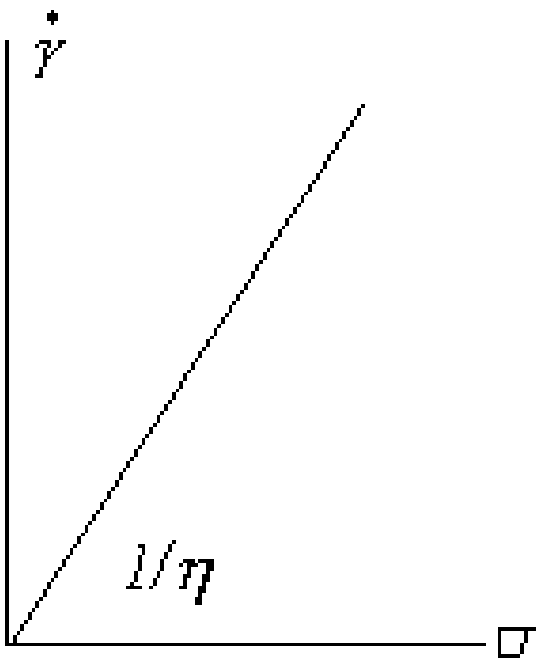
Ideal viscous liquid 理想粘性液体

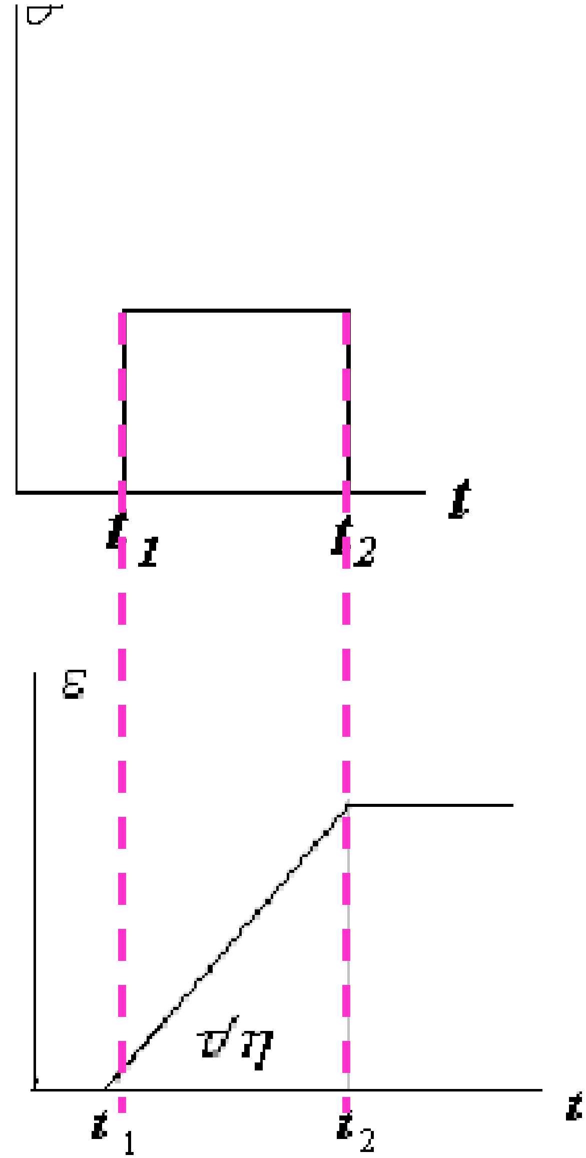
牛顿定律

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

粘度 η

Viscosity





外力除去后完全不回复

弹性与粘性比较

弹性	粘性
能量储存	能量耗散
形变回复	永久形变
虎克固体	牛顿流体
$\sigma = E\varepsilon$	$\sigma = \eta\dot{\gamma} = \eta\frac{d\varepsilon}{dt}$
模量与时间无关	模量与时间有关
$E(\sigma,\varepsilon,T)$	$E(\sigma,\varepsilon,T,t)$

理想弹性体的应力取决于____，理想粘性体的应力取决于

。

高分子材料？

高分子运动单元的时间温度依赖性

聚合物：力学行为强烈依赖于温度和外力作用时间

在外力作用下，高分子材料的性质介于弹性材料和粘性材料之间，高分子材料产生形变，应力同时依赖于应变和应变速率。聚合物的这种既有弹性有粘性的性质称为粘弹性。

聚合物的力学性能随时间的变化统称为力学松弛。最基本的力学松弛现象包括：

- 应力松弛
- 蠕变

（静态粘弹性）

- 滞后
- 力学损耗

（动态粘弹性）

讨论时间，温度，应变和作用力对高分子材料的影响

蠕变 Creep

定义：在一定的温度和较小的恒定应力（拉力，扭力或压力等）作用下，材料的形变随时间的增长而逐渐增加的现象。

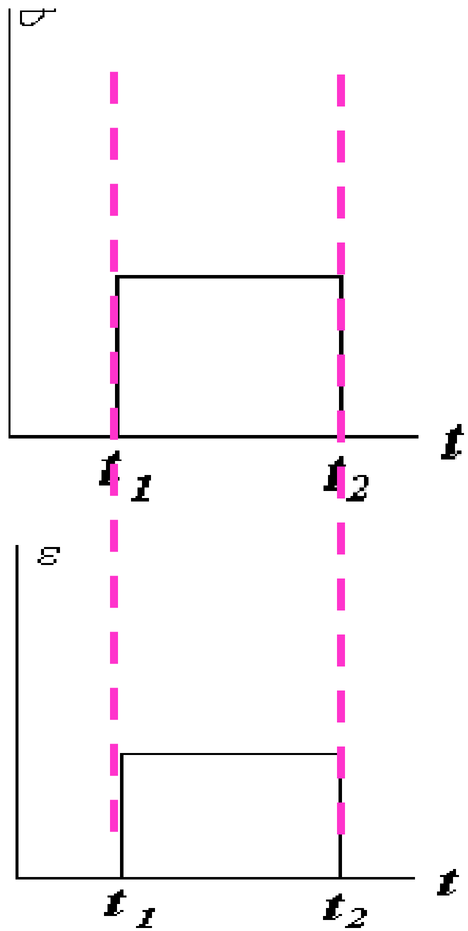
若除掉外力，形变随时间变化而减小——称为蠕变回复。

物理意义：蠕变大小反映了材料尺寸的稳定性和长期负载能力。

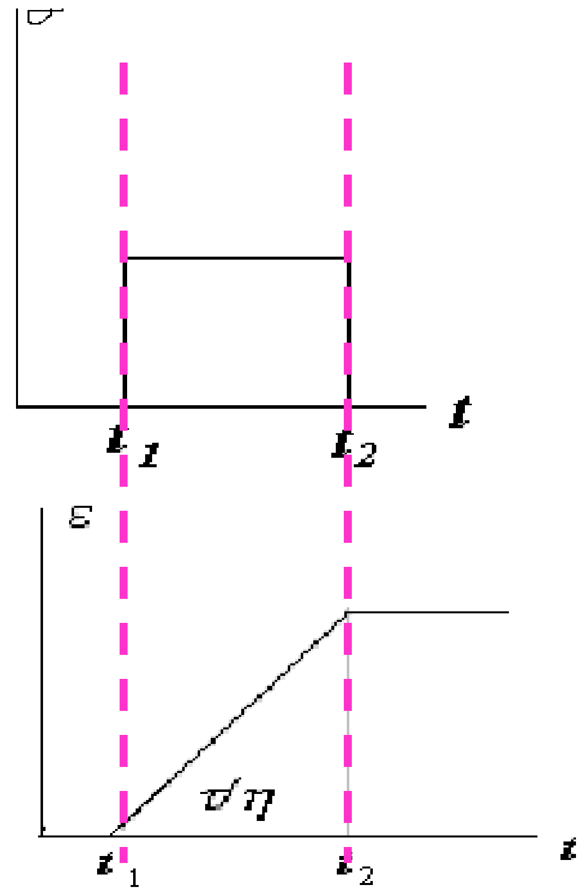
蠕变 Creep

理想弹性体和粘性体的蠕变和蠕变回复

理想弹性体



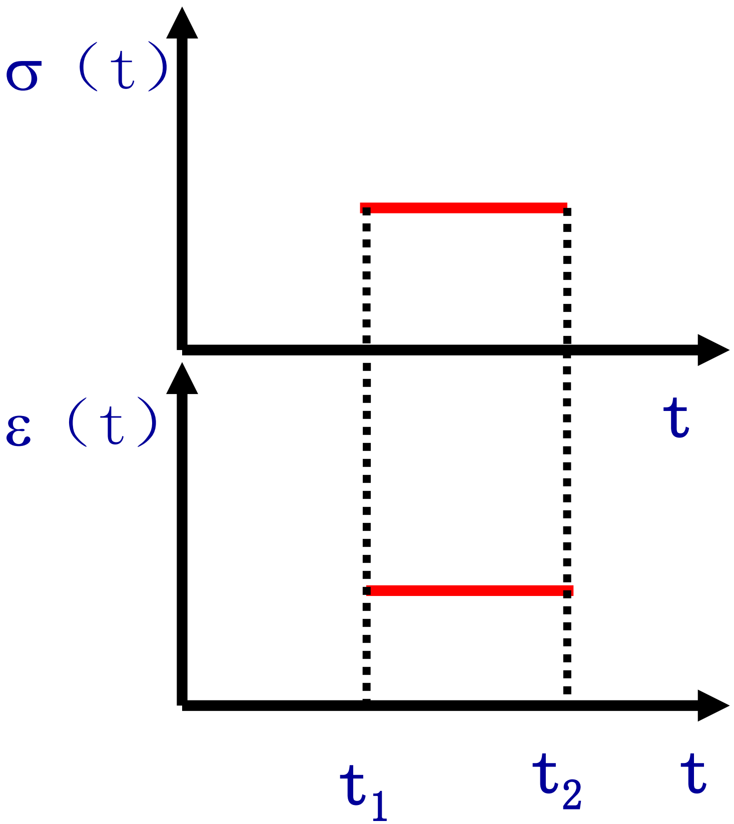
理想粘性体



高分子的蠕变

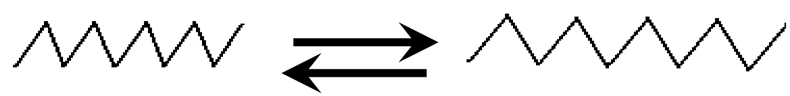
在外力作用下，随着时间的延长，高分子相继产生三种形变

（i）普弹形变



从分子运动的角度解释:

材料受到外力的作用,链内的键长和键角立刻发生变化,产生的形变很小,我们称它普弹形变.



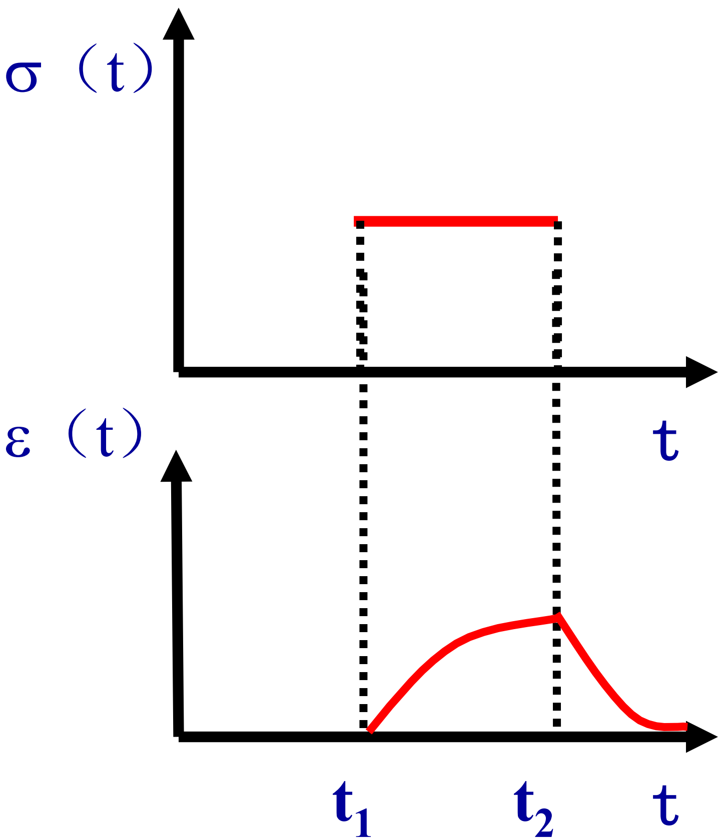
$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1}$$

σ_0 – 应力

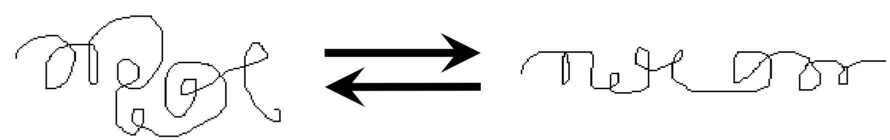
E_1 – 普弹形变模量

高分子的蠕变

（ii）高弹形变



材料受力，高分子链通过链段运动产生的形变，形变量比普弹形变大得多，但不是瞬间完成，形变与时间相关。当外力除去后，高弹形变可逐渐回复。

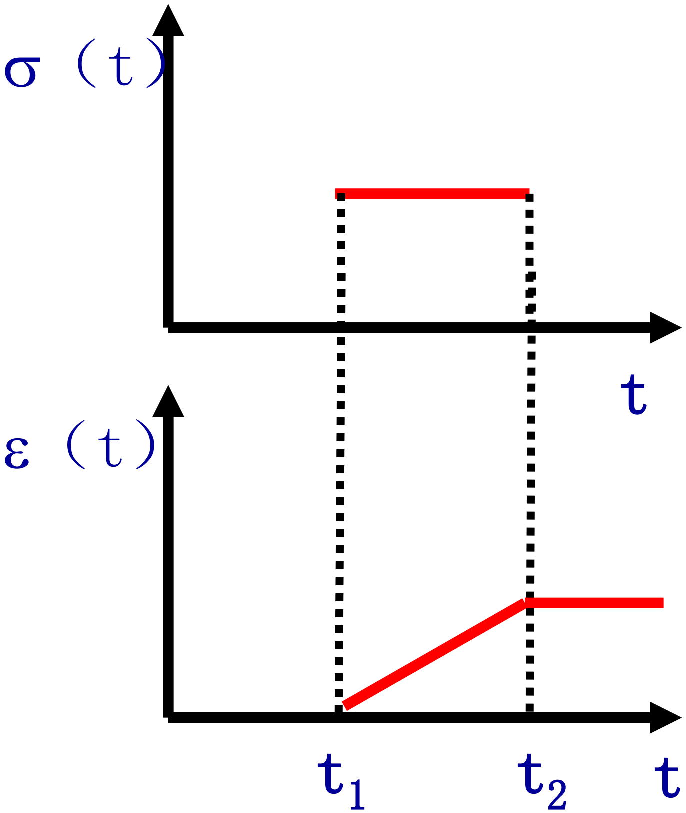


$$\varepsilon_2(t)=\begin{cases} 0 & (t<t_1) \\ \dfrac{\sigma_0}{E_2}(1-e^{-t/\tau}) & t(t_1 \le t \le t_2) \\ 0 & (t\to\infty) \end{cases}$$

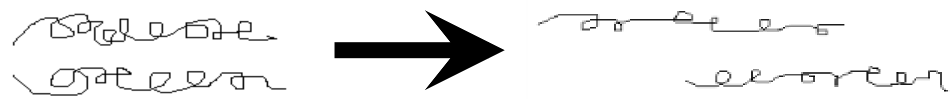
E_2-高弹模量

高分子的蠕变

（iii）粘性流动



受力时发生分子链的相对位移，外力除去后粘性流动不能回复，是不可逆形变，称为粘性流动.

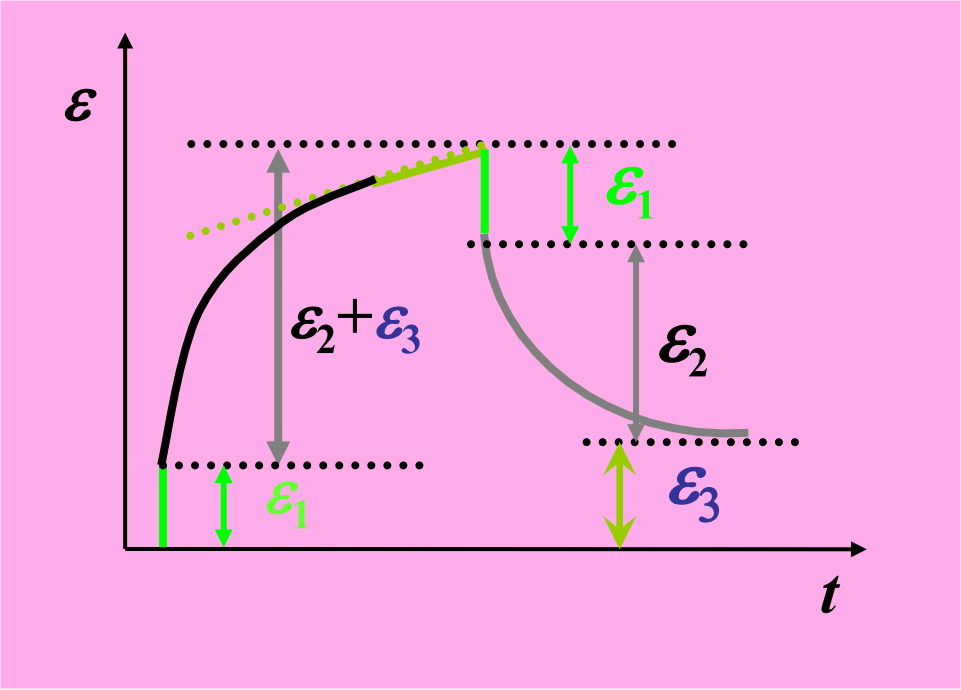


$$\varepsilon_3(t)=\begin{cases} 0 \quad (t<t_1) \\ \dfrac{\sigma_0}{\eta_3}t(t_1\le t\le t_2) \\ \dfrac{\sigma_0}{\eta_3}t_2(t>t_2) \end{cases}$$

η_3-----本体粘度

高分子的蠕变

当聚合物受力时，以上三种形变同时发生

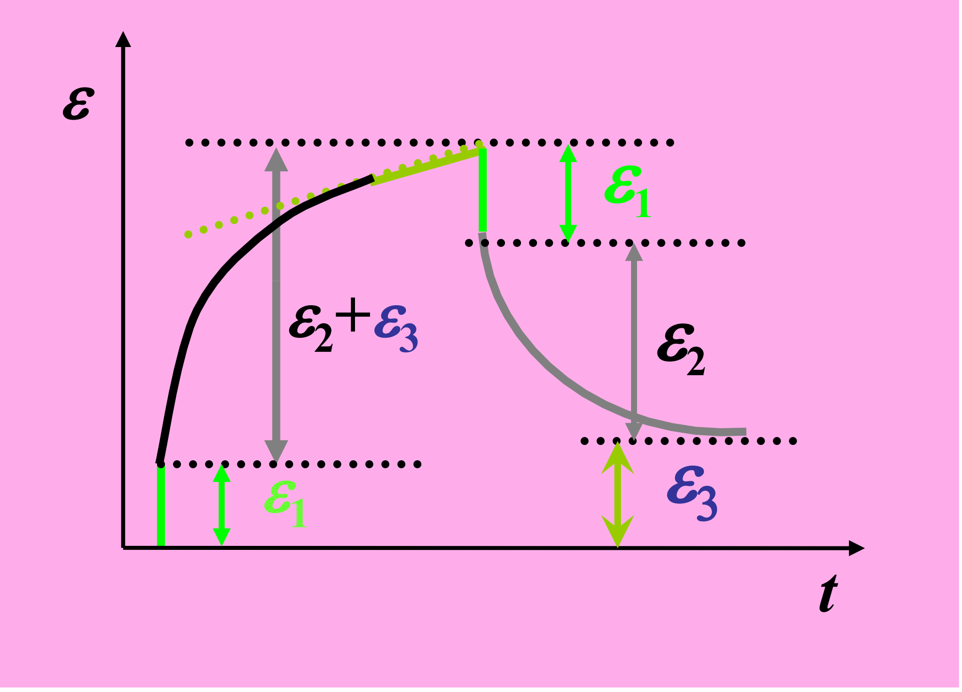


$$\varepsilon(\mathrm{t})=\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3$$
$$=\frac{\sigma}{E_1}+\frac{\sigma}{E_2}(1-\mathrm{e}^{-t/\tau})+\frac{\sigma}{\eta_3}\mathrm{t}$$

- 加力瞬间，键长、键角立即产生形变，形变直线上升
- 通过链段运动，构象变化，使形变增大
- 分子链之间发生质心位移

高分子的蠕变回复

当外力撤去，以上三种形变同时发生变化

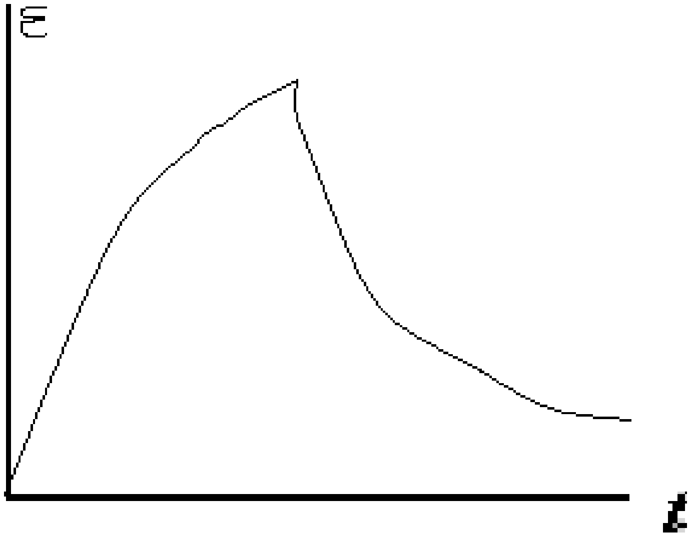


- 撤力一瞬间，键长、键角等次级运动立即回复，形变直线下降
- 通过链段运动，构象变化，使形变慢慢回复
- 分子链之间的质心位移永久保持，不回复

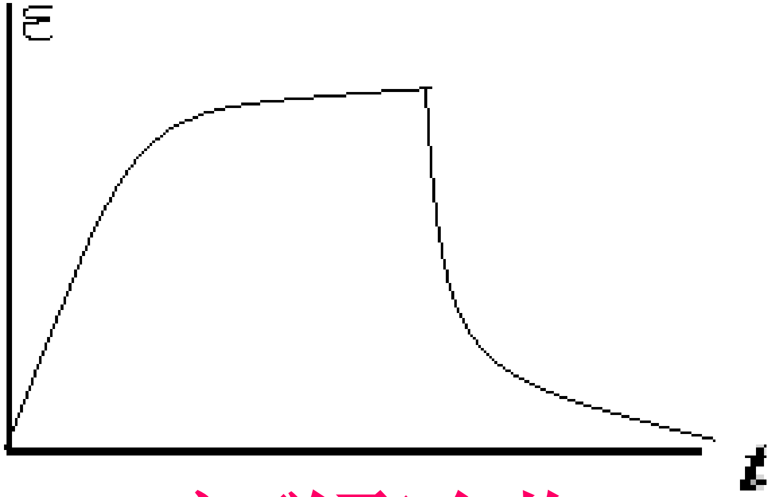
高分子的蠕变

- 玻璃态　ε_1　蠕变量很小,工程材料,作结构材料的Tg远远高于室温
- 高弹态　$\varepsilon_1+\varepsilon_2$
- 粘流态　$\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3$　存在永久形变

线形和交联聚合物的蠕变全过程



线形聚合物



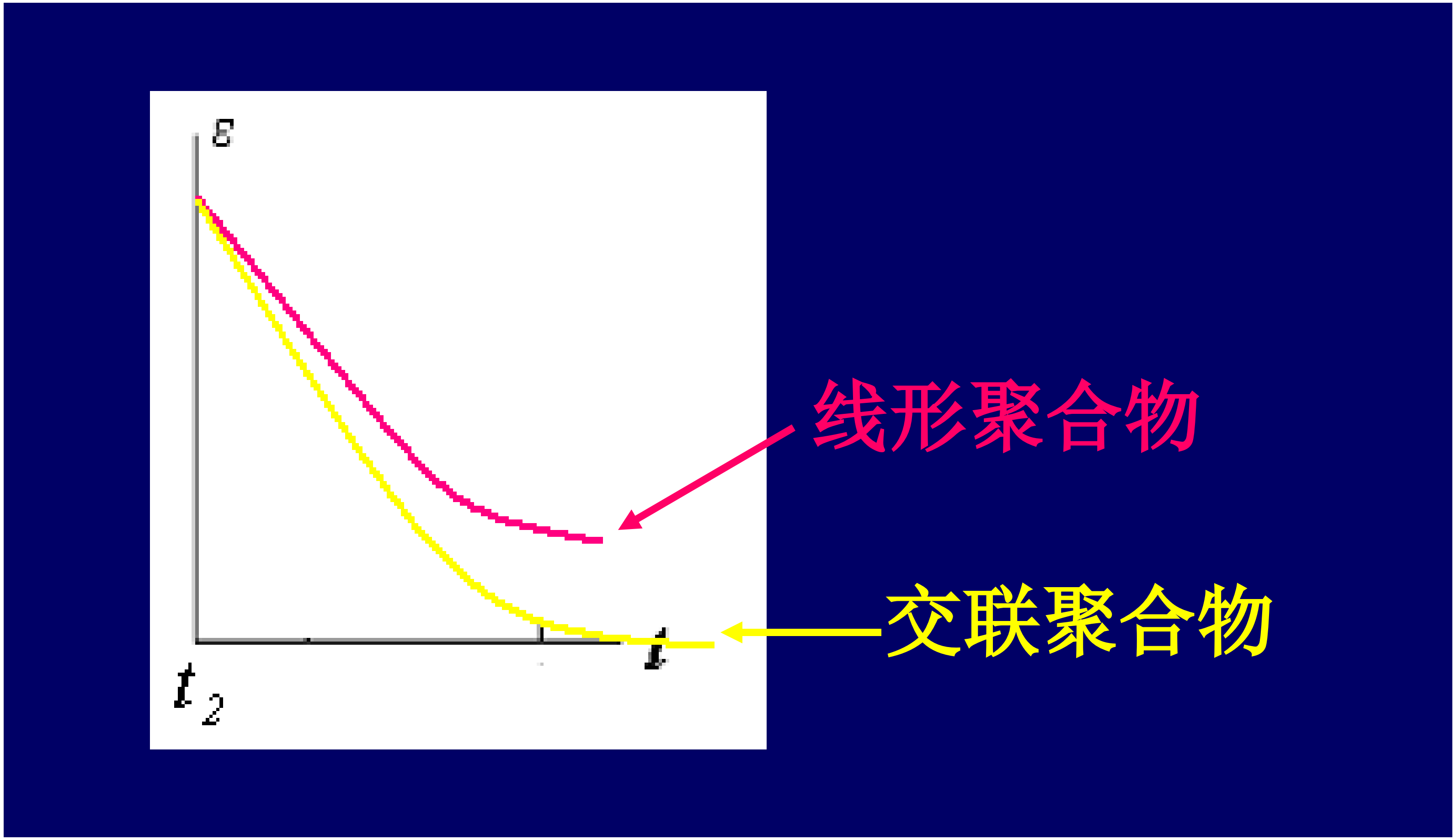
交联聚合物

形变随时间增加而增大，蠕变不能完全回复

形变随时间增加而增大，趋于某一值，蠕变可以完全回复

线形和交联聚合物的蠕变全过程

蠕变的本质：分子链的质心位移

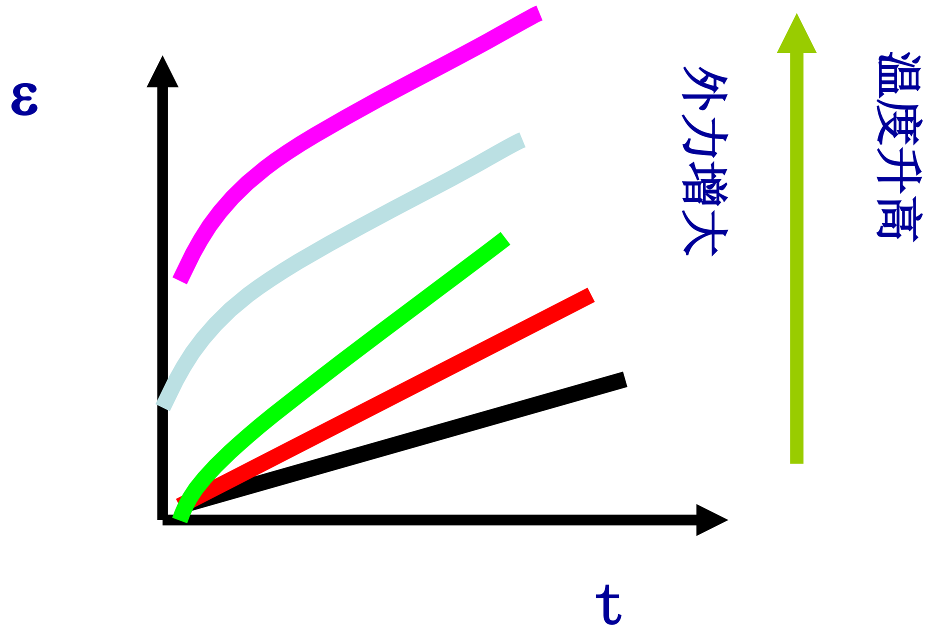


蠕变的影响因素

（1）温度：温度升高，蠕变速率增大，蠕变程度变大

因为外力作用下，温度高使分子运动速度加快，松弛加快

（2）外力作用：外力作用大，蠕变大，蠕变速率高（同于温度的作用）



（3）受力时间：受力时间延长，蠕变增大。

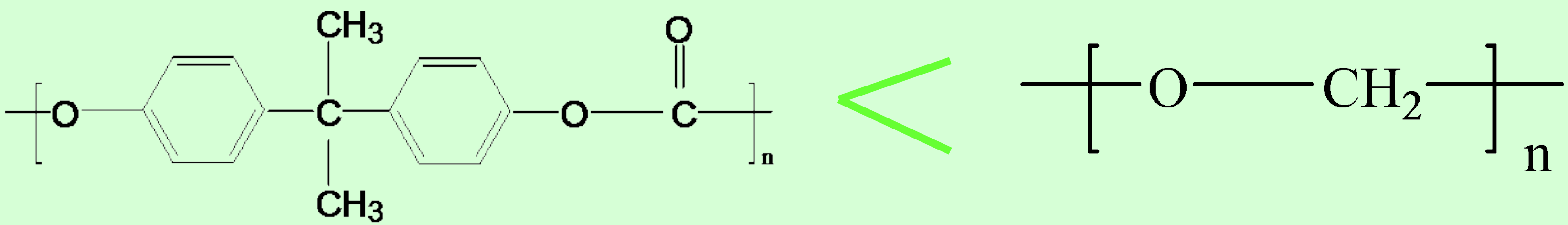
蠕变的影响因素

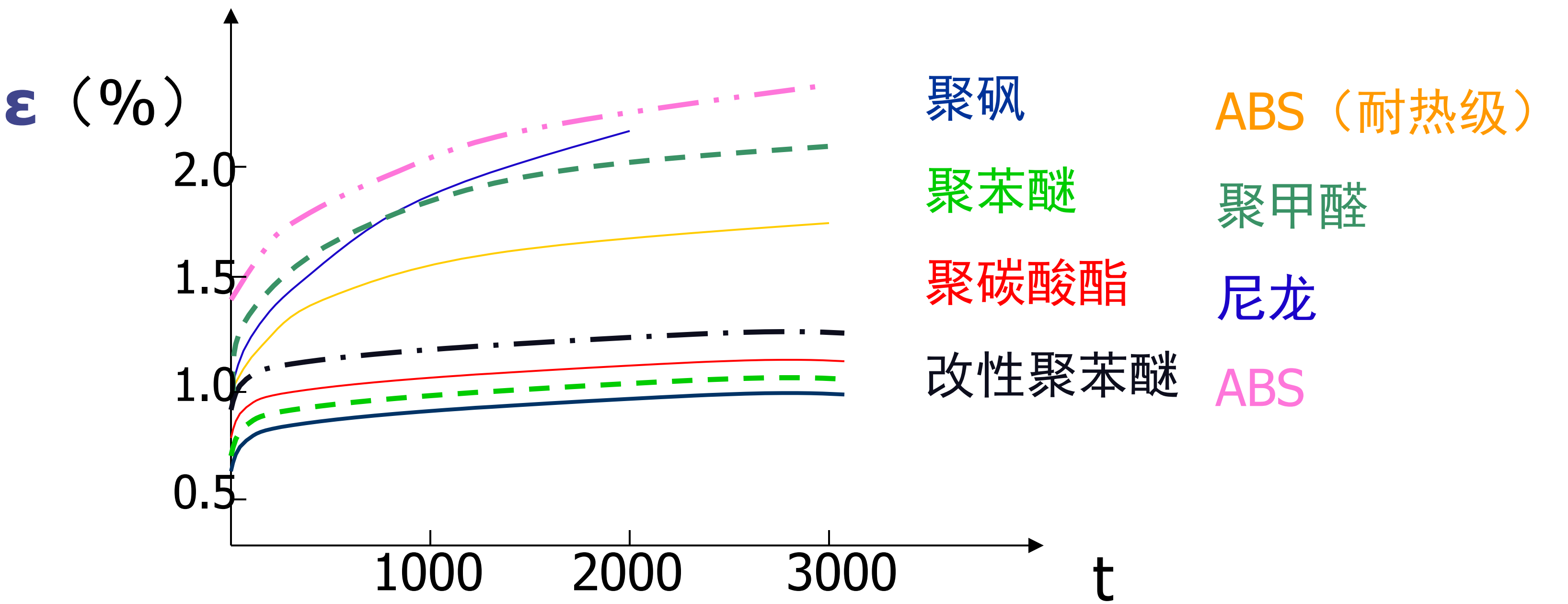
如何观察到完整的蠕变曲线

- 温度过低，远小于T_g，蠕变量很小，很慢，表现出弹性，短时间内观察不出
- T过高($>>T_g$)，外力大，形变太快，表现粘性，观察不出
- 在适当的σ和T_g以上，才可以观察到完整的蠕变曲线。因为链段可运动，但又有较大阻力——内摩擦力，因而只能较缓慢的运动。

蠕变的影响因素

（4）结构：主链刚性，分子运动性差，外力作用下，蠕变小





应力松弛 stress relaxation

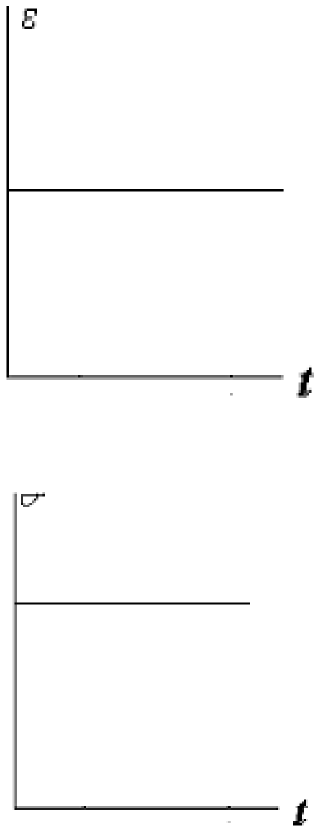
定义:在恒定的温度和形变不变的情况下,聚合物内部应力随着时间的增长而逐渐衰减的现象.

理想弹性体和理想粘性体的应力松弛

$$\varepsilon = const.$$

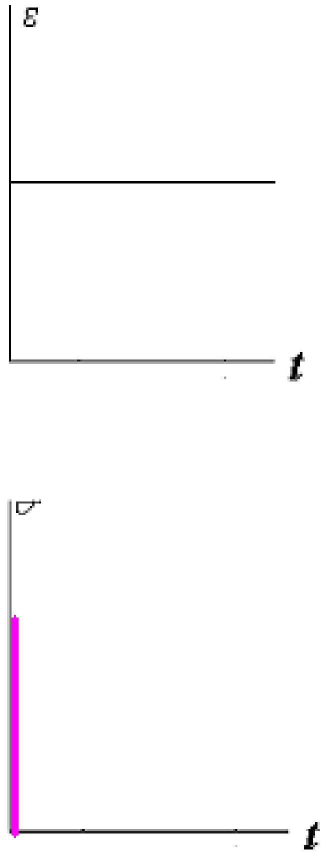
理想弹性体

$$\sigma = E\varepsilon$$

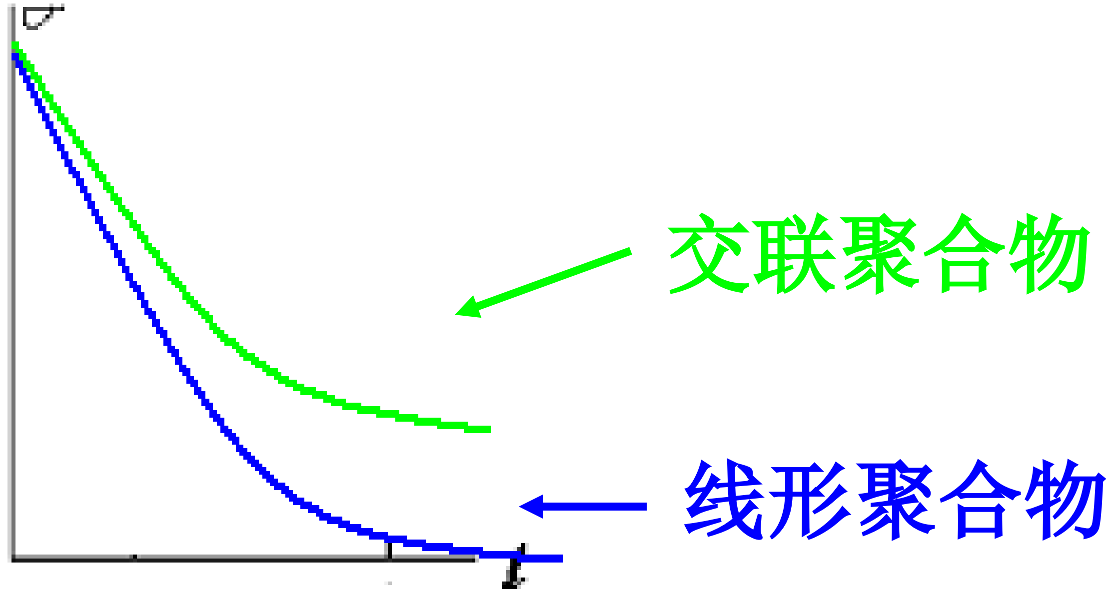


理想粘性体

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



交联和线形聚合物的应力松弛



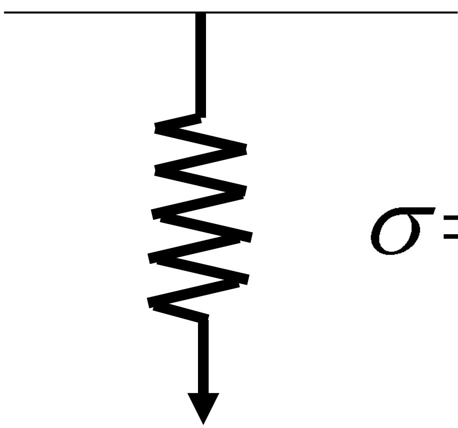
不能产生质心位移，应力只能松弛到平衡值

原因：被拉长时,处于不平衡构象,要逐渐过渡到平衡的构象,即链段随着外力的方向运动以减小或者消除内部应力,如果T很高(>>Tg),链运动摩擦阻力很小,应力很快松弛掉了,所以观察不到,反之,内摩擦阻力很大,链段运动能力差,应力松弛慢,也观察不到.只有在Tg温度附近的几十度的范围内应力松弛现象比较明显.

粘弹性的力学模型

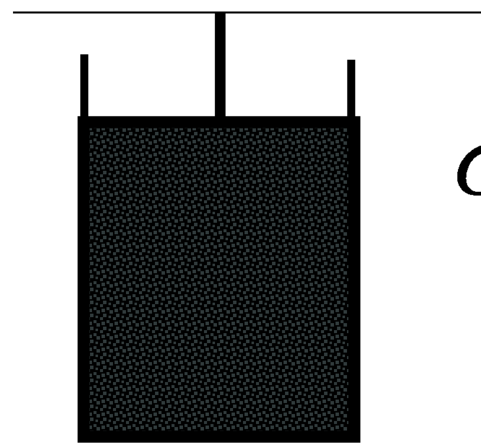
一个符合虎克定律的弹簧能很好的描述理想弹性体:

一个具有一块平板浸没在一个充满粘度为η,符合牛顿流动定律的流体的小壶组成的粘壶,可以用来描述理想流体的力学行为.



$$\sigma = E \bullet \varepsilon$$

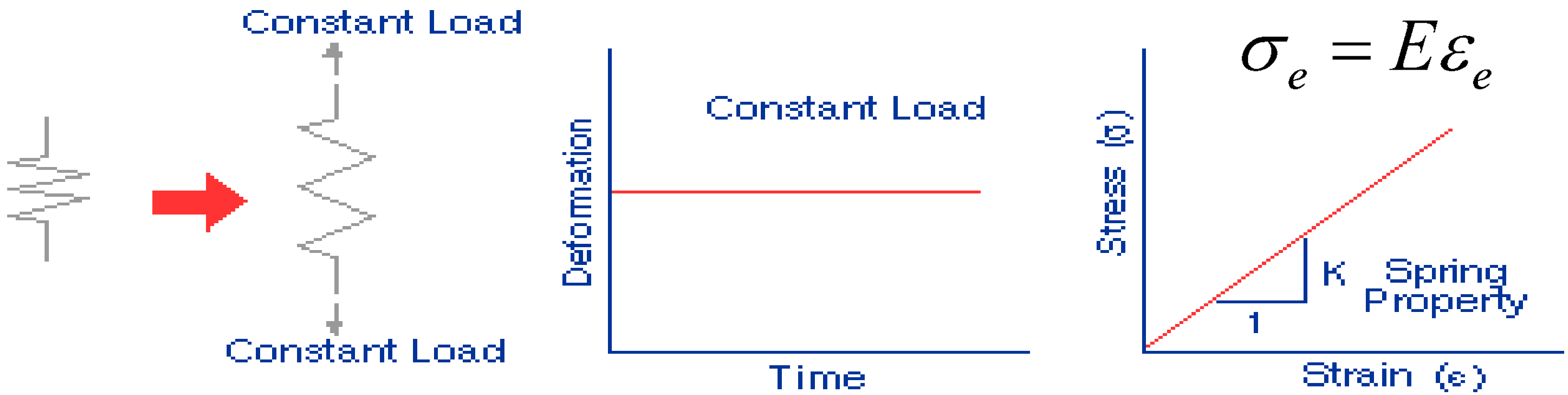
理想弹簧



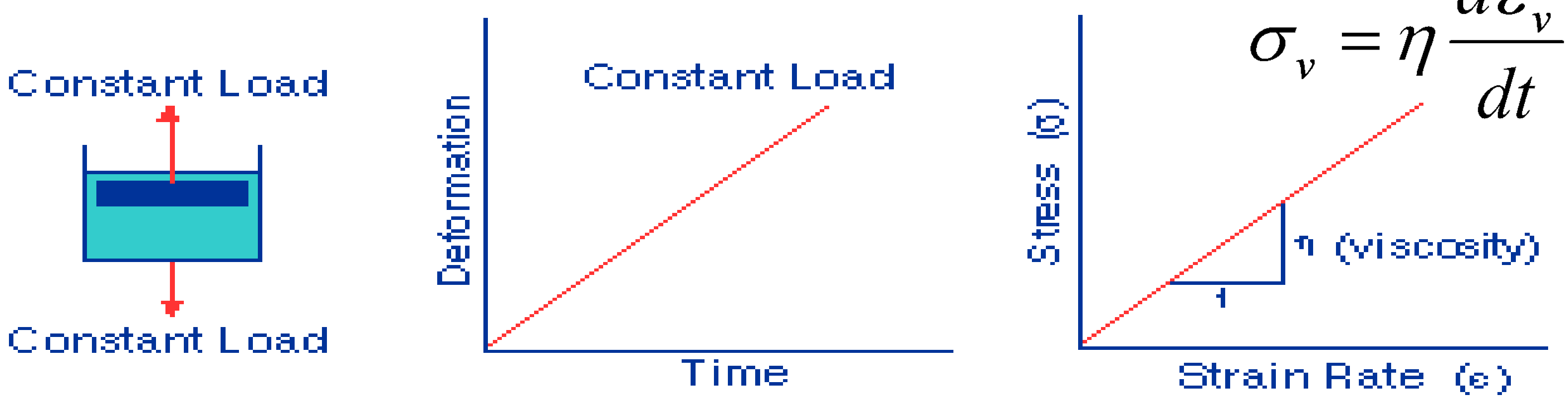
$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

理想粘壶

粘弹性的力学模型



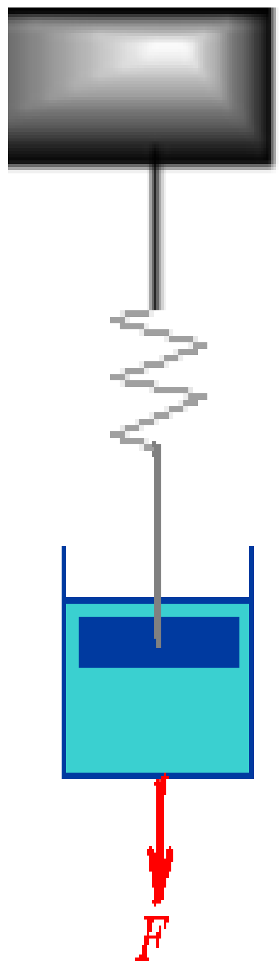
$$\sigma_e = E\varepsilon_e$$



$$\sigma_v = \eta \frac{d\varepsilon_v}{dt}$$

(a) (b) (c)

Maxwell 模型



一个虎克弹簧（弹性）
一个牛顿粘壶（粘性）

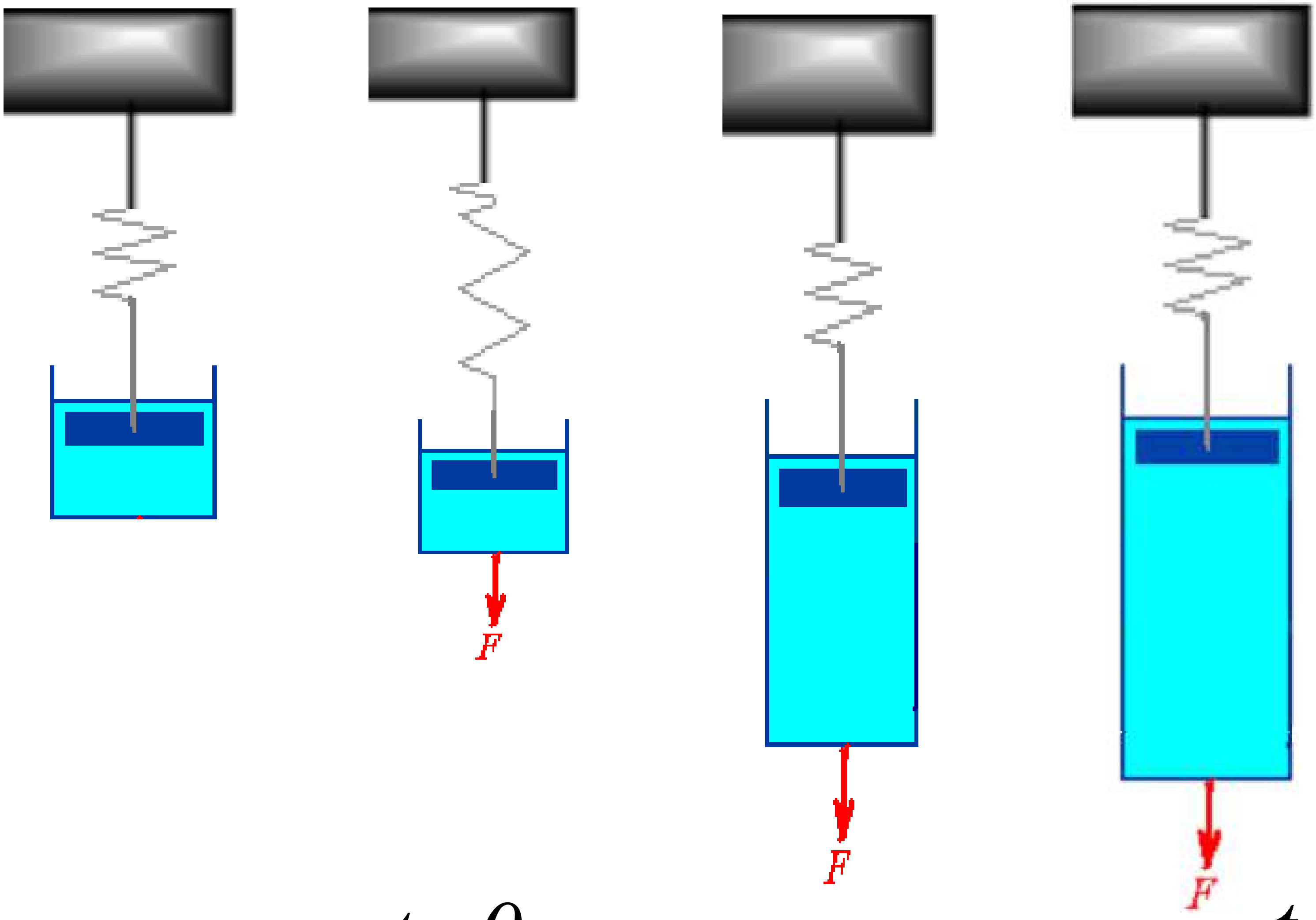
串连说明粘弹性

特点：应力相等，应变相加

$$\sigma = \sigma_e = \sigma_v$$

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v$$

受力分析



$t=0$　　t 增大　　$t \rightarrow \infty$

应力-应变-时间的关系

$$\sigma = \sigma_e = \sigma_v \quad (1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v \quad (2)$$

$$\sigma_e = E\varepsilon_e \quad (3)$$

$$\sigma_v = \eta \frac{d\varepsilon_v}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (5)$$

Maxwell运动方程

蠕变分析

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (5)$$

$$\sigma = const. \qquad \frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (7)$$

即Maxwell模型描述的是**理想粘性体的蠕变响应**

应力松弛分析

$$\varepsilon = const. \qquad \frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$ 8

$$\frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$ 9

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-t/\tau}$$ 10

$\tau = \eta / E$：松弛时间