

7 Polymer Viscoelasticity

聚合物粘弹性

蜘蛛网 Spider web



广东工业大学

Elastic – having the tendency to go back to the normal or previous size or shape after being pulled or pressed.

Viscous – thick and sticky, semi-fluid, that does not flow easily

材料对外界作用力的不同响应情况

恒定力或形变-静态

变化力或形变-动态



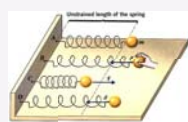
小分子固体 – 弹性

小分子液体 – 粘性

广东工业大学

弹簧形变过程

-----形变对时间不存在依赖性



Spring 弹簧受力分析

① 外力 瞬时 形变

分子内部产生内

力与外力平衡

应力 能量储存

② 外力撤除 瞬时 形变回复 能量释放

广东工业大学

- Polymer viscoelasticity treats the interrelationships among elasticity, flow, and molecular motion
- In reality, no liquid exhibits pure Newtonian viscosity, and no solid exhibits pure elastic behavior, although it is convenient to assume so for some simple problems
- Rather, all motion of real bodies includes some elements of both flow and elasticity
- Because of the long-chain nature of polymers, their viscoelastic characteristics come to the forefront. This is especially true when the times for molecular motion are of the same order of magnitude as an imposed mechanical motion

广东工业大学

普通粘、弹概念

弹 – 由于物体的弹性作用使之射出去。

弹簧 – 利用材料的弹性作用制得的零件，在外力作用下能发生形变（伸长、缩短、弯曲、扭转等），除去外力后又恢复原状。

粘 – 同黏：象糨糊或胶水等所具有的、能使一个物质附着在另一个物体上的性质。

广东工业大学

Ideal elastic solid
理想弹性体

'de Potentia restitutive'
有多大的伸长量，
就有多大的力。



Robert Hooke
(1635–1703), Britain



《Micrographia》



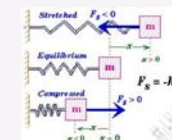
Spring 弹簧

理想弹性体 Hooke's solid: 理想弹性体（虎克弹性体）的行为服从虎克定律，应力与应变呈线性关系。受外力时平衡应变瞬时达到，除去外力应变立即恢复。

广东工业大学

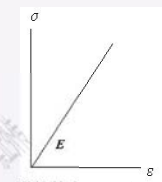


虎克定律
Hooke's law



$$\sigma = E \varepsilon$$

弹性模量 E
Elastic modulus



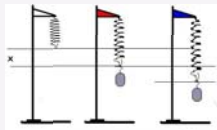
弹簧的应力-应变关系

σ ---应力 Stress

ε ---应变 Strain

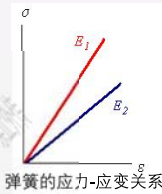
广东工业大学

哪个弹簧硬?



$$E_1 > E_2$$

弹簧1硬



弹簧的应力-应变关系

弹簧2硬

粘性特点



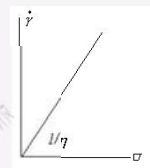
---通过应力松弛消耗能量

- 1 外力 $\xrightarrow{\text{延迟}}$ 形变 $\xrightarrow{\text{内力 (应力)}}$ 通过分子运动把能量耗散掉 $\rightarrow$ 能量耗散
- 2 外力撤除 $\rightarrow$ 永久形变 (不可回复)

牛顿定律 Newton's law

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

粘度 η
Viscosity



粘度 η : 产生单位应变速率所需要的力的大小

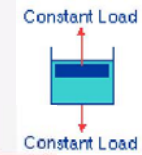
弹性与粘性比较

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____。	

Ideal viscous liquid 理想粘性液体



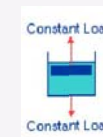
Sir Isaac Newton
(1642~1727), 英国



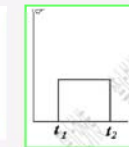
理想粘性液体 Newton Fluid: 理想粘性液体 (牛顿流体) 的行为服从牛顿流动定律, 应力与应变速率呈线性关系。受外力时应变随时间线性发展, 除去外力应变不能回复。

粘壶形变过程

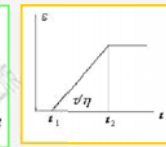
---形变对时间存在依赖性



Dashpot



粘壶的应力-时间关系

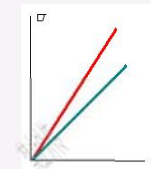


粘壶的应变-时间关系

---外力除去后完全不回复

哪个粘度小?

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



$$\eta_1 > \eta_2$$

粘壶的应力和应变速率关系

粘壶1粘度小

粘壶2粘度小

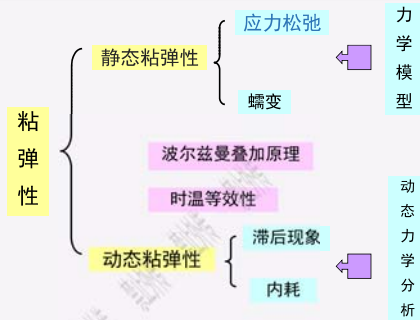
理想弹性体、理想粘性液体和粘弹性

理想弹性体 (如弹簧) 在外力作用下平衡形变瞬间达到, 与时间无关; 理想粘性流体 (如水) 在外力作用下形变随时间线性发展。

聚合物的形变与时间有关, 但不成线性关系, 两者的关系介于理想弹性体和理想粘性体之间, 聚合物的这种性能称为粘弹性。

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蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗等。

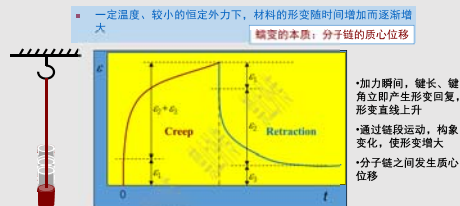
- 高聚物材料表现出弹性和粘性的结合
- 在实际形变过程中，粘性与弹性总是共存的
- 聚合物受力时，应力同时依赖于形变 ϵ 和形变速率 $\dot{\gamma}$ ，即具备固、液二性，其力学行为介于理想弹性体和理想粘性体之间。



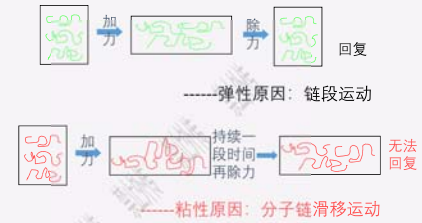
7.1 Phenomena of Viscoelasticity

粘弹性现象

7.1.2 Creep 蠕变



高聚物粘弹性原因

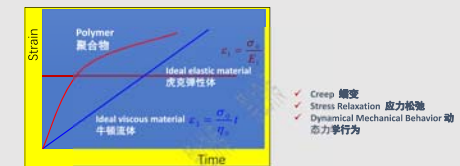


研究粘弹性的意义：

- ◆ 为聚合物的加工和应用提供力学方面的理论依据；
- ◆ 获得分子结构和分子运动的信息：分子量、交联和支化、结晶和结晶形态、共聚结构、增塑、取向、填充、有关的运动学问题。

7.1.1 Phenomena of Viscoelasticity

粘弹性现象



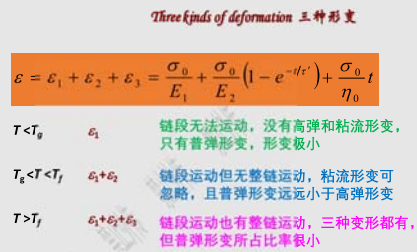
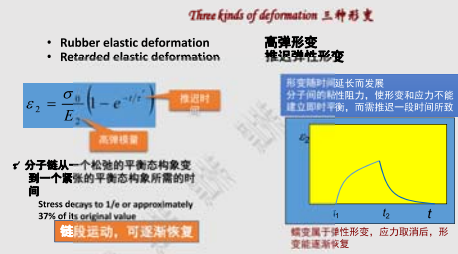
聚合物的粘弹性，是指聚合物的力学性能强烈依赖于时间和温度，同时具有粘性液体和弹性固体的行为

7.1.2 Creep 蠕变

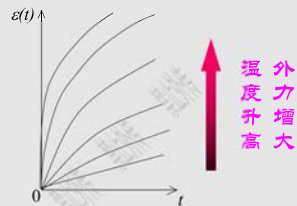
Three kinds of deformation 三种形变

- Hookian elastic deformation 普弹形变
聚合物受力时，瞬时发生的高分子链的键长、键角变化引起的形变，形变量较小约为0.2%~1%，服从虎克定律；当外力除去时，普弹形变立刻完全回复。





蠕变与温度高低和外力大小关系



如何防止蠕变？

关键：减少链的质心位移

- 链间作用力强好还是弱好？ ☒ 强好 ☐ 弱好
- 交联好不好？ ☒ 好 ☐ 不好
- 链柔顺性大好不好？ ☒ 好 ☐ 不好



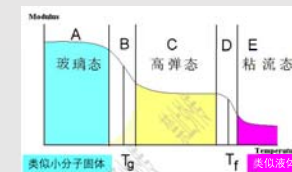
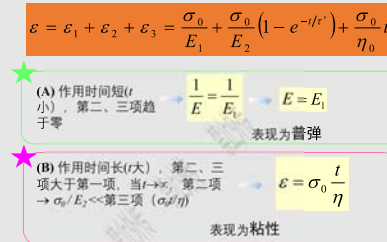
Three kinds of deformation 三种形变

- Plastic deformation 塑性形变
- Viscous flow 粘性流动

塑性形变为永久变形
外力撤消后不能恢复

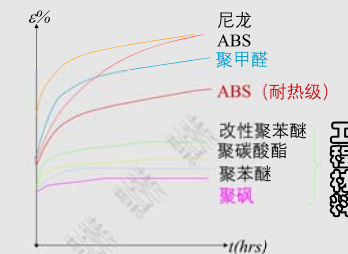


形变足够大，未交联的分子链发生相对位移，产生粘性流动



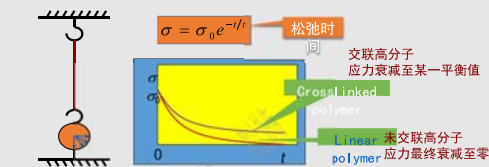
聚合物粘弹性表现最明显的区间在 $T_g \sim T_f$ 段

不同高聚物蠕变性能比较



7.1.3 Stress Relaxation 应力松弛

- 在恒定温度和形变下，维持此形变所需的应力随时间增加而逐渐衰减



因分子链结构的各向异性，应力发生由不均匀分布到均匀分布的演变过程。该过程是通过分子链的变形、移动、重排而实现的，需要一定时间。高分子粘度大，该过程可能较长。未交联高分子：分子链通过移动、重排，可将应力衰减至零。交联高分子：因分子链形成网络，应力只能衰减到与网络变形相应的平衡值（橡胶平衡应力）。

应力松弛的分子原因：

试样所承受的应力逐渐消耗于克服链段及分子链运动的内摩擦阻力上。

在外力作用下，高分子链段不得不顺着外力方向被迫舒展，因而产生内部应力，以与外力相抗衡。但是，通过链段热运动调整分子构象，以致链结点散开，分子链产生相对滑移，逐渐恢复其蜷曲的原状，内应力逐渐消除，与之相平衡的外力当然也逐渐衰减，以维持恒定的形变。

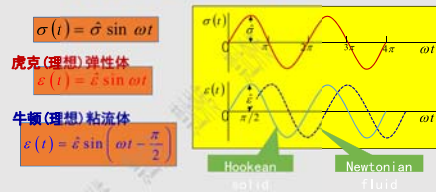
交联聚合物整个分子不能产生质心位移的运动，故应力只能松弛到平衡值。

★ 高分子链的构象重排和分子链滑移是导致材料蠕变和应力松弛的根本原因。

7.1.4 Dynamical Mechanical Behavior

动态力学行为

- 在交变周期性应力或应变作用下，材料的形变或应力随时间的变化
- 应变与应力响应不同步，造成变形能量损耗



Mechanical loss 力学损耗
Hysteresis loss 滞后损耗，内耗

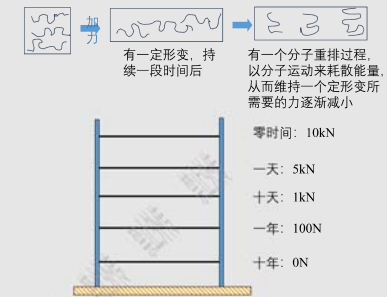
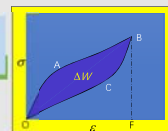
- 滞后所导致的能正交应力作用下，每一循环所消耗的功，称力学损耗，又称内耗。内耗以热的形式放出，使高分子温度升高。

$$\Delta W = \int_0^{2\pi} \sigma d\epsilon = \int_0^{2\pi} \hat{\sigma} \sin \omega t d[\hat{\epsilon} \sin(\omega t - \delta)]$$

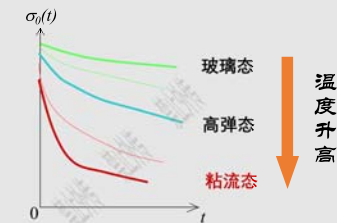
$$\Delta W = \hat{\sigma} \hat{\epsilon} \omega \int_0^{2\pi} \sin \omega t \cos(\omega t - \delta) dt \rightarrow \Delta W = \pi \hat{\sigma} \hat{\epsilon} \sin \delta$$

损耗角

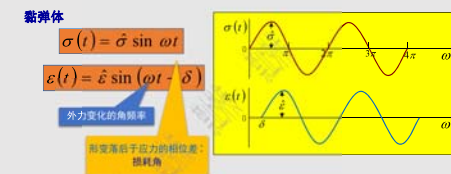
- ✓ 外力对高分子体系做功 $\propto A_{OABF}$
- ✓ 高分子体系对外界做功 $\propto A_{OCBF}$
- ✓ 损耗的功 $\propto A_{OACB}$



应力松弛与温度的关系



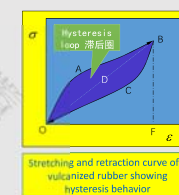
- 在交变力作用下，形变落后于应力变化的现象 Hysteresis 滞后



硫化橡胶的拉伸与回复

- 拉伸(OAB)：外力对高分子体系做功
 - ✓ 改变分子链的构象
 - ✓ 来提供链段运动时克服内摩擦阻力所需的能量
 所以，应变达不到与应力相对应的平衡值
- 回缩(BCO)：高分子体系对外界做功
 - ✓ 使分子链重新蜷曲，回复到起始状态
 - ✓ 克服链段间的内摩擦阻力
 所以，应变大于与其应力相对应的平衡应变值
 - 链构象的改变不损耗功，所损耗的功全部用于克服内摩擦阻力，转化为热

Hysteresis loop 滞后图



内耗的定义

★ 内耗：运动每个周期中，以热的形式损耗掉的能量。

$$\Delta W = \pi \sigma \varepsilon \sin \delta$$

滞后的相角
δ 决定内耗

① 若 $\delta = 0 \rightarrow \Delta W = 0$

——所有能量都以弹性能量的形式存储起来，没有热耗散。

② 若 $\delta = 90^\circ \rightarrow \Delta W \rightarrow \max$

——所有能量都耗散掉了

Mechanical loss 力学损耗

内耗的大小与高聚物本身的结构有关

■ 内耗大的橡胶，吸收冲击能量较大，回弹性就较差

- 顺丁橡胶分子链上没有取代，内耗较小，链段运动内摩擦阻力较小
- 丁苯橡胶有庞大的侧苯基，丁腈橡胶有强极性的侧基，内耗较大，链段运动的内摩擦阻力较大
- 丁基橡胶侧甲基数目很多，内耗更大

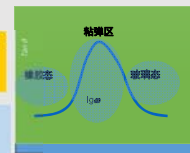
内耗与频率有关

● 频率很低时，高分子的链段运动完全跟不上外力的变化，内耗很小，高聚物呈现橡胶的高弹性

● 频率很高时，链段运动完全跟不上外力的变化，内耗也很小，高分子呈刚性，呈现玻璃态的力学性质

● 在中间区域，链段运动跟不上外力的变化，内耗在一定的频率范围出现极大值，在该区域内，材料的粘弹性表现得很明显

Mechanical loss 力学损耗



Complex modulus 复数模量

采用复数形式描写交变物理量
在小振幅下，对试样施以正弦变化的应变

$$e^{i\delta} = \cos \delta + i \sin \delta$$

$$e^{i(\omega t)} = \hat{e} e^{i\omega t} \quad e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad i = \sqrt{-1}$$

- 高分子的应力响应也呈正弦变化，且频率相同
- 高分子是粘弹性的，应力-应变有位相差 δ

$$E^*(i\omega) = \sigma^* / \varepsilon^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} e^{i\delta} = \frac{\sigma}{\varepsilon} (\cos \delta + i \sin \delta) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

$\delta=0$, 纯弹性材料，没有热耗散
 $\delta=\pi/2$, 纯粘性材料，全耗散掉
 $0<\delta<\pi/2$, 粘弹性材料，力学响应介于弹性、粘性间

$$E'(\omega) = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos \delta$$

$$E''(\omega) = \frac{\sigma}{\varepsilon} \sin \delta$$

Application

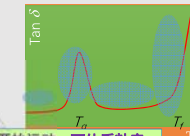
应用



内耗受温度影响较大

- T_g 以下，高聚物受外力作用后形变很小，仅键长、键角变化，速度快，几乎跟不上应力变化，内耗小

Mechanical loss 力学损耗



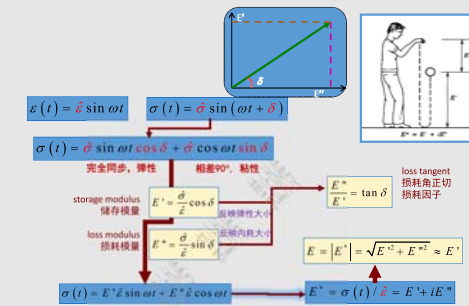
- 温度升高，高分子向高弹态过渡。链段开始运动，而体系粘度还很大，链段运动时受到摩擦阻力比较大，高弹形变显著落后于应力的变化，内耗也大

- 温度进一步升高，链段运动比较自由，内耗变小

- 因此，在玻璃化转变区域出现内耗峰

- 温度继续升高，高分子向粘流态过渡。由于分子之间互相滑移，内耗急剧增加

Complex modulus 复数模量



Physical meanings

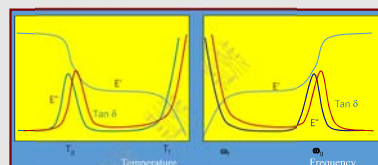
$$\sigma = E' \varepsilon_0 \sin \omega t + E'' \varepsilon_0 \cos \omega t$$

★ E' 为实数模量或称储能模量，反映的是材料变形过程中由于弹性形变而储存的能量， E'' 为虚数模量或称损耗模量，反映材料变形过程中以热的形式而损耗的能量。

动态模量 $E^* = E' + iE''$ 一亦称为复数模量

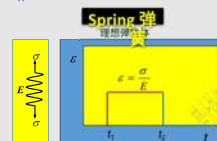
在交变应变的作用下，材料的____模量与应变同相，____模量与应变的相差为____。

■ 动态力学谱: E' 、 E'' 、 $\tan\delta$ 与温度或频率的关系曲线



7.2.1 Spring and dashpot 弹簧与粘壶

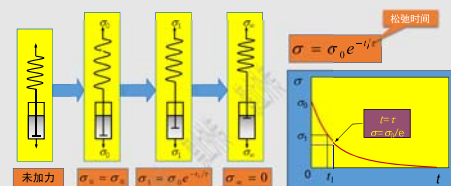
符合虎克定律的弹簧, 能很好的描述理想弹性体



粘壶, 可描述理想流体的力学行为
粘壶: 一平板浸在充满粘度为eta的牛顿流体的小壶



Stress relaxation 应力松弛



What's the meaning of $\tau = \eta / E$?

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} \eta = \text{应力} / (\text{应变} / \text{时间}) \\ = \text{应力} * \text{时间} / \text{应变} \end{array} \right\} \quad \eta / E = \text{时间}$$

$$\sigma = E \epsilon \quad E = \text{应力} / \text{应变}$$

$$\text{单位 Unit} \quad \left\{ \begin{array}{l} \eta \text{ --- } Pa * s \\ E \text{ --- } Pa \end{array} \right\} \quad \tau \text{ --- } s$$

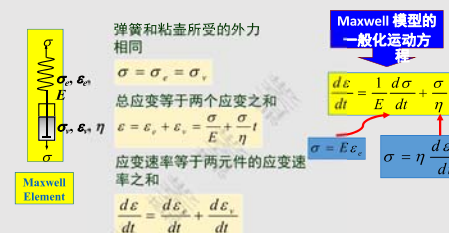
松弛时间 τ 是一个特征时间

7.2 Mechanical Models for Analyzing Relaxation

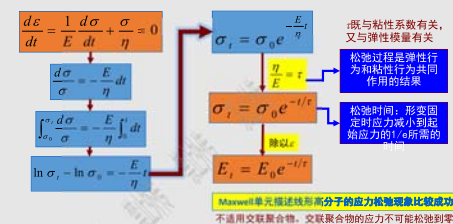
描述松弛过程的力学模型

7.2.2 Maxwell Element Maxwell单元(模型)

弹簧、粘壶两个单元串连而成



Stress relaxation 应力松弛



物理含义 When $t = \tau \Rightarrow \sigma(t) = \sigma(0)e^{-1/e}$



★ 应力松弛到初始应力的0.368倍时所需的时间称为松弛时间。
★ 当应力松弛过程完成63.2%所需的时间称为松弛时间。

应力松弛时间越短, 松弛进行得越快, 越接近什么?

理想弹性体

理想粘性体

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

对理想弹性体

$$\sigma = E\varepsilon$$

对理想粘性体

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

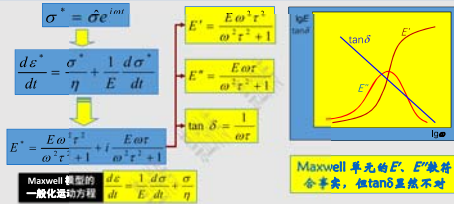
★ τ 越小, 越接近理想粘性; τ 越大, 越接近理想弹性

7.2.2 Maxwell Element

Dynamic mechanics 动态力学行为

Maxwell 单元(模型)

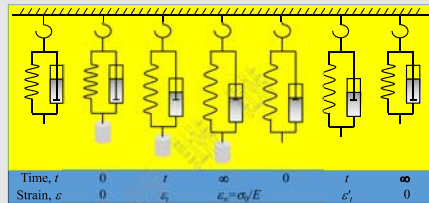
低频时, 弹簧已回复, 应变主要来自黏壶, E' 很低
高频时, 黏壶来不及产生流动, 应变主要来自弹簧的拉伸, $E' =$ 弹簧模量
中间频率, 二者同时运动, E' 随频率而增大
低频, 高频时, $E'' = 0$
高频, 黏壶来不及运动; 低频时, 黏壶运动慢, 切变速率小
 $\omega = 1/\tau$ 时, E'' 最大



7.2.3 Kelvin Element

Kelvin 单元(模型)

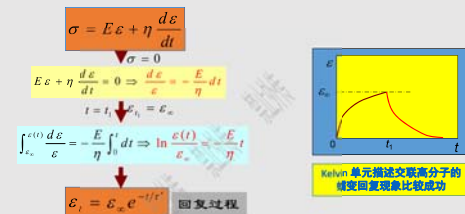
Creep and Recovery 蠕变和回复



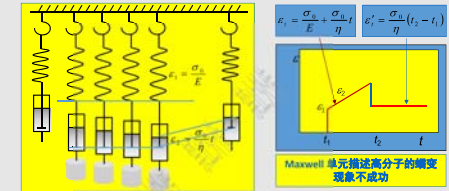
7.2.3 Kelvin Element

Kelvin 单元(模型)

Creep Recovery 蠕变回复



Creep 蠕变

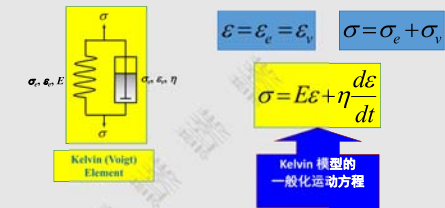


Maxwell element 可描述理想粘性体的蠕变响应

7.2.3 Kelvin Element

Kelvin 单元(模型)

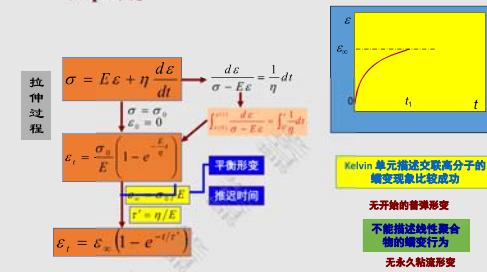
弹簧、黏壶两个单元并联而成



7.2.3 Kelvin Element

Kelvin 单元(模型)

Creep 蠕变



7.2.3 Kelvin Element

Kelvin 单元(模型)

Creep and Recovery 蠕变和回复

模拟蠕变行为时, $t \rightarrow \infty$ 时, $\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty$

模拟蠕变回复时, $t \rightarrow \infty$ 时, $\varepsilon(t) \rightarrow 0$

只能模拟交联物蠕变中的高弹形变

7.2.3 Kelvin Element Kelvin单元(模型)

Stress relaxation 应力松弛

要使Kelvin单元瞬间应变，需要无穷大的力。故，Kelvin不能描述高分子的应力松弛现象

假定可产生瞬时应变

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0$$

$$\sigma = E\varepsilon_0$$

无应力松弛

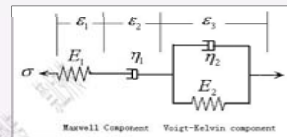
7.2.3 Kelvin Element Kelvin单元(模型)

Comparing between Maxwell and Kelvin elements

	Maxwell	Kelvin
适合	应力松弛、线形蠕变	蠕变(回复、交联)
不适合	蠕变、交联动力学	应力松弛、线形蠕变

Governing differential equation of the model

$$\frac{\eta_2}{E_1} \frac{d^2\sigma}{dt^2} + \left(1 + \frac{E_2 + \eta_2}{E_1}\right) \frac{d\sigma}{dt} + \frac{E_2}{\eta_1} \sigma = \eta_2 \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} + E_2 \frac{d\varepsilon}{dt}$$



$$\tau_1 = \eta_1 / E_1$$

Relaxation time for Maxwell component

$$\tau_2 = \eta_2 / E_2$$

Retardation time for Kelvin component

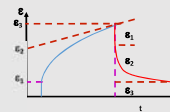
$$\tau_{21} = \eta_2 / E_1$$

Cross-value between Maxwell spring and Kelvin dashpot

Creep of Four-Element Model 四元件模型的蠕变

作用时间问题

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-(t/\tau_2)}) + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t$$



作用时间短(t 小), 第二、三项趋于零 $\rightarrow E = E_1$ 表现为普弹

作用时间长(t 大), 第二、三项大于第一项 $t \rightarrow \infty$, 第二项(σ_0/E_2) << 第三项($\sigma_0 t/\eta_1$) $\rightarrow \varepsilon = \sigma_0 \frac{t}{\eta_1}$ 表现为粘性

7.2.3 Kelvin Element Kelvin单元(模型)

Dynamic mechanics 动态力学行为

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

$$\varepsilon^* = \hat{\varepsilon} e^{i\omega t}$$

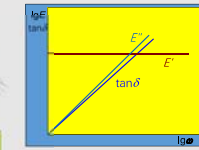
$$\sigma^* = E \hat{\varepsilon} e^{i\omega t} + i\omega \eta \hat{\varepsilon} e^{i\omega t}$$

$$E^* = E + i\omega \eta$$

$$E' = E$$

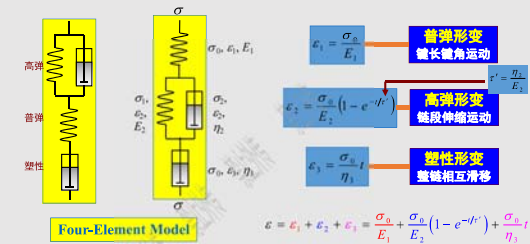
$$E'' = \omega \eta$$

$$\tan \delta = \frac{\omega \eta}{E}$$

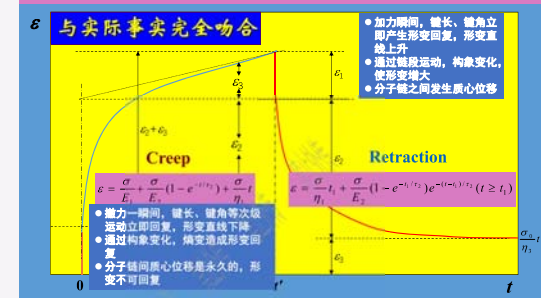


Kelvin单元的 E' 、 E'' 、 $\tan \delta$ 均不符合事实

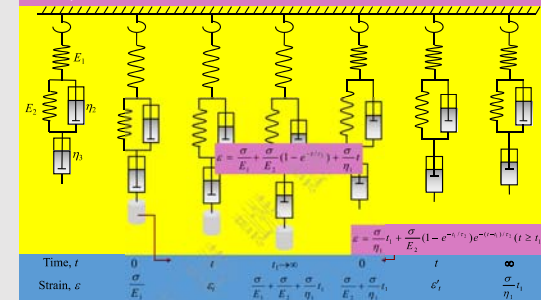
7.2.4 The Four-element Model 四元件模型



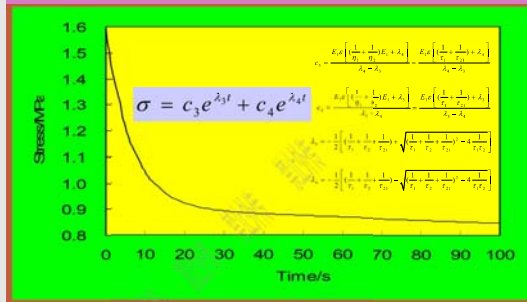
Creep of Four-Element Model 四元件模型的蠕变



Creep of Four-Element Model 四元件模型的蠕变

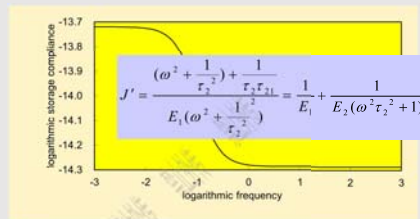


Stress Relaxation of Four-Element Model



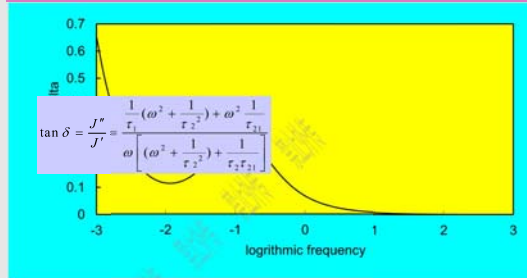
Dynamic mechanics of Four-Element Model

四元件模型的动态力学行为 - 储存柔量



Dynamic mechanics of Four-Element Model

四元件模型的动态力学行为 - 损耗因子



7.2.5 Multi-element Model

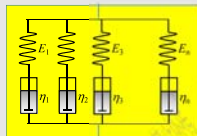
多元件模型

Extended Maxwell Model

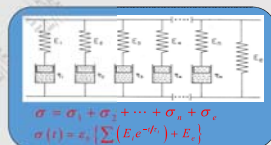
$$E^* = \sum \frac{E_i \omega^2 \tau_i^2}{\omega^2 \tau_i^2 + 1} + \sum \frac{E_i \omega \tau_i}{\omega^2 \tau_i^2 + 1}$$

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

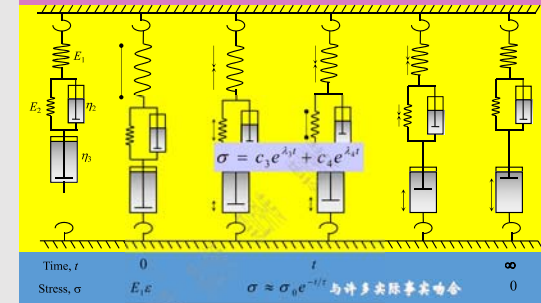
Maxwell Model



Extended Maxwell Model

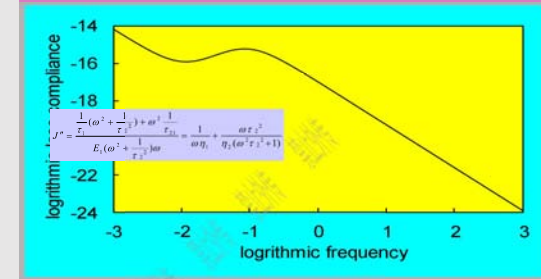


Stress Relaxation of Four-Element Model



Dynamic mechanics of Four-Element Model

四元件模型的动态力学行为 - 损耗柔量



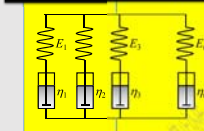
7.2.5 Multi-element Model

多元件模型

Extended Maxwell Model

- 四元件模型可以很好地描述高分子弹性的主要特征，但只能给出一个松弛时间
- 由于运动单元的多重性，实际高分子材料有多个松弛时间，需要用多元件模型描述

每个单元弹簧具有不同模量： $E_1, E_2, \dots, E_n$
 粘壶具有不同粘度： $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$
 具有不同的松弛时间： $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$



Extended Maxwell Model

$$E = \int H(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau$$

松弛模量，松弛时间谱

$$\sigma = \epsilon \sum \{E_i \exp(-t/\tau_i)\}$$

$$E = \sum \{E_i \exp(-t/\tau_i)\}$$

不同的弹簧 (模量不同) 和粘壶 (熔体粘度不同) 给出不同的松弛时间，组成一个分布很宽的连续谱-松弛时间谱

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} = \epsilon E e^{-t/\tau}$$

Maxwell Model

7.2.5 Multi-element Model

多元件模型

Extended Kelvin Model

Kelvin Model Creep compliance $D = 1/E$

$$\epsilon_t = \epsilon_\infty (1 - e^{-t/\tau}) = \sigma \frac{1}{E} (1 - e^{-t/\tau}) = D \sigma (1 - e^{-t/\tau})$$

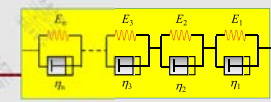
Extended Kelvin Model

$$\epsilon = \sigma \sum \left\{ \frac{1}{E_i} (1 - \exp(-t/\tau_i)) \right\}$$

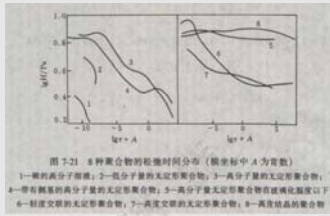
$$D = \frac{\epsilon}{\sigma} = \sum \left\{ D_i (1 - \exp(-t/\tau_i)) \right\}$$

$$D = \int_0^t L(\tau) [1 - \exp(-t/\tau)] d\tau$$

蠕变柔量，推迟时间谱



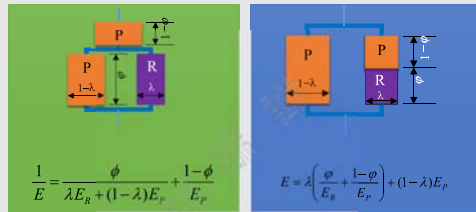
Extended Kelvin Model



高分子稀溶液和低分子量无定形聚合物的松弛时间谱集中于很短的时间区域内
橡胶类弹性体的松弛时间谱主要集中于较短的时间区域内(曲线6、7)
纤维类聚合物松弛时间谱更多地集中于长时间区域(曲线8)
塑料的松弛时间谱通常介于橡胶、纤维之间(曲线5)。

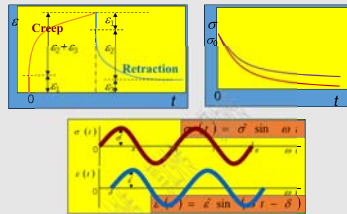
7.2.6 Takayanagi Model

高柳素夫模型



Phenomena of Viscoelasticity 粘弹性现象

- ✓ Creep 蠕变
- ✓ Stress Relaxation 应力松弛
- ✓ Dynamical Mechanical Behavior 动态力学行为



$$E^*(i\omega) = \sigma^* / \epsilon^* = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

Mechanical Models for Viscoelasticity 描述粘弹性的力学模型

Three kinds of deformation 三种形变

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma_0}{\eta} t$$

Hookian elastic deformation 普弹形变

键长、键角等的运动, 可瞬间恢复

Rubber elastic deformation 高弹形变

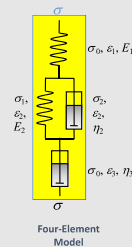
Retarded elastic deformation 推迟弹性形变

键段运动, 可逐渐恢复

Plastic deformation 塑性形变

Viscous flow 粘性流动

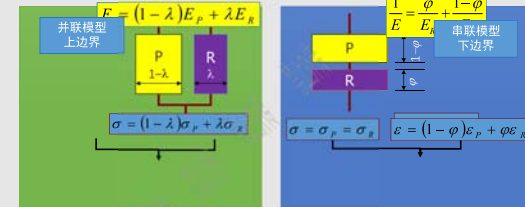
分子间滑移, 不可恢复



7.2.6 Takayanagi Model

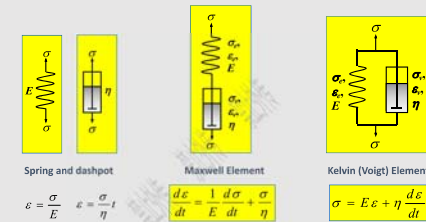
高柳素夫模型

- 描述相分离体系的力学模型
- 用橡胶相与塑料相的排列组成



7.1-7.2 小结

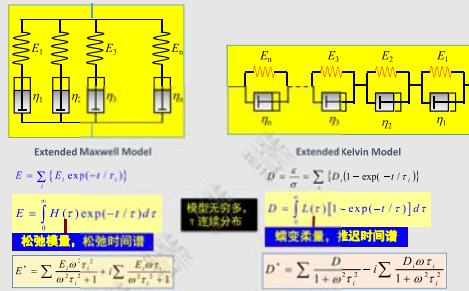
Mechanical Models for Viscoelasticity 描述粘弹性的力学模型



Mechanical Models for Viscoelasticity 描述粘弹性的力学模型

- The maxwell model cannot account for a retarded elastic response
- The voigt model does not describe stress relaxation
- Both models are characterized by single relaxation times - a spectrum of relaxation times would provide a better description

	Maxwell Element	Kelvin (Voigt) Element
Creep 蠕变	$\epsilon_t = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0 t}{\eta}$	$\epsilon_t = \epsilon_\infty (1 - e^{-t/\tau'})$ 交联
Stress Relaxation 应力松弛	$E_t = E_0 e^{-t/\tau}$ 线形	无应力松弛
Dynamical Mechanical Behavior 动态力学行为	$E^* = \frac{E \omega^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} + i \frac{E \omega \tau}{\omega^2 \tau^2 + 1}$	$E^* = E + i \omega \eta$ $D^* = \frac{D}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{D \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$



Dynamical Mechanical Behavior 动态力学行为

$$\varepsilon^*(i\omega t) = \varepsilon' e^{i\omega t} \quad \sigma^*(i\omega t) = \sigma' e^{i(\omega t + \delta)}$$

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad i = \sqrt{-1}$$

$$E^*(i\omega) = \sigma^* / \varepsilon^* = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} e^{i\delta} = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} (\cos \delta + i \sin \delta) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

$$D^*(i\omega) = \varepsilon^* / \sigma^* = \frac{\varepsilon'}{\sigma'} e^{-i\delta} = \frac{\varepsilon'}{\sigma'} (\cos \delta - i \sin \delta) = D'(\omega) - iD''(\omega)$$

- ✓ Tg以下，形变主要由键长、键角的变化引起，形变速率快，几乎完全跟上应力的变化，tanδ小
- ✓ Tg附近时(转变区)，链段开始运动，而体系粘度很大，链段运动很困难，内摩擦阻力大，形变显著落后于应力的变化，tanδ大
- ✓ Tg~Tf，链段运动较自由、容易，受力时形变大，tanδ小(内摩擦阻力大于玻璃态)
- ✓ Tf附近，向粘流态过渡，分子间相互滑移，内摩擦大，内耗急剧增加，tanδ大

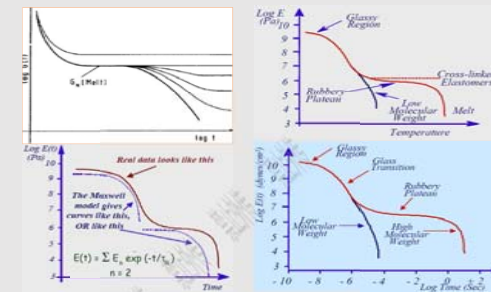
Molecular Theory 分子理论

- 从高分子结构特点出发，建立合理的分子模型，研究聚合物力学松弛过程
- 推导出微观物理量(如，原子半径、键长、键角、内旋转位垒、均方末端距、分子量、内摩擦和外摩擦因子等)与宏观粘弹性参数(松弛时间分布、溶液和本体的复数粘度、复数模量、复数柔量等)间的关系
- 分子理论主要有2种
 - Rouse-Bueche-Zimm theory (RBZ)理论
 - Bead and spring model 珠簧模型
 - Reptation theory 蛇行理论
 - Snake tube model 蛇管模型

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

- ✓ 孤立分子链的粘弹性理论，代表人物有Debye, Kirkwood, Riseman, Bueche, Rouse, Zimm
- ✓ Debye最初采用珠-链模型(bead-chain model)，研究孤立分子链的粘性只考虑孤立分子链在溶剂中受到的粘性阻力，而不考虑弹性应力作用
- ✓ Rouse-Zimm等人采用无规线团状的珠-簧模型(bead-spring model)，将理论扩展为粘弹性理论，在处理方法上有所创新
- ✓ 1971, Lodge和Wu完成基于Rouse-Zimm模型的显式本构方程的推导，后经人们不断地完善
- ✓ 目前，高分子稀溶液的分子粘弹理论已相当成功，并应用于描述高分子亚浓溶液粘弹性

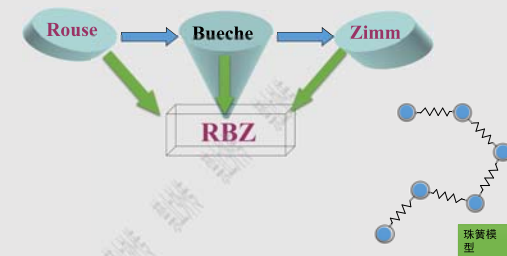


7.3 Molecular Theory

分子理论

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论



7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

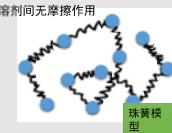
RBZ理论

基本思想

- 分子链足够长，可视作Gauss链无规线团，忽略排除体积效应
- 分子链由N个弹簧(松弛长度l)、N+1个刚球组成，弹簧与刚球自由连接，连接处可自由转动
- 等效模型：分子链可分为N个服从Gauss分布的亚分子；亚分子质量集中在圆珠上
- 根据弹性统计理论，亚分子的弹性回复力由服从虎克定律的弹簧描述
- 把分子运动的粘性阻力抽象为刚球在连续介质中的摩擦阻力
- 该模型中，钢球(相当于粘壶)描写粘性；弹簧描写弹性，适用于线形高分子的粘弹性
- 弹簧运动时，所受粘滞力集中在刚球上

分子内部相互作用力用弹簧力来描述，弹簧与溶剂间无摩擦作用

- 该模型适用于高分子稀溶液、半稀溶液，推导其流变学本构方程，预测高分子溶液动力学、热力学性质
- 若将一个高分子链周围的其它高分子链看作为连续质，该理论可直接推广到聚合物本体



7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

小球所受粘性力分析

链上第*j*号小球与溶剂间存在摩擦阻力，即粘性力

据Stokes定律，粘性力在*x*方向的分量为

$$f_{vj} = \zeta (\dot{x}_j - v_{x0})$$

*j*号小球处溶剂速度的*x*分量
小球在*x*方向的速度分量
小球与溶剂的摩擦系数

Stokes law: 半径为*r*的球体，在静止的粘滞系数为*η*的流体中运动时，若运动速度*v*很小，所受粘滞阻力为*F*=6π*rvv*₀，*F*与*v*成正比

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

小球所受弹性力分析

分子链末端距为*h*。根据橡胶弹性理论，Gauss链的弹性力

$$f_{el0} = \frac{3kT}{\langle h^2 \rangle} \cdot h$$

自由连接链($\langle h^2 \rangle = Nl^2$)的弹性力为

$$f_{el0} = \frac{3kT}{l^2} \cdot \frac{h}{N} = \mu \cdot \frac{h}{N}$$

在串联弹簧上，弹性力处处相等；*h*/*N*可视为每一个虎克弹簧(链段)的平均弹性形变

链段弹簧的弹性系数

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

松弛时间

按Rouse的计算，各运动模式的松弛时间为

$$\lambda_p = \frac{6(\eta_0 - \eta_p)M}{\pi^2 p^2 c R T} = \frac{6(\eta_0 - \eta_p)}{\pi^2 p^2 c n k T} = \frac{6\eta_0}{\pi^2 p^2 c n k T}$$

(*p*=1, 2, ..., *N*)

*η*₀=零剪切粘度
*η*_{*p*}=溶剂粘度
M=分子量, *c*=质量浓度(g·ml⁻¹)
n=数量浓度(ml⁻¹)
R=8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹
k=1.381×10⁻²³ J·K⁻¹

$\eta = \eta_s + nkT \sum_{p=1}^N \lambda_p$ 粘度有溶剂的贡献*η*_{*s*}、大分子链的贡献
Rouse模型将溶液的宏观流变性质与材料的分子结构参数联系在一起，抓住了柔性链分子动力学特性的本质
Rouse模型的局限性：不能说明溶液粘度的剪切速率依赖性

Zimm发展了Rouse理论，引入布朗运动和流体力学屏蔽的概念，得到松弛时间的矩阵代数解

$$\lambda_{p,j} = \frac{6\eta_s M^2}{\pi^2 p^2 c R T M_w}$$

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

评价

Rouse-Zimm模型能较好地说明高分子稀溶液在低剪切速率下的流变性和线性粘弹性行为，但不能说明溶液的非线性粘弹性，如“剪切变稀”行为

问题的症结可从模型的原始假定中找到。主要集中在

- 高速剪切时，分子变形导致分子链构象非Gauss化
- 弹性恢复时，珠-簧模型中的刚球受溶剂阻力作用，产生“内粘性”效应
- 流体动力学相互作用的各向异性
- 剪切流场中，高分子链处于旋转变形的状态，使分子链及其附近溶剂的微观变形与溶液总体的宏观变形不一致（即非仿射变形）

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

小球所受弹性力分析

分子链两端的小球，各受一个弹簧的作用
第*j*号小球总是受到其邻近两个弹簧的作用力，力的大小与小球间距成正比

考察*x*方向的弹性力

来自*j*-1号小球的弹性力

$$-\mu(x_j - x_{j-1})$$

*x*_{*j*}: 第*j*号小球位置矢量的*x*分量

来自*j*+1号小球的弹性力

$$-\mu(x_j - x_{j+1})$$

*j*号小球所受的合力

$$-\mu(-x_{j-1} + 2x_j - x_{j+1})$$

同样，在*y*、*z*方向也存在着类似的弹性力

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

运动平衡方程

忽略钢球运动的加速度效应

平衡状态下，作用于钢球的弹性回复力与粘性阻力的加和为零

建立下列运动平衡方程

$$0 \text{号球: } \zeta(\dot{x}_0 - v_{x0}) = -\mu(x_0 - x_1)$$

.....

$$j \text{号球: } \zeta(\dot{x}_j - v_{xj}) = -\mu(-x_{j-1} + 2x_j - x_{j+1})$$

.....

$$N \text{号球: } \zeta(\dot{x}_N - v_{xN}) = -\mu(-x_{N-1} + x_N)$$

左边为粘性力，为粘性流动时，溶剂作用于分子链上的“外力”
右边为由粘性流动而引起的“内应力”

上述方程组可由矩阵表示

7.3.1 Rouse-Bueche-Zimm Theory

RBZ理论

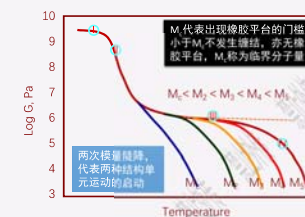
PS (单分散, *M_w*=267 kg/mol)溶液的Rouse-Zimm松弛时间

<i>C</i> , g/cm ³	log τ _{<i>p</i>} 实验值	log τ _{<i>p</i>} 计算值
0.0072	-2.89	-2.87
0.0144	-2.90	-2.90
0.0286	-2.50	-2.50
0.0430	-2.38	-2.37
0.0568	-2.01	-2.02

低浓度PS溶液：rouse松弛时间的理论值与实验值一致
然而，对聚合物熔体，理论与实验符合得的不太理想
RBZ理论不能说明高分子链质心的扩散运动

7.3.2 Reptation Theory

爬行理论



II区：分子量变，转折温度不变，表明在II区启动的结构单元为链段

IV区：分子量越大，IV区转折温度越高，运动单元必为整链

分子量越大，橡胶平台越长
如果聚合物为交联的，橡胶平台无限长

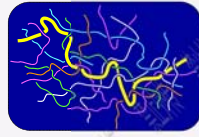
7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

橡胶平台的本质：缠结作为临时交联点

橡胶平台的模量符合状态方程 $G = \frac{\rho RT}{M_e} (\lambda - \lambda^{-2})$

M_e 为缠结分子量



聚合物	M_e	M_e
聚乙烯	1,250	3,800
1,4-聚丁二烯	1,900	5,900
顺式聚异戊二烯	5,800	10,000
聚异丁烯	8,900	15,200
聚二甲苯硅氧烷	8,100	24,400
聚酞酸乙酯	6,900	24,500
聚甲基丙烯酸酯	5,900	27,500
聚α-甲基苯乙烯	13,500	28,000
聚苯乙烯	18,100	31,200



7.3.2 Reptation Theory

爬行理论



缠结观点是de Gennes和Doi-Edwards等人建立“蛇行蠕虫模型”和“管道模型”的基础，是讨论高分子浓稠体系黏弹性、流变性质的出发点

1991年诺贝尔物理学奖

- 缠结entanglement，不是在小范围，而是在链段以上尺度上发生
- 缠结套环不是一个死结点，其位置可改变、滑动
- 一条分子链在其他分子链所形成的环或管中滑动
- 解缠结disentanglement，由于分子滑动，使高分子链脱出链间的拓扑套环



7.3.2 Reptation Theory

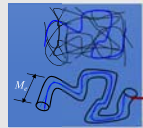
爬行理论



永久缠结网络中一根链的三维模型，森林中的一条巨蛇
两位学生在两端盘卷巨蛇得到原始路径

高分子链相互缠结，构成蛇管

高分子在垂直于管子方向的运动受到管壁的限制，但沿管子可自由运动



Entangled polymer chains and reptation tube

- ✓ 松弛发生时，分子链象蛇的运动那样通过蛇管
- ✓ 蛇链滑动到哪里，蛇管就延伸到哪里，而蛇尾已滑过的地方，蛇管就自然消失

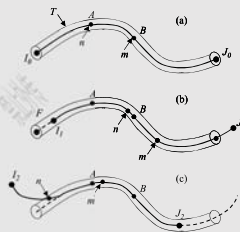


7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

在管道中的分子链

- 初始位置
- 链通过蛇行向右侧移动
- 链向左运动，末端/选择了另一个路径 $I_1 I_2$ ，此时分子链的一部分 $I_1 I_2$ 仍被限制在管道中



7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

$M = M_e$ (临界缠结分子量)时，一根分子链约与10根其他链相互穿透。该性质与分子链的化学结构无关
随 M 增大，相互穿透的分子链数增多，穿透的分子链数 $\sim M^{1/2}$

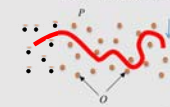
- 缠结是分子链内或分子链间的瞬态“粘合或偶联”，分子链相互接近到足够近时，分子链间会发生强烈物理交换作用
 - 若链结构中有某种相互作用较强的单体单元或链段时，例如含极性单元或者链的有规立构程度较高，缠结效应加剧
 - $M < M_e$ ，不管什么链结构的高分子都不能发生缠结，说明该图像有很大局限性
- 缠结是一种拓扑性的(topological)，或纯粹几何性的分子链之间的相互纠缠



7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

在de Gennes的模型中，单根高分子链 P 处于类似于聚合物凝胶的三维网络中
高分子网络可简化为一系列固定的障碍点— $O_1, O_2, \dots, O_n$



- ◆ 在熔体中，分子链不能跨过障碍点，但可进行像蛇绕过一些固定障碍一样的蠕动，或蛇行
- ◆ 这些障碍由其他高分子链构成，形成一个三维的笼子
- ◆ 由于高分子链不能相刷，链的运动就被局限在一个管型空间中
- ◆ 蠕动的分子在障碍间的游动，是通过局部的布朗运动实现的



7.3.2 Reptation Theory

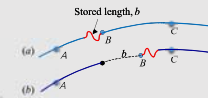
爬行理论

缺陷运动造成的爬行

Reptation

- The chain fluctuates around the primitive chain. By some fluctuation it may store some excess mass in part of the chain.
- This mass may diffuse along the primitive chain and finally leave the tube.
- The chain thus creates a new piece of tube and at the same time destroys part of the tube on the other side.

- ✓ 分子链存在一定“缺陷”，每一缺陷具有贮备长度 b
- ✓ 这些缺陷以缺陷流的形式沿分子链迁移
- ✓ 分子链因缺陷移动而前进



缺陷运动所造成的爬行
a) 贮备长度沿分子链从B向C移动
b) 当缺陷超过单体单元BP时，单体单元B移动距离为b

缺陷离开分子链末端而消失时，蛇行运动导致分子链向前移动。分子链末端可能有各种不同的断取向

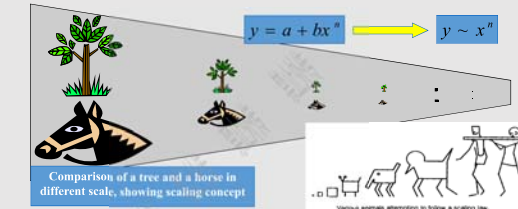


7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

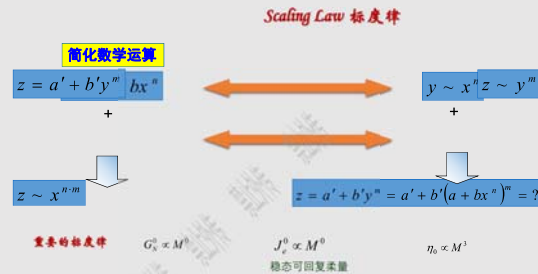
Scaling Law 标度律

de Gennes, P. G. Scaling concept in Polymer Physics Cornell Univ. Press, New York, 1979



7.3.2 Reptation Theory

爬行理论



7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

Relaxation time 松弛时间

简化链在管中的迁移率，与链长L成反比

$$\mu_i = \frac{v}{f} = \frac{1}{L} = \frac{1}{N}$$

v为移动线速度
f为摩擦阻力

按Nernst-Einstein扩散定律，简化链因布朗运动而沿管扩散

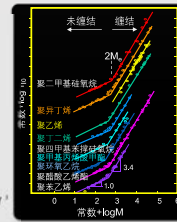
$$D_i = kT \mu_i = \frac{1}{N}$$

大分子链的均方位移

$$S^2(t) = D_i \cdot t$$

分子链的松弛时间 $\tau_a = L^2 / D_i = L^2 N \sim M^3$

高分子松弛时间 $\lambda \approx \eta_0 / E$ ，模量E与分子链长无关，粘度 $\eta_0 \sim M^1$



7.4 Boltzmann Superposition Principle

波耳兹曼叠加原理

7.4.1 Boltzmann Superposition Principle

波耳兹曼叠加原理

Boltzmann于1976年提出

- 先前的载荷历史，影响聚合物材料的形变性能
即：试样的形变是负荷历史的函数
- 多个载荷共同作用于聚合物时，最终形变性能与每个载荷的作用有关系
即：每一项负荷的贡献是独立的，可彼此叠加

7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

- 脉动松弛时间：亚分子(链段)内部的自由运动

Relaxation time 松弛时间

$$\tau_e \sim M_e^2$$

M_e : 缠结链段分子量

尺寸与等价管子半径相当的链段的分子量

- Rouse 松弛时间：分子链一端对另一端的响应或关联的时间，分子链沿蛇管方向的链段密度的起伏

$$\tau_R \sim M^2$$

M : 分子量

如果分子链的一端受到拉伸，Rouse松弛时间即为另一端开始收缩的时间

- 爬行松弛时间：分子链摆脱蛇管所需的时间，描述分子链沿蛇管的滑动

$$\tau_d \sim M^3$$

The model predicts that the relaxation time and the viscosity should scale with the molecular weight to the power 3. The power 3.4 is observed experimentally.

7.3.2 Reptation Theory

爬行理论

评价

按蛇行模型的物理图像建立起的流变本构关系，可很好的说明高分子浓厚体系，特别是高分子熔体的非线性流变性

蛇行模型抓住了高分子浓厚体系的结构特点，提出长程套环、管道模型、分子链各向异性蠕动、滑动和解缠结等概念，很好的阐述了大分子相互缠结的特点和作用机理

7.4.1 Boltzmann Superposition Principle

波耳兹曼叠加原理



Ludwig Eduard Boltzmann was born February 20, 1844, in Vienna and died on September 5, 1906, in Duino, Italy.



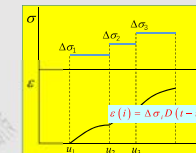
He was a physicist whose greatest achievement was in the development of statistical mechanics, which explains and predicts how the properties of atoms such as mass, charge, and structure determine the visible properties of matter such as viscosity, thermal conductivity, and diffusion.

7.4.1 Boltzmann Superposition Principle

波耳兹曼叠加原理

高分子的力学松弛行为，是其整个历史上所有松弛过程的线性加和

- ✓ 对于蠕变，每个负荷对高聚物的变形的贡献是独立的，总的蠕变是各个负荷起的蠕变的线性加和
- ✓ 对于应力松弛，每个应变对高聚物的应力松弛的贡献是独立的，总应力等于历史上诸应变引起的应力松弛过程的线性加和。



利用该原理

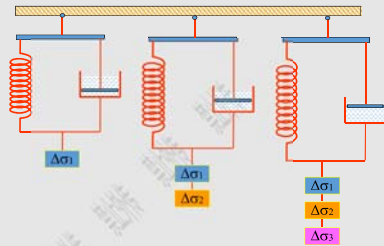
- 可根据有限的实验数据预测高分子在很宽范围内的力学性能
- 可将几种粘弹行为相互关联起来，由一种力学行为推算另一种力学行为

Superposition of Creep

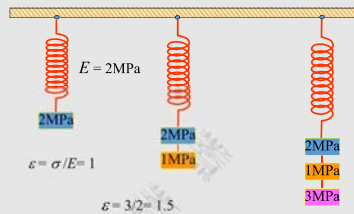
$\Delta\sigma$ - 应力的增量
 u_i - 施加力的时刻
 D - 柔量

7.4.1 Boltzmann Superposition Principle

波耳兹曼叠加原理



广东工业大学



$$\varepsilon = \sigma / E = 1$$

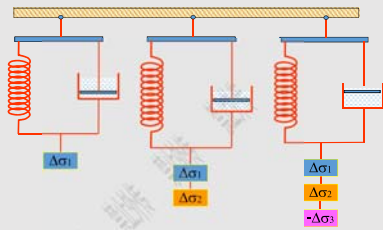
$$\varepsilon = 3/2 = 1.5$$

$$= \sigma_1 / E + \sigma_2 / E = 1.5 \quad \varepsilon = 6/2 = 3$$

$$\varepsilon = \sigma_1 / E + \sigma_2 / E + \sigma_3 / E = 3$$

广东工业大学

撤除应力等于施加负应力



广东工业大学

7.4.2 Application to Creep

在蠕变中的应用

多步骤加载过程

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_n$$

$$\varepsilon_i = \Delta \sigma_i D(t - u_i)$$

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta \sigma_i D(t - u_i)$$

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t \left[\frac{\partial \sigma(u)}{\partial u} \right] D(t - u) du$$

$$\varepsilon(t) = D(t - u) \sigma(u) \Big|_{-\infty}^t - \int_{-\infty}^t \sigma(u) \frac{\partial D(t - u)}{\partial u} du$$

$$\varepsilon(t) = D(0) \sigma(t) + \int_0^t \sigma(t - a) \left[\frac{\partial D(t - a)}{\partial a} \right] da$$

无历史效应部分

历史效应部分

线性粘弹性的基本方程之一

第二项：t时刻的蠕变，除了正比于t时刻的应力外，还要加上该时刻曾有应力的后效 $D(a) = D(t - u)$ ：材料对过去载荷的记忆

广东工业大学

7.4.1 Boltzmann Superposition Principle

波耳兹曼叠加原理

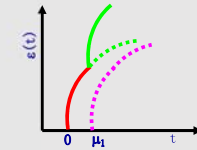
对于蠕变实验，0时刻施加应力 σ_0 ，所引起的形变为：

μ_1 时刻施加应力 σ_1 ，所引起的形变为：

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 D(t) \quad \varepsilon(t) = \sigma_1 D(t - \mu_1)$$

这两个力t时间内相继作用到某一个弹性体上，根据 Boltzmann叠加原理，则总形变是两者的线性加和

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 D(t) + \sigma_1 D(t - \mu_1)$$



广东工业大学

例题1：一聚合物样品可用Kelvin模型描述，其弹簧模量为0.2Pa，粘壶粘度为2Pa.s，初始时刻施加 $t=0$ 时加应力0.2Pa，5s后再加应力0.3Pa，求又5s后样品的应变。

$$\text{解：松弛时间：} \tau = \eta / G = \frac{2Pa.s}{0.2Pa} = 10s$$

$$\text{第一个应力的最大应变：} \gamma_{1\infty} = \frac{\sigma_1}{G} = \frac{0.2}{0.2} = 1$$

$$10s \text{后：} \gamma_1 = \gamma_{1\infty} (1 - e^{-t/\tau}) = 1 \times (1 - e^{-10/10}) = 0.632$$

$$\text{第二个应力的最大应变：} \gamma_{2\infty} = \frac{\sigma_2}{G} = \frac{0.3}{0.2} = 1.5$$

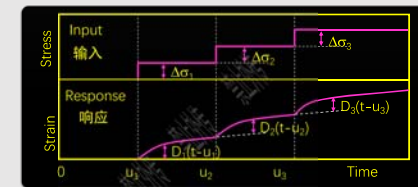
$$5s \text{后：} \gamma_2 = \gamma_{2\infty} (1 - e^{-t/\tau}) = 1.5 \times (1 - e^{-5/10}) = 0.59$$

$$\text{总应变 } 0.632 + 0.59 = 1.222$$

广东工业大学

7.4.2 Application to Creep

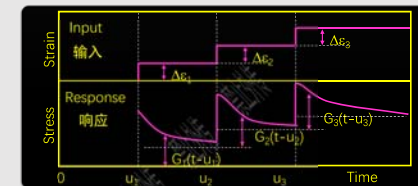
在蠕变中的应用



广东工业大学

7.4.2 Application to Stress Relaxation

在应力松弛中的应用

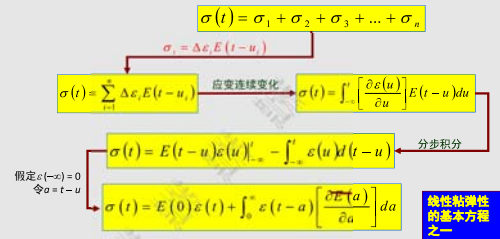


广东工业大学

7.4.2 Application to Stress Relaxation

在应力松弛中的应用

多步骤形变过程

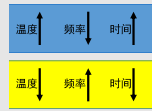
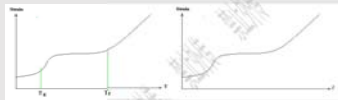


广东工业大学

7.5.1 Time-temperature Superposition Principle

时温等效原理

- With viscoelastic materials, time and temperature are equivalent to the extent that data at one temperature can be superimposed on data at another temperature by shifting the curves along the log time axis
- 升高温度与延长观察时间，对分子运动是等效的，对高分子的粘弹行为也是等效的
- 根据该原理，对同一个力学松弛现象，可在较高温度、较短时间内观察到也可在较低温度、较长时间内观察到
- 在交变场下，降低频率与延长观察时间是等效的



广东工业大学

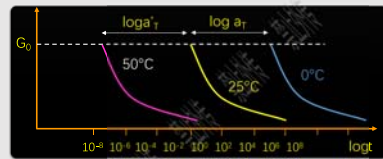
7.5.2 Build-up of Master Curve via TTS

利用TTS建立主松弛曲线

Shift factor 移动因子

不同温度下的实验曲线可以在时间标尺上平移
如应力松弛曲线的平移

- 25°C → 0°C 运动速度减慢 → 移向长时方向
- 25°C → 50°C 运动速度加快 → 移向短时方向



移动距离:

$$\lg a_T = \lg t - \lg t_0 = \lg \left(\frac{t}{t_0} \right)$$

高温移向低温, $\lg a_T$ 为负
低温移向高温, $\lg a_T$ 为正

$T = T_0$ 时 $\lg a_T = 0$
 $T > T_0$ 时 $\lg a_T < 0$ 右移
 $T < T_0$ 时 $\lg a_T > 0$ 左移

广东工业大学

7.5.2 Build-up of Master Curve via TTS

利用TTS建立主松弛曲线

Shift factor 移动因子

普适常数不普适

聚合物	C_1	C_2	T_0 (K)
聚异丁烯	16.6	104	202
天然橡胶	16.7	53.6	200
聚氯酯	15.6	32.6	238
聚苯乙烯	14.5	50.4	373
聚甲基丙烯酸乙酯	17.6	65.5	335
普适常数	17.4	51.6	

广东工业大学

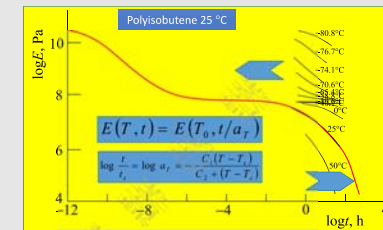
7.5 Time-temperature Superposition Principle

时温等效原理

7.5.2 Build-up of Master Curve via TTS

利用TTS建立主松弛曲线

应力松弛主曲线



广东工业大学

7.5.2 Build-up of Master Curve via TTS

利用TTS建立主松弛曲线

Shift factor 移动因子

- 时温等效性可借助一个转换因子 a_T 来实现，可将某一温度下测定的力学数据变成另一温度下的力学数据

不同温度时，聚合物同一运动模式的松弛时间的比值

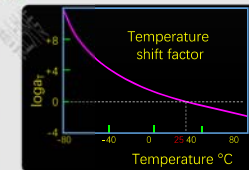
$$a_T = \frac{t}{t_r} = \frac{\tau}{\tau_r} \quad \log a_T = - \frac{C_1 (T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

$$T_s = T_g \quad \log a_T = - \frac{17.44 (T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

适用范围: $T_g \sim T_g + 100$

$$T_s = T_g \approx T_g + 50 \quad \log a_T = - \frac{8.86 (T - T_g)}{101.6 + (T - T_g)}$$

适用范围: $T_g \pm 50$



广东工业大学

7.5.2 Build-up of Master Curve via TTS

利用TTS建立主松弛曲线

WLF equation

Doolittle equation

$$\ln \eta = B \left(\frac{v_f}{v_f + v_r} \right) + \ln A$$

$$\ln \eta = B \left(\frac{1}{f} - 1 \right) + \ln A$$

$$f = f_s + a_T (T - T_s)$$

$$\ln \eta(T) = B \left(\frac{1}{f_s + a_T (T - T_s)} - 1 \right) + \ln A$$

$$\ln \eta(T_s) = B \left(\frac{1}{f_s} - 1 \right) + \ln A$$

A and B: constants
 V_f : occupied volume
 v_f : specific free volume

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = B \left(\frac{1}{f_s + a_T (T - T_s)} - \frac{1}{f_s} \right)$$

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = - \frac{B}{2.303 f_s} \left(\frac{T - T_s}{f_s / a_T + (T - T_s)} \right)$$

$$C_1 = \frac{B}{2.303 f_s}, \quad C_2 = \frac{f_s}{a_T}$$

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = - \frac{C_1 (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

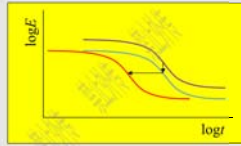
广东工业大学

7.5.2 Build-up of Master Curve via TTS

利用TTS建立主松弛曲线

Perpendicular refinement 垂直校正

作叠合曲线时，有时需对模量作垂直校正
因为温度变化会直接引起聚合物质量和密度的变化



7.5.3 Application of TTS

TTS的应用

- ✓ 在室温下几年，500年的应力松弛是不能实现的，但可在高温条件下短期内完成
- ✓ 室温下几十万分之一秒完成的应力松弛，可在低温条件下几小时完成

某聚合物 $T_g \approx 10^\circ\text{C}$ 。在一个恒定外力作用下， 25°C 时模量降到某一数值的需2年，问在 80°C 下模量降到同一数值需时？

$T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 80^\circ\text{C}$, $T_g = 40^\circ\text{C}$

$$\log a_T = \log \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{-8.86(T - T_g)}{101.6 + (T - T_g)} \approx -2.50$$

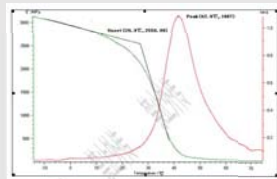
$$\log a_T = \log \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{-8.86(T - T_g)}{101.6 + (T - T_g)} \approx 1.5$$

$$\log \frac{\tau_1}{\tau_2} \approx \log a_1 - \log a_2 \approx -4.0$$

$$\tau_1 = \tau_2 \times 10^{-4}$$

$$\tau \propto t \quad t_2 = t_1 (2\text{年}) \times 10^{-4} \approx 100\text{分}$$

玻璃化转变温度的定义方法：

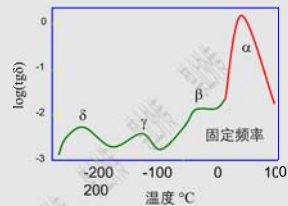


- 1) 储能模量曲线上折点所对应的温度；
- 2) 损耗模量峰所对应的温度；3) $\tan \delta$ 所对应的温度。

次级运动的影响

G'' 或 $\tan \delta$ 对温度的曲线出现一系列峰

力学松弛谱



无定形聚合物的主峰为玻璃化温度

7.5.2 Build-up of Master Curve via TTS

利用TTS建立主松弛曲线

Shift factor 移动因子

$$\log a_T = \frac{t_1}{t_0} = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{\eta_1}{\eta_0}$$

宏观松弛时间由体系的粘度决定，故有后一等式成立。

例：某聚合物玻璃化温度为 0°C ， 40°C 时粘度为 $2.5 \times 10^4 \text{Pa.s}$ ，求 50°C 时的粘度。

$$\lg \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

7.6 聚合物、共混物及复合材料的结构与动态力学性能的关系

7.6.1 非晶态聚合物的玻璃化转变和次级转变

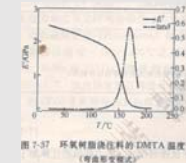


图 7-37 环氧树脂浇注料的 DMTA 温度谱 (弯曲形变模式)

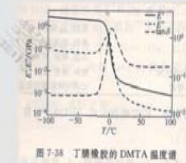


图 7-38 丁腈橡胶的 DMTA 温度谱

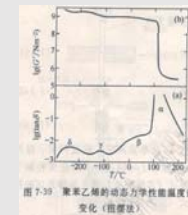
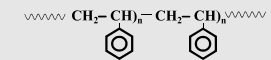


图 7-39 聚苯乙烯的动态力学性能温度谱变化 (弯曲法)

玻璃化转变： α 松弛

β γ δ 松弛：次级转变

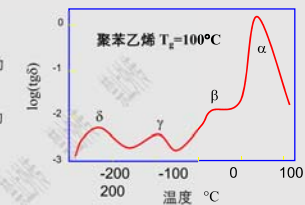


α - T_g 转变

β -苯基的转动

γ -曲柄运动

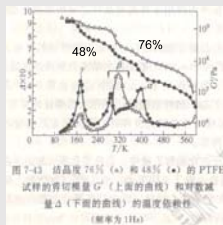
δ -苯基的振动



除特色次级转变外，尚有一种碳链高分子普遍的次级转变：曲柄运动



- 1) 结晶聚合物的熔融—主转变;
- 2) 晶型转变;
- 3) 晶区内部运动;
- 4) 晶区和非晶区的相互作用。



β 减小: 非晶区松弛-和晶区相关

结晶度对损耗的影响

2. 共混物

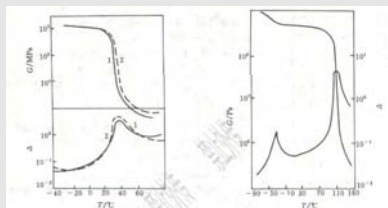


图 7-34 互容的共混聚合物的动态力学性能
1—聚乙炔乙炔酸和聚丙烯腈酸的 50/50 的
摩尔混合物; 2—乙炔乙炔酸-丙烯酸酐共聚物

图 7-35 不互容共混聚合物的动态力学性能
(聚苯乙烯和苯乙烯-丁二烯共聚物的混合物)

次级运动越多说明外力所做功可以通过次级运动耗散掉，抗冲击性能好

图 7-42 PE 的储能模量 E' 、内耗 $\tan \delta$ 与温度关系
($\square$ 为双峰型, $\triangle$ 为单峰型)

β : 支化引起的非晶区内的松弛;

γ : 非晶区聚乙烯分子链的曲柄运动;

7.6.3 共聚物和共混物的动态力学性能

1. 共聚物

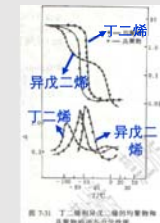


图 7-31 丁二烯和异戊二烯的共轭物所显示的化学性质

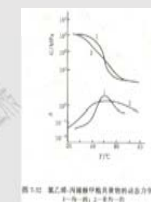


图 3.32 氯乙醇-四氢糠伊酯共沸物的动态力学性能
1—纯酯; 2—共沸物

■ 增塑作用对T_g转变的影响

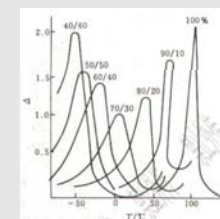


图 7-33 用不同量邻苯二甲酸二乙酯增塑的聚氯乙烯的内耗(对数减量)

7.6.4 复合材料的动力力学性能

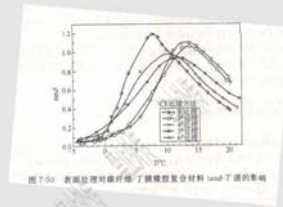
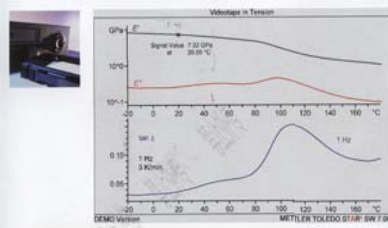


图 7-50 表面处理方法对损耗的影响

不同的表面处理方法对损耗的影响



录像带 (涤纶)

粘弹性总结

表现: 力学性能具有强烈的时间、温度依赖性
高分子同时具有粘性液体、弹性固体的行为
蠕变与回复、应力松弛、滞后、动态粘弹 (频率)
普弹形变、高弹形变、蠕变形变
本质: 多重运动单元对外界刺激的响应具有时间、温度依赖性

蠕变 时间延长; 键长、键角形变 $\rightarrow$ 链段运动 $\rightarrow$ 分子链间发生质心位移
回复 时间延长; 键长、键角立即回复 $\rightarrow$ 构象变化, 链段运动, 熵回复
分子链间质心位移是永久的, 留了下来

交联高分子:
不发生分子链
间质心位移

滞后与内耗 $\tan \delta$ $\Delta H' = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \delta$

链段运动受内摩擦阻力作用而跟不上外力变化, 形变落后于应力, 产生相位差
由于力学滞后 (阻尼), 机械功转变热量

化学结构: 刚性链; 链段运动时内摩擦阻力大, 滞后现象小
分子间作用力强; 链段运动的内摩擦阻力大, 内耗大

温度: 频率恒定时, T_g 附近滞后严重, 内耗较大

频率: 外力作用频率低与链段松弛时间相当, 表现出明显的滞后, 内耗较大

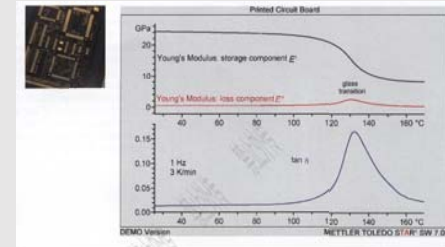
粘弹性测试与应用实例

测试方法:

- 蠕变 频率: 小于 1 Hz
- 应力松弛 频率: 小于 1 Hz
- 扭摆 (扭摆) 频率: 约 1 Hz
- 共振 频率: 100~10000 Hz
- 波传播 频率: 大于 10000 Hz
- 强迫振动 (动态粘弹谱) 宽频率范围



动态热机械分析仪 (DMA)



线路板 (高分子复合材料)

Define the following terms

- Viscoelasticity
- Maxwell element
- Kelvin element
- four-element model
- time-temperature superposition
- Creep
- Stress relaxation
- Relaxation time
- Retardation time
- Reptation