

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Работа: Релаксационные процессы в полимерах. Релаксация напряжения.

Релаксация — процесс структурной перестройки вещества при переходе из неравновесного состояния в равновесное, который осуществляется во времени. Большие обратимые деформации полимеров в высокоэластическом состоянии всегда развиваются во времени, поскольку они связаны с перемещением сегментов макромолекул, которые не могут произойти мгновенно. Поэтому высокоэластическая деформация является релаксационным процессом.

Если образец слабо сшитого эластомера подвергнуть быстрой деформации и закрепить в растянутом состоянии, то напряжение, необходимое для поддержания этой постоянной деформации, уменьшается во времени, стремясь к некоторому постоянному значению. Этот процесс называется релаксацией напряжения и может быть представлен зависимостью либо напряжения, либо модуля упругости (G) от времени (рис. 1, кривая 1). В общем случае модуль упругости складывается из двух составляющих: равновесного модуля (G_∞), зависящего от температуры и густоты химической сетки полимера, и релаксационного модуля (G_t), меняющегося во времени и обусловленного физическими узлами (флуктуационной сеткой) в полимере: $G = G_t + G_\infty$

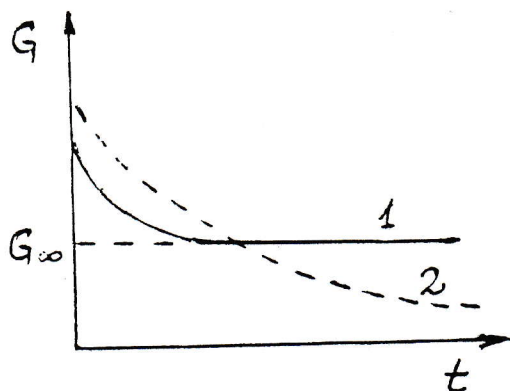


Рис. 1

Уменьшение релаксационного модуля происходит по экспоненциальному закону и характеризуется некоторым параметром, называемым временем релаксации. Однако зависимость релаксационного модуля от времени не подчиняется уравнению с одним временем релаксации (рис. 1, кривая 2), а может быть описана как сумма нескольких экспонент с различными временами релаксации:

$$G_t = G_a * \exp\{-t / \tau_a\} + \dots + G_{m-1} * \exp\{-t / \tau_{m-1}\} + G_m * \exp\{-t / \tau_m\} = \\ = \sum G_i * \exp\{-t / \tau_i\}$$

Другими словами, релаксационные свойства полимеров характеризуются широким набором (спектром) времен релаксации. Это обусловлено тем, что макромолекулы не являются элементарными кинетическими единицами, а представляют собой совокупность различных по величине и подвижности кинетических единиц: боковые атомные группы, звенья цепи, сегменты, отдельные цепи, некоторые надмолекулярные образования и т. п. Подвижность каждой структурной единицы характеризуется своим временем релаксации, лежащим в интервале от малых долей секунды до многих лет.

Деформационные свойства полимерного материала зависят от соотношения времени действия силы (t) и времен релаксации (τ) его структурных элементов. Если $t/\tau \ll 1$, когда τ велико (например, полимер в твердом состоянии) или t очень мало (при высоких скоростях механического воздействия), система практически не релаксирует. При $t/\tau \gg 1$, т. е. при очень малых τ (при высоких температурах) или очень больших t , система очень быстро релаксирует и достигает равновесного состояния. Релаксационные процессы проявляются максимально при $t/\tau \sim 1$, что наблюдается в высокоэластическом состоянии, особенно вблизи температуры стеклования. Для эластомеров время действия силы оказывается внутри спектра времен релаксации и для полной характеристики полимера необходимо знать его релаксационный спектр.

При достаточно больших временах действия силы ($t > t'$) реализуются процессы с максимальным временем релаксации (τ_m), которое может быть определено из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln G_t$ от t (Рис. 2): $\ln G_t = \ln G_m - t/\tau_m$. Из отрезка, отсекаемого на оси ординат

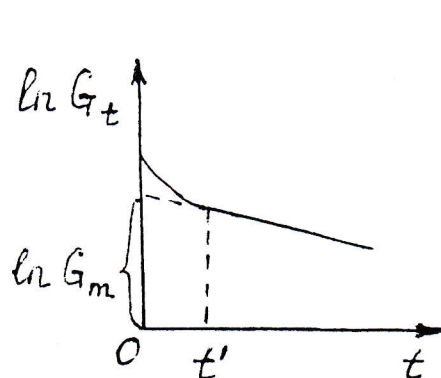


Рис. 2

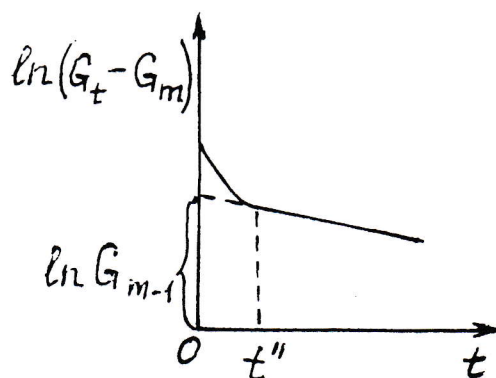


Рис. 3

при $t = 0$, определяют $\ln G_m$, где G_m — доля общего модуля упругости, обусловленная подвижностью элементов со временем релаксации τ_m . Затем, построив зависимость $\ln(G_t - G_m)$ от t , аналогично находят G_{m-1} и τ_{m-1} . Повторяя эту операцию, получают набор времен релаксации и соответствующих им долей общего модуля.

От набора дискретных времен релаксации можно перейти к непрерывному спектру времен релаксации. Тогда релаксационный модуль принимает вид:

$$G_t = \int_0^{\infty} G(\tau) * \exp\left\{\frac{-t}{\tau}\right\} d\tau$$

Обычно предпочитают пользоваться логарифмической шкалой времени, вводя вместо $G(\tau)$ функцию $H(\ln \tau)$:

$$G_t = \int_{\ln t}^{\infty} H(\ln \tau) * \exp\left\{\frac{-t}{\tau}\right\} d \ln \tau,$$

где $H(\ln \tau) d \ln \tau$ — доля модуля, которая обусловлена работой элементов с временами релаксации, лежащими в интервале от $\ln \tau$ до $\ln \tau + d \ln \tau$,

$H(\ln \tau)$ — функция распределения долей общего модуля по $\ln \tau$.

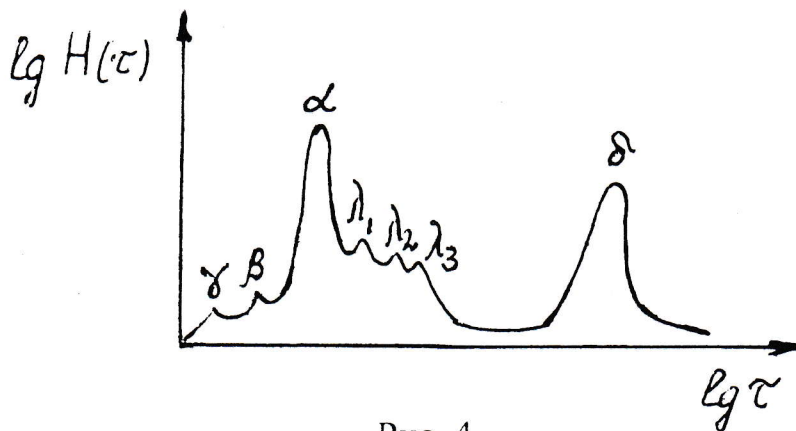


Рис. 4

На рис. 4 представлен типичный релаксационный спектр линейного аморфного полимера при постоянной температуре. Максимумы на спектре соответствуют временам релаксации, характеризующим подвижность различных релаксирующих структурных единиц:

- γ — боковых групп,
- β — мономерных звеньев ($10^{-8} - 10^{-7}$ сек),
- α — сегментов ($10^{-6} - 10$ сек)
- $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — надмолекулярных структур, физических узлов сетки ($10^2 - 10^4$ сек),
- δ — химических поперечных связей ($10^7 - 10^9$ сек).

Каждое дискретное время зависит от температуры и снижается при ее повышении:

$$\tau_i = B_i * \exp\left\{\frac{U_i}{k * T}\right\},$$

где B_i – постоянная, зависящая от размера структурного элемента,
 U_i – энергия активации перехода структурного элемента из
неравновесного состояния в равновесное.

В стеклообразном состоянии релаксация сопровождается γ - и β -переходами, энергии активации которых невелики и высота пиков небольшая. В высокоэластическом состоянии основную роль в релаксационных процессах играют α , λ , δ -переходы, т.е. ориентация сегментов, перегруппировки надмолекулярных структур и химических связей.

Цель работы: Получение кривой релаксации напряжения в эластомере. Построение с помощью ЭВМ спектра времен релаксации и определение характеристических времен релаксации полимера.

Приборы: Разрывная машина, ЭВМ, секундомер, линейка, торцевой ключ.

Образцы: Полибутилметакрилат (ПБМА), резины на основе синтетического каучука с разной частотой сшивки (СКН-26-16, СКН-26-8, СКН-26-2).

Методика работы

- На образец полимера в форме двусторонней лопатки нанесите ручкой с помощью специального метчика 4 метки: две средние определяют рабочую часть образца, а две крайние указывают места закрепления образца в зажимах разрывной машины. Измерьте длину рабочей части (l_0 , мм) и площадь поперечного сечения (s_0 , мм²) образца.
- Педаль сцепления в нижней части машины установите в горизонтальное положение.
- Закрепите образец в зажимы машины сначала вручную, затем с помощью торцевого ключа.
- Стрелки на шкале нагрузок установите на нулевое деление.
- Педаль сцепления поверните против часовой стрелки (скорость 60 мм/мин).
- Для растяжения образца включите двигатель машины нажатием кнопки "ВНИЗ". Степень растяжения определяется величиной прикладываемой нагрузки, которая для разных образцов различна:

Полимер	Нагрузка, кг
ПБМА	1.1 – 1.3
СКН-26-16	2
СКН-26-8	1.2
СКН-26-2	0.5

Как только стрелка на шкале нагрузок достигнет заданной величины, выключите двигатель машины кнопкой "СТОП" и сразу же включите секундомер. Работа выполняется вдвоем: один следит за стрелкой, включает – выключает прибор и снимает показания, другой – включает секундомер, записывает показания прибора и время их снятия. Фиксируйте значения нагрузок через 10, 20, 30, 60 сек, 5, 10 мин и далее через каждые 10 мин в течение 1 – 1.5 часов до достижения постоянной величины нагрузки. Результаты измерений запишите в виде таблицы:

Время, сек, мин	Нагрузка, Г

- Как только темп изменения нагрузки замедлится, измерьте максимальное удлинение рабочей части образца (l_{∞} , мм), так как образец может к концу опыта порваться из-за сокращения его долговечности под нагрузкой.

Обработка результатов

Вычислите степень удлинения образца: $\varepsilon = \frac{l_{\infty} - l_0}{l_0}$ и площадь поперечного сечения образца (мм^2) в растянутом состоянии: $S_{\infty} = \frac{S_0 * l_0}{l_{\infty}}$. Постройте график зависимости нагрузки от времени, из которого определите установившееся постоянное значение величины нагрузки (F_{∞} , Г).

Построение непрерывного спектра времен релаксации по данным опыта выполняйте с помощью программы "relaxu.exe" на ЭВМ "Mazovia".

Порядок работы на ЭВМ

sample

В **первой** строчке файла записывается общее количество экспериментальных точек (число пар значений время-нагрузка);

во **второй** строке – число, равное произведению степени удлинения на площадь поперечного сечения образца в растянутом состоянии ($\epsilon \cdot s_{\infty}$);

в **третьей** строке – установившееся значение нагрузки (в граммах).
Рекомендуется ввести немного меньшее значение, чтобы учесть последнюю экспериментальную точку;

начиная с **четвёртой** строки – попарно записывайте время (сек) и значение нагрузки (г), в порядке увеличения времени, первая экспериментальная точка – при 0.1 сек.

Составьте этот файл в «Блокноте» и сохраните под именем «sample.txt» в папке с программой relax.exe.

Пример файла sample.txt	
38	
12.18	
8500	
0.1	20000
5	19400
10	18800
15	18100
и так далее, ещё 34 строки с экспериментальными значениями	

Запустите программу relax.exe. В результате её работы появится файл output.txt. Файл содержит таблицу попарных значений (τ_i , $\ln H(\tau_i)$). Каждая пара столбцов соответствует определённому выбору количества взятых для подсчёта экспериментальных точек, от максимального (когда берутся все предложенные вами в файле точки) до первых 10.

Пример файла output.txt (фрагмент, курсивом показаны значения $\ln H$)					
49.08	4.24	42.96	3.55	36.83	4.38
98.06	1.84	85.81	4.31	73.57	4.42

147.03	3.01	128.67	1.55	110.30	0.00
196.01	2.93	171.52	3.59	147.03	2.45
244.99	2.84	214.38	0.27	183.76	3.47

Постройте спектр $\ln H(\tau)$ от τ по полученным значениям (с использованием Microsoft Excel, например). Максимумы функции соответствуют характеристическим временам релаксации для данного полимера. Примите во внимание, что значения на границах временного интервала могут быть определены ошибочно. Сравните спектры, полученные при различных количествах взятых экспериментальных точек.

Таким образом определите характеристические времена релаксации данного полимера и соответствующие значения спектральной функции. Найденные величины запишите в таблице:

<u>Полимер:</u>	
τ , сек	$\ln H(\tau)$

В качестве иллюстрации напечатайте спектр по всем экспериментальным точкам и любой другой, по вашему выбору.

Задание: Подвижность каких структурных элементов предположительно характеризуют полученные времена релаксации полимера? Как будет изменяться спектр времён релаксации испытанного полимера с изменением температуры эксперимента?