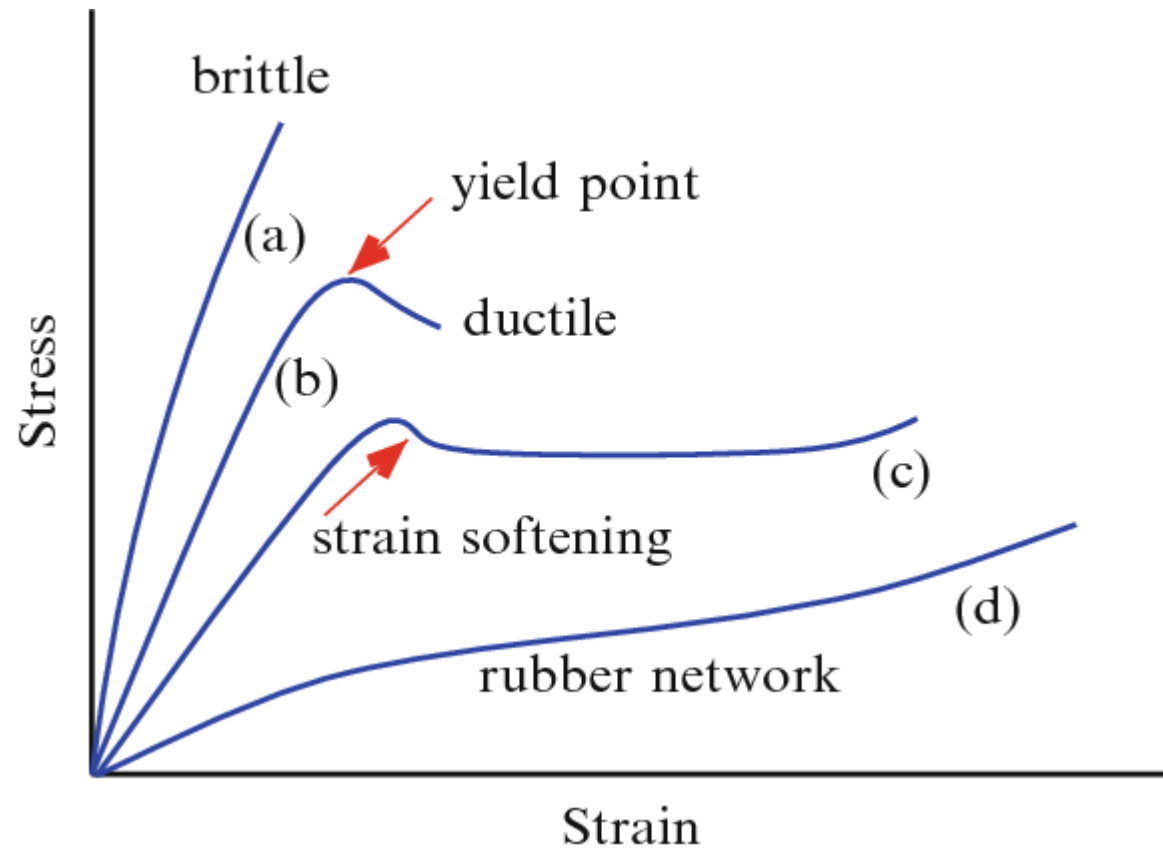


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.



Механика и реология.

Контрольные вопросы по предыдущим лекциям

Может ли радиус Дебая быть больше длины Бьеррума?

Какие три режима противоионов бывают в растворе полиэлектролитов?

Как изменится объем геля полиакриловой кислоты при добавлении двухвалентных ионов?

Что разделяют линии бинодали и спинодали?

Мочему волосатые мицеллы не бывают в виде везикул?

Вязкоупругость. Реология.

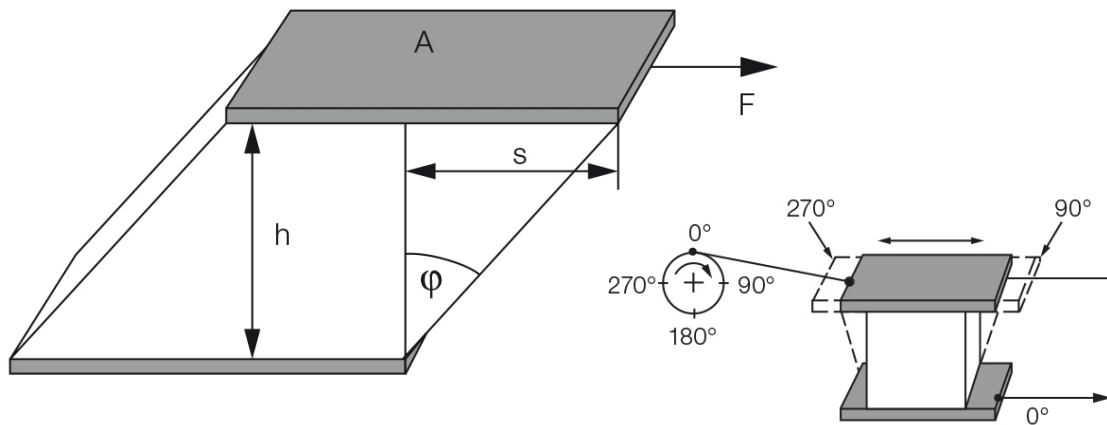
Термины из физики.

Отвечаем на вопрос **как** течет вещество.

Напряжение сдвига (shear stress): $\tau = F / A$

Деформация сдвига (shear strain): $\gamma = s / h$

Модуль сдвига (shear modulus): $G = \tau / \gamma$



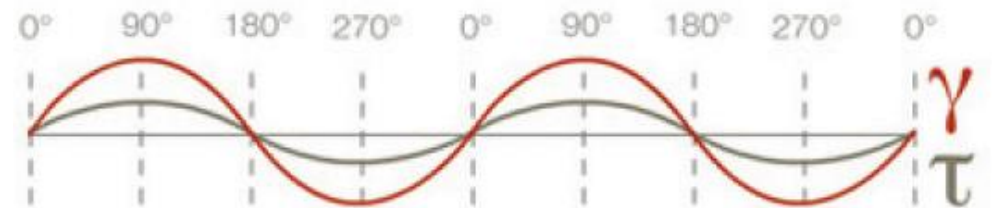
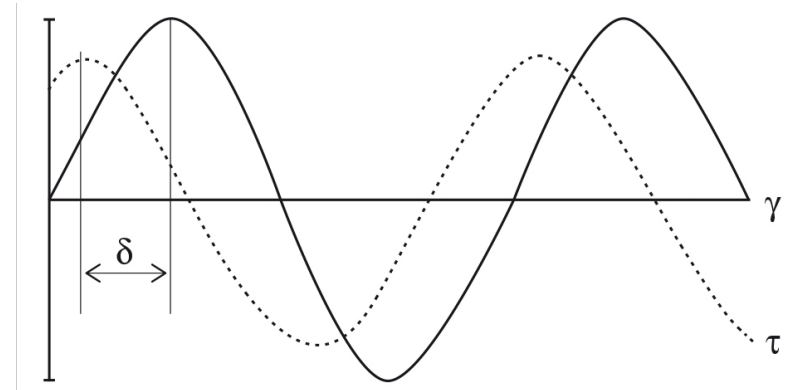
Динамический модуль: $G^* = G' + iG''$

G' модуль упругости (накоплений)

G'' модуль вязкости (потерь)

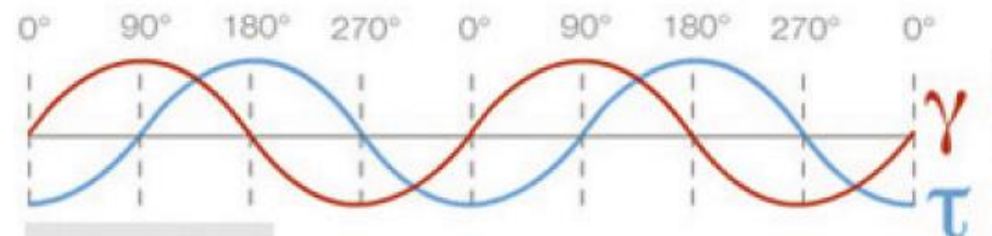
Фактор потерь: $\tan \delta = G'' / G'$

(тангенс угла механических потерь)



Упругое тело

$G'' = 0, \tan \delta = 0.$



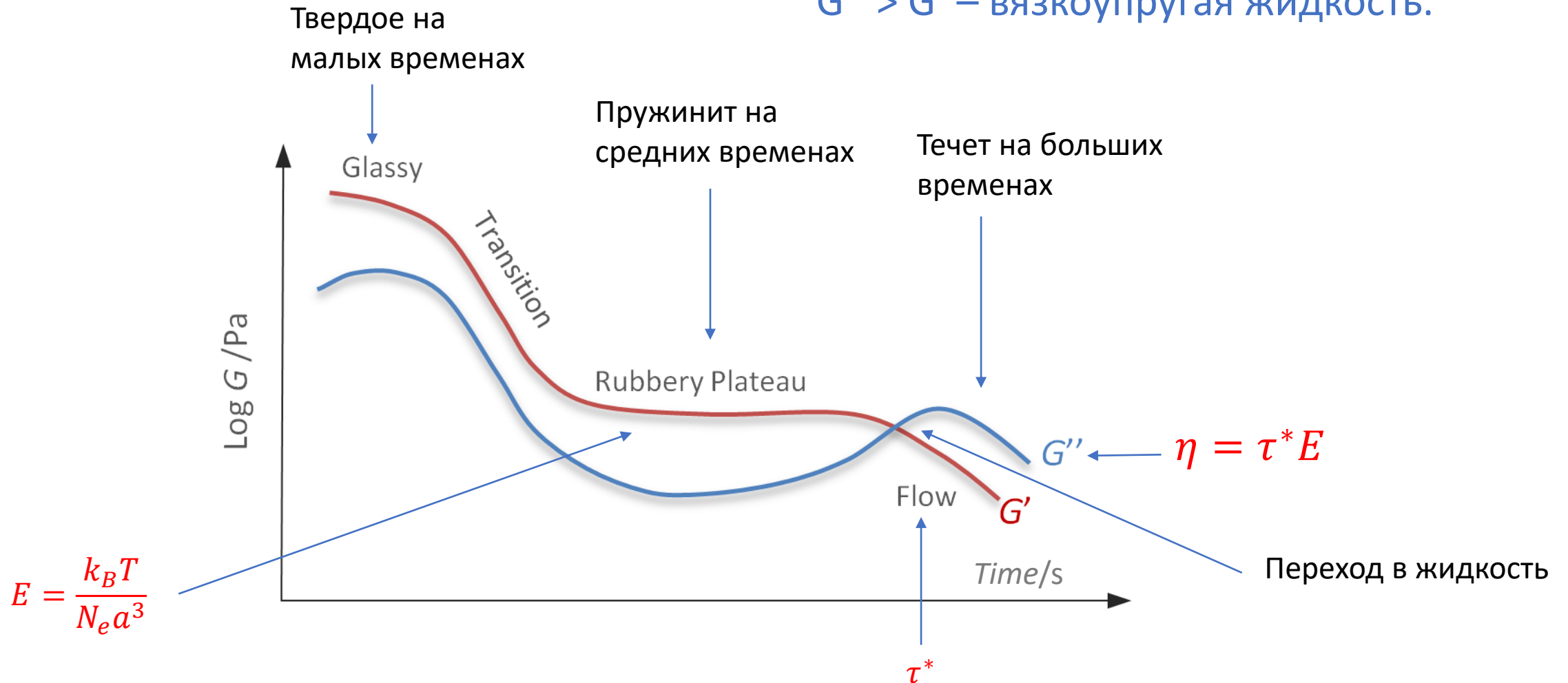
Жидкое тело

$G' = 0, \tan \delta = \infty.$

Зависимость от скорости деформации.

$G' > G''$ – вязкоупругое твердое тело.

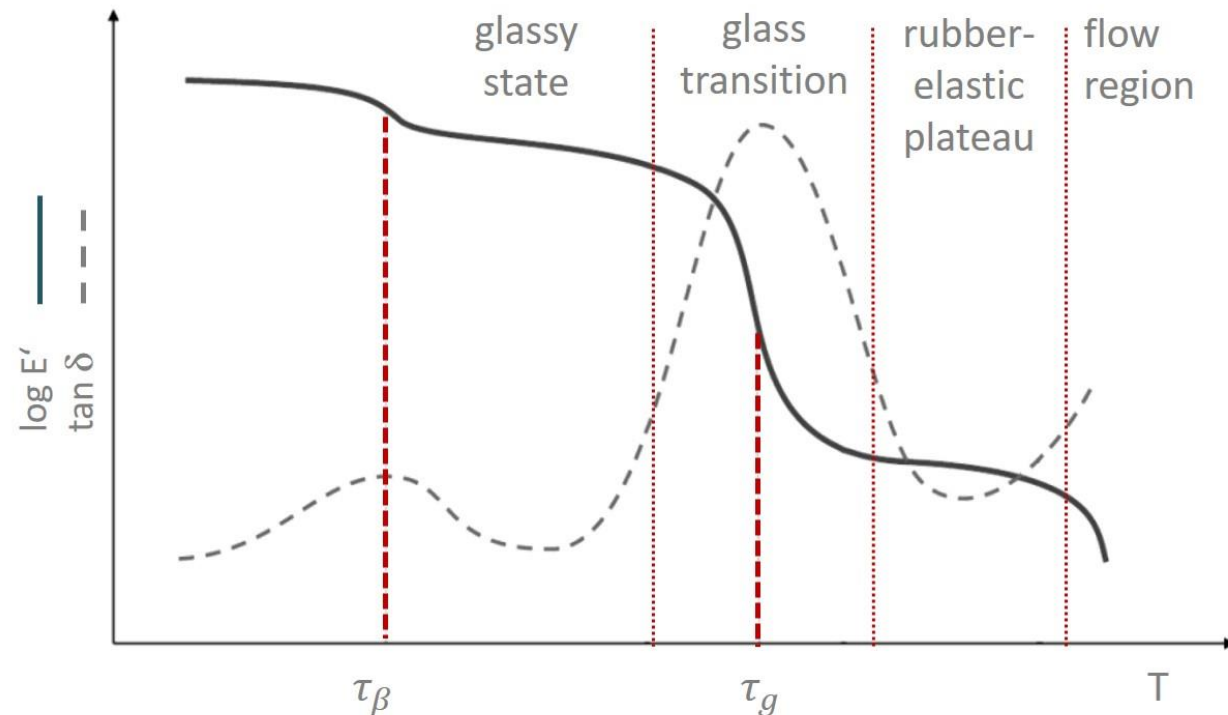
$G'' > G'$ – вязкоупругая жидкость.



NB: обычно по оси ординат обратное время – частота циклических деформаций.

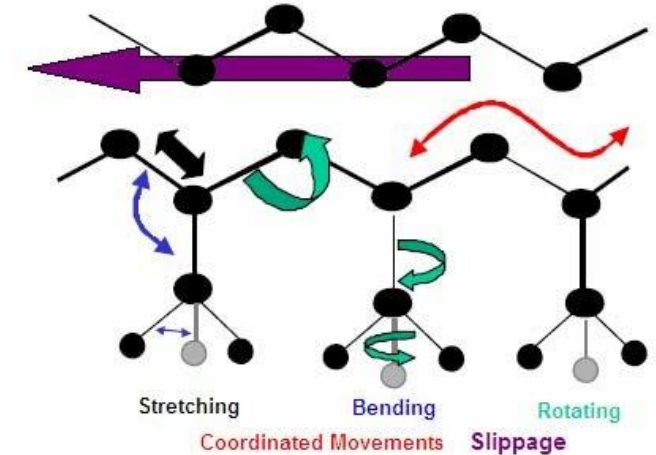
Зависимость от температуры.

Всегда есть температура стеклования – glass transition temperature T_g , при которой подвижность частично или полностью останавливается.



На практике ниже первой температуры стеклования (T_g) часто есть целая серия переходов при T_β , T_γ и т.д. ($T_g = T_\alpha$). Они связаны с последовательным замораживанием различных степеней свободы.

“Crankshaft model”



Прекращает действие основное свойство полимерной цепочки – гибкость. Механизмы прекращения гибкости могут быть разные.

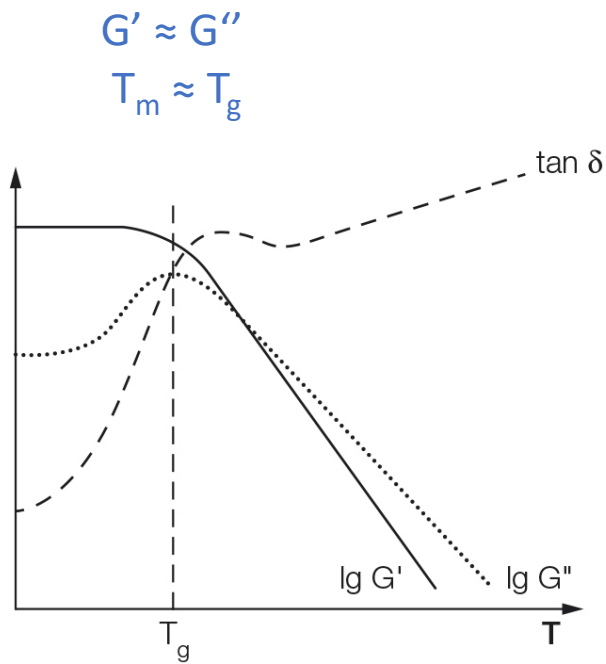
Выше температуры стеклования разные полимеры ведут себя по-разному.

$G' > G''$ – вязкоупругое твердое тело.

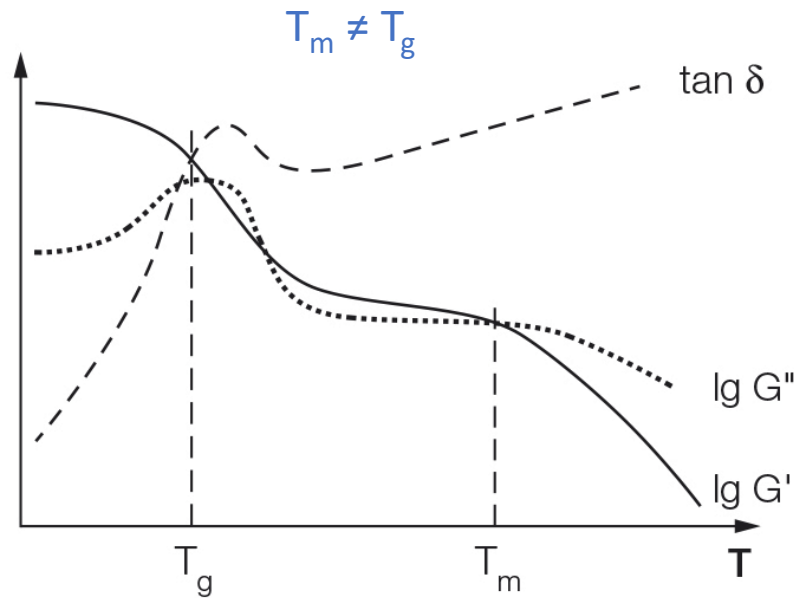
$G'' > G'$ – вязкоупругая жидкость.

T_g – температура стеклования (glass)

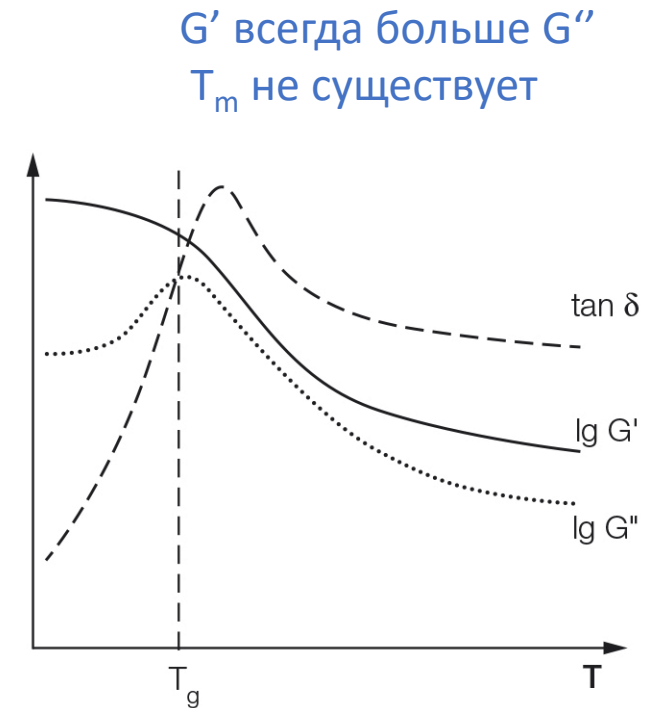
T_m – температура размягчения (melting)



Аморфный короткий полимер



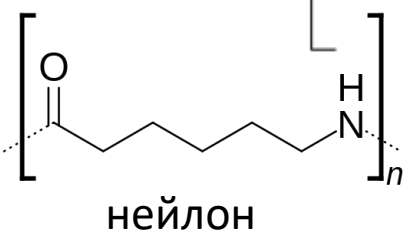
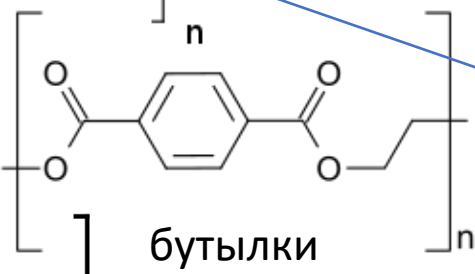
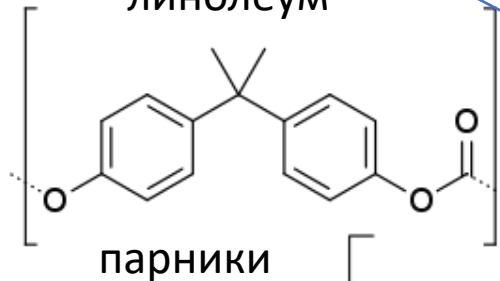
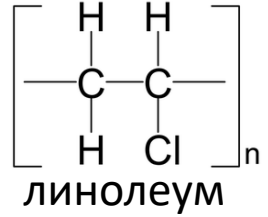
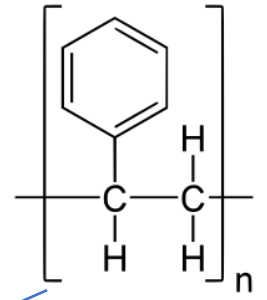
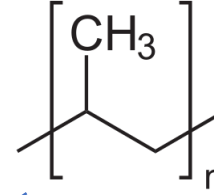
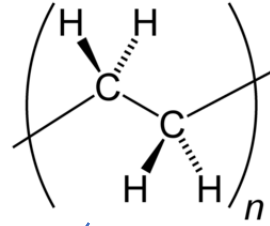
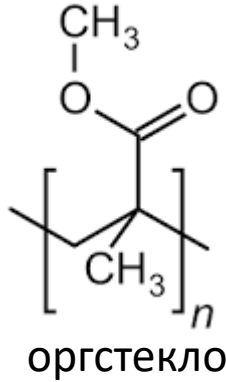
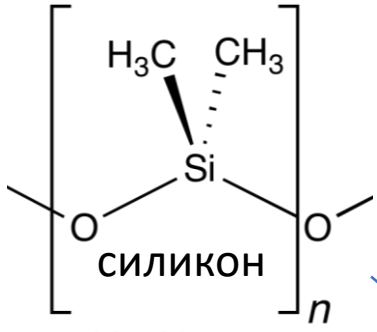
Очень длинный или частично кристаллический полимер



Сшитая система

Температуры стеклования распространенных полимеров

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$
<u>Полиэтилен</u> (в зависимости от плотности)	-50..-120
<u>Полипропилен</u>	-10
<u>Полистирол</u>	100
<u>Полиметилметакрилат</u>	115
<u>Полиметилсилоксан</u>	-128
<u>Поливинилхлорид</u>	87
<u>Поликарбонат</u>	150
<u>Полиэтилентерефталат</u>	69
<u>Полиамид</u>	50

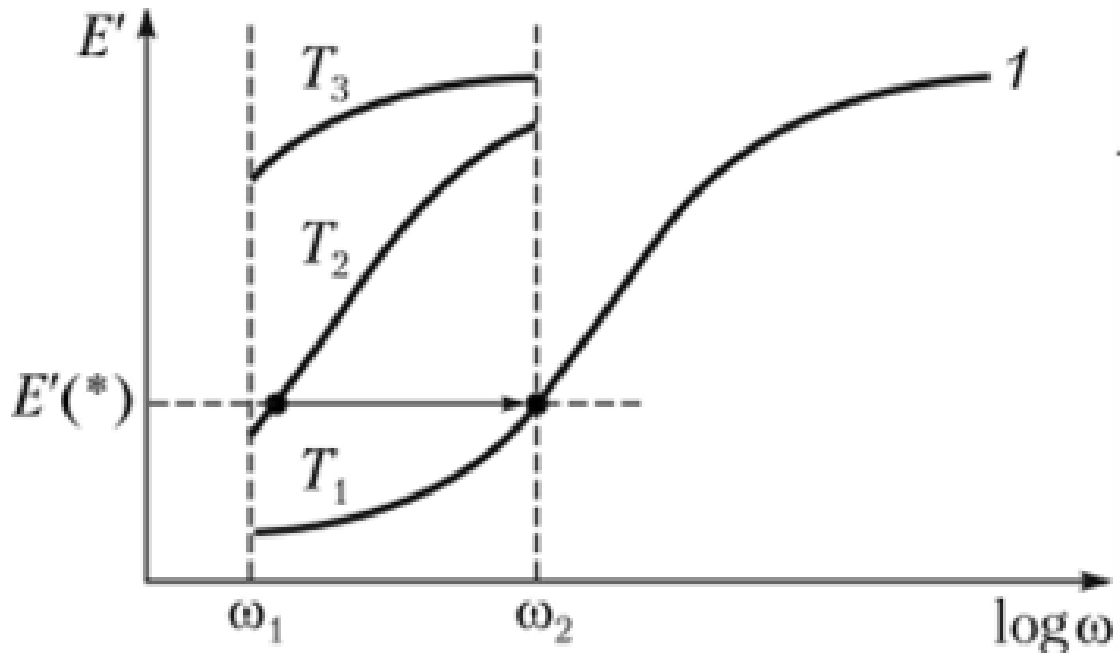


Принцип температурно-временной суперпозиции

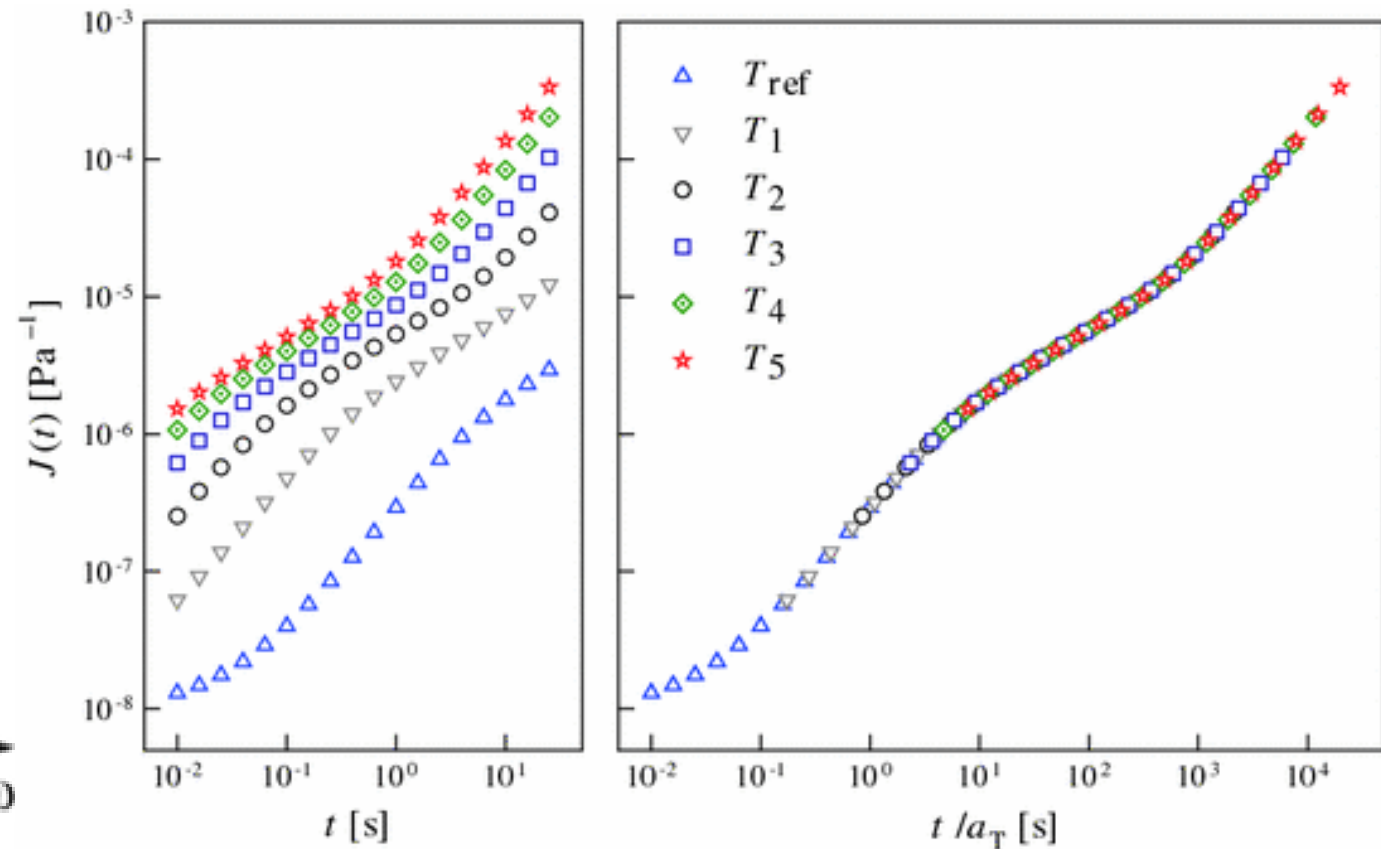
Time-temperature superposition

Условия применимости:

1. Малые линейные деформации (0.1%)
2. Гомогенные, изотропные, аморфные образцы

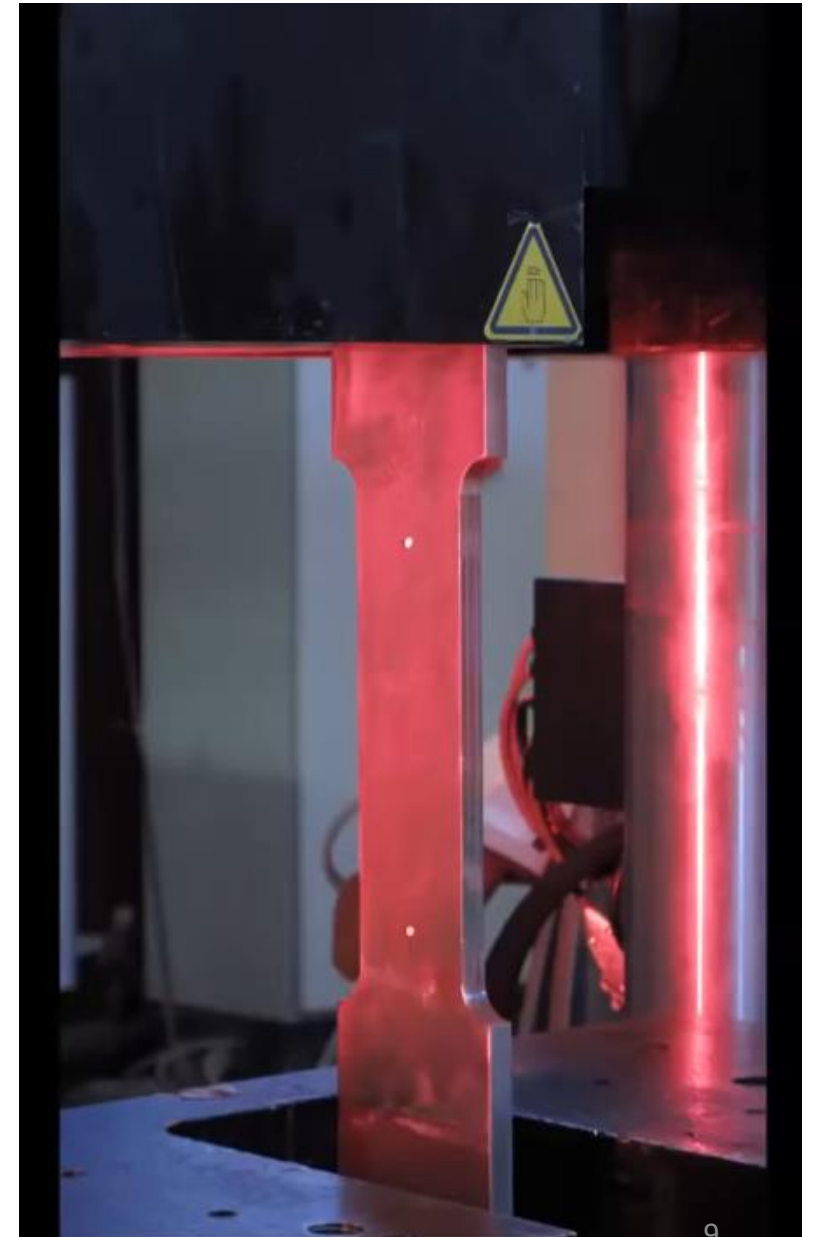
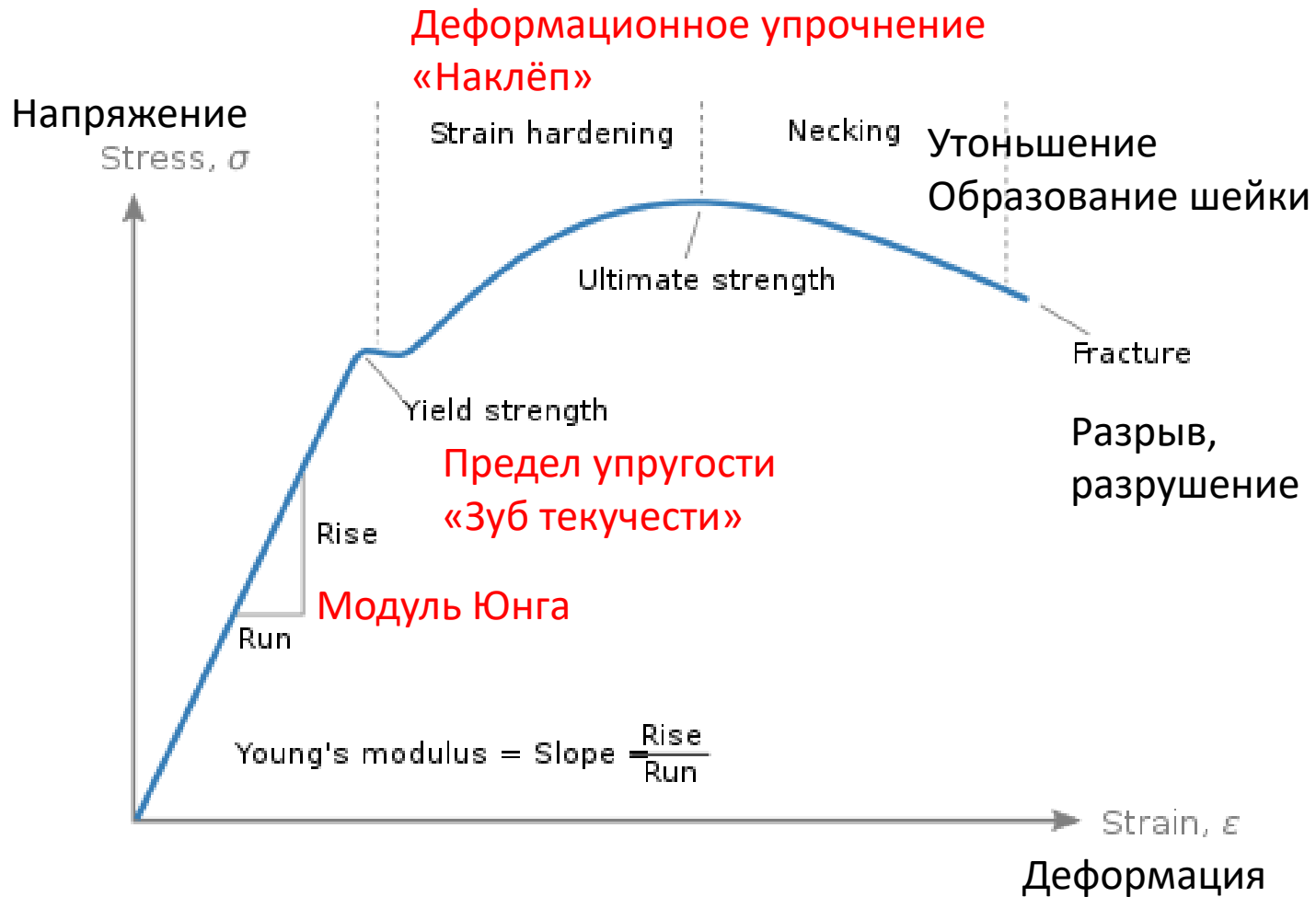


Расширение диапазона доступных времен за счет измерений при разных температурах:

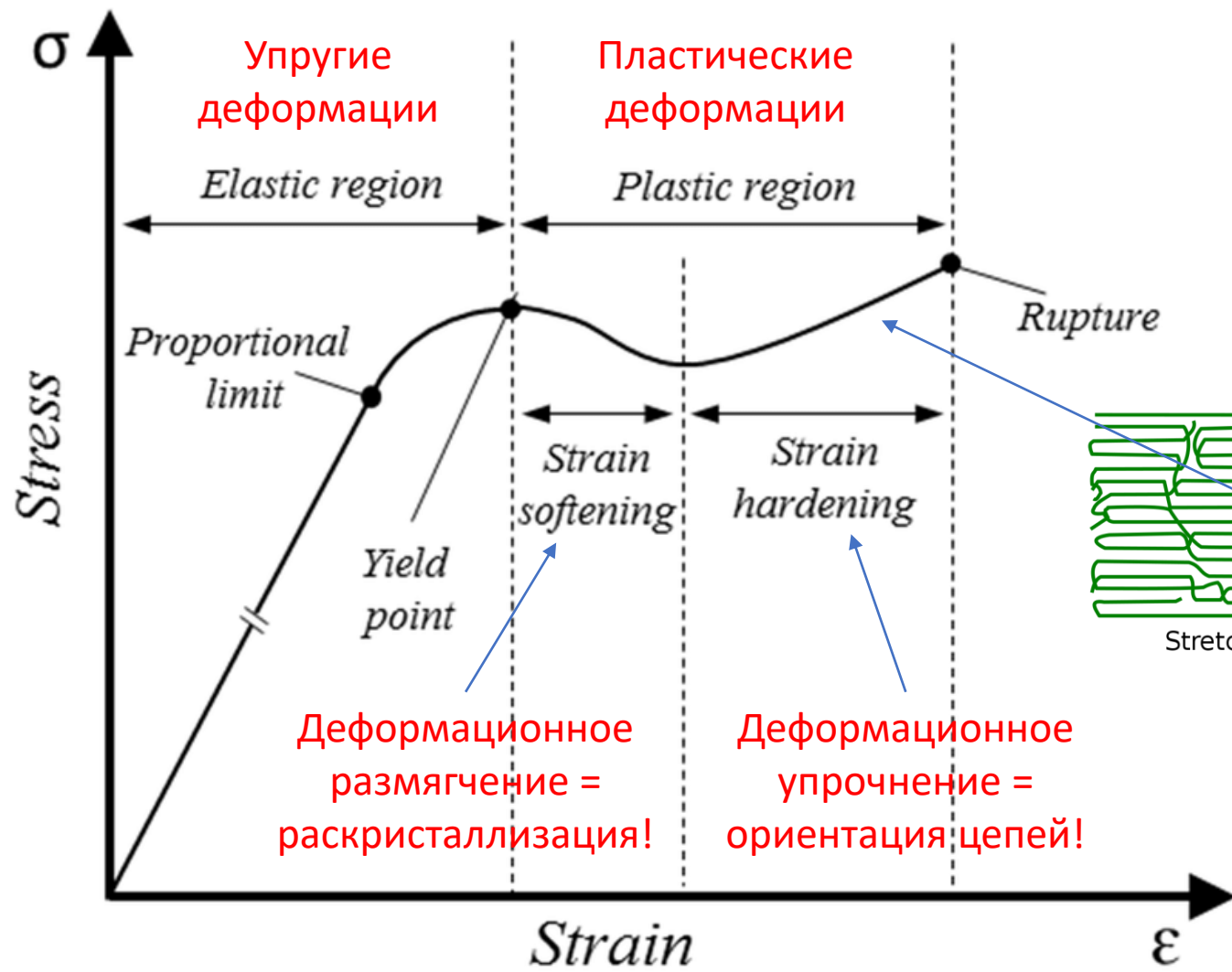


Пластические деформации

Классическая кривая деформации имеет следующие режимы:

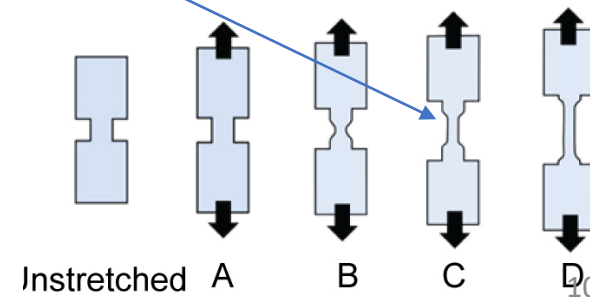
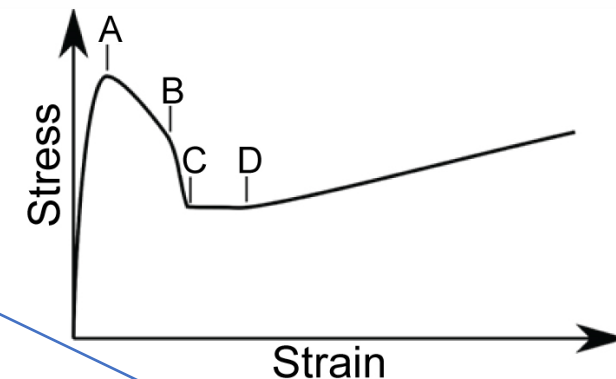
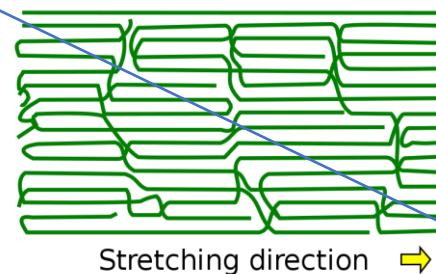
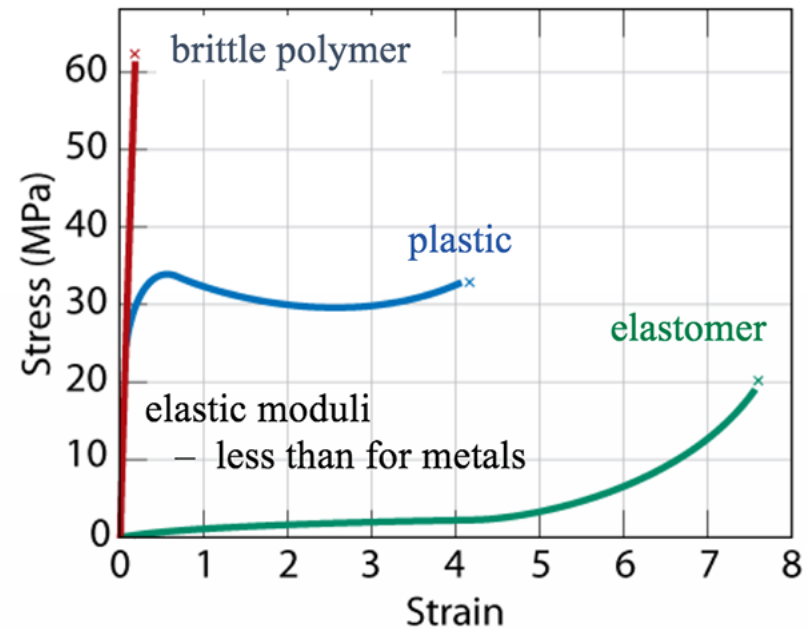


Пластические деформации в полимерах



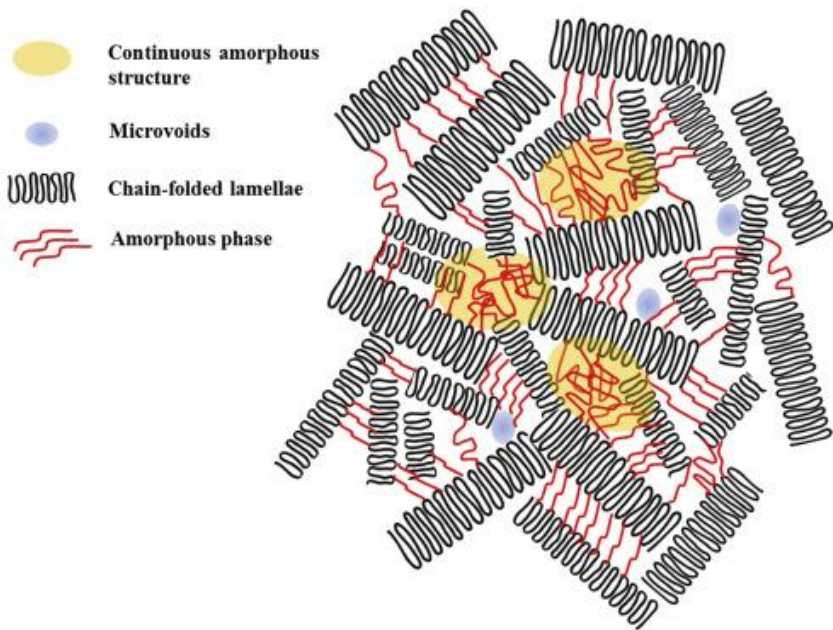
Деформационное размягчение = раскристаллизация!

Деформационное упрочнение = ориентация цепей!

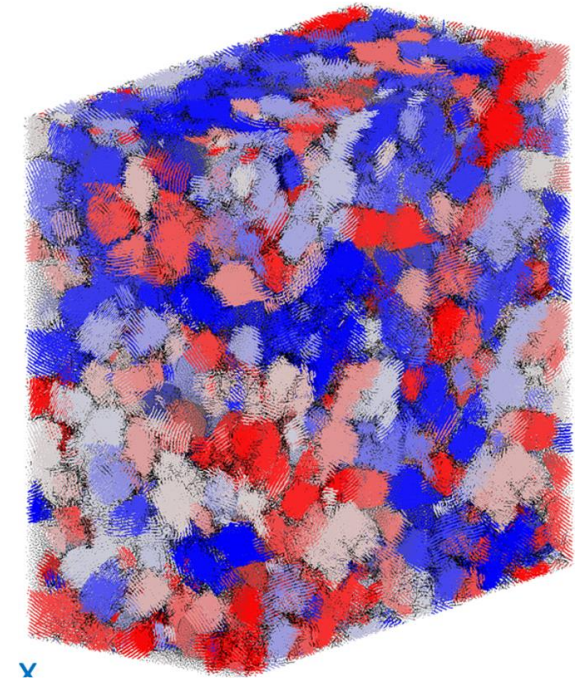
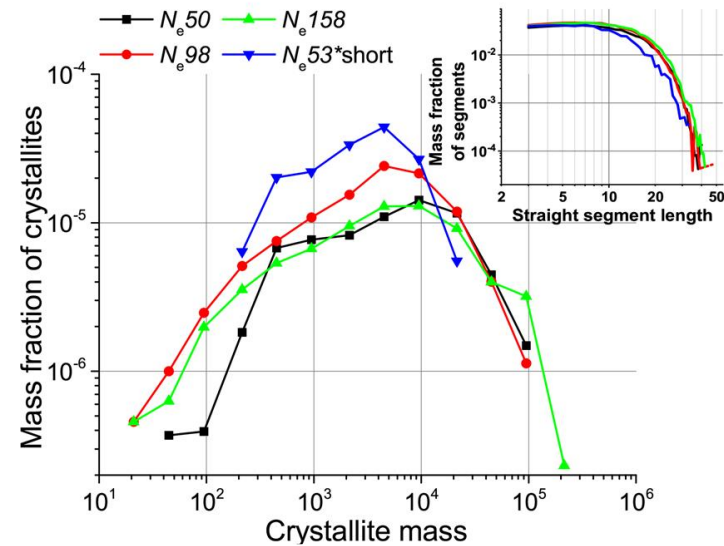


Характерный пример: полиэтилен – полимер без сильных взаимодействий мономер-мономер, основные взаимодействия: зацепления и кристаллизация.

Схема строения изотропного* образца



Распределение кристаллитов по размерам и объему



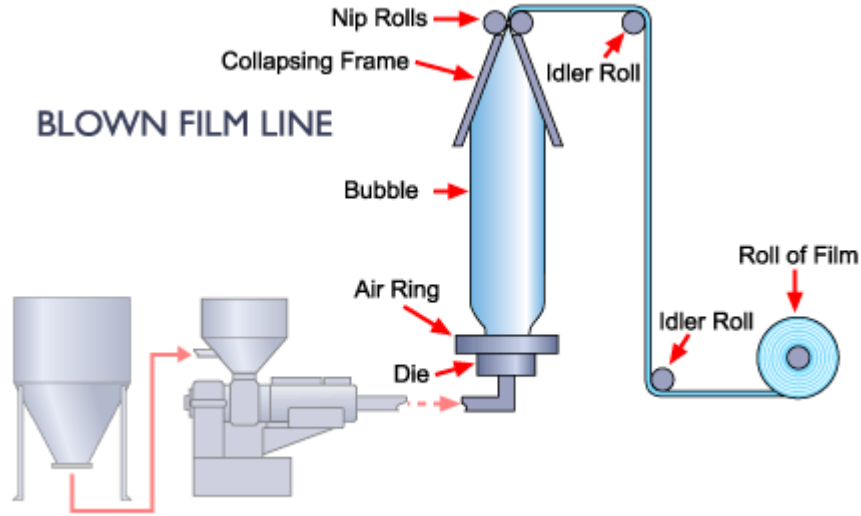
Разный цвет – разный кристаллит

Что будет при деформации такого образца?

* На практике практически не бывает изотропных образцов, поскольку при производстве всегда появляется ориентация.

Как получают полимерные пленки? Волокна?

«Выдувание»



Из расплава

Самый экономичный способ



для полимеров
с $T_{пл} < T_{хим\ разл}$

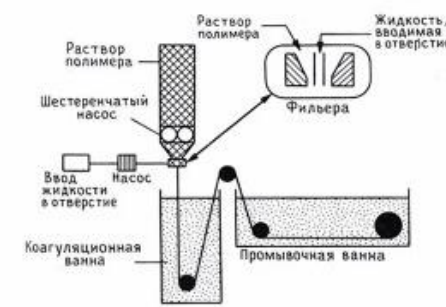
Из раствора

Сухой способ

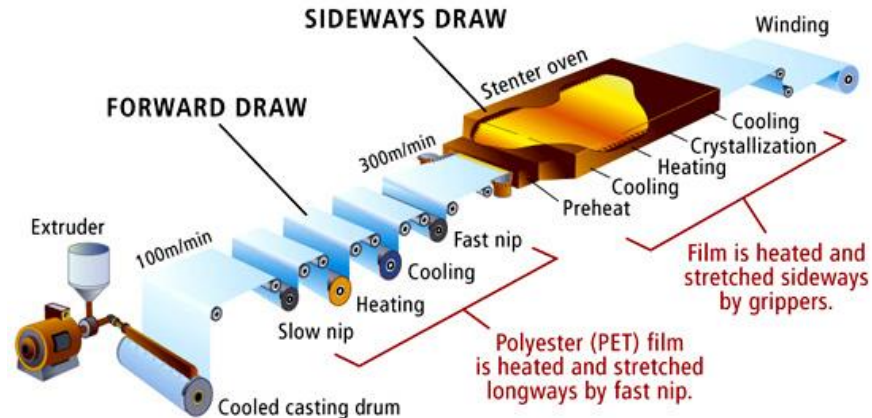
Мокрый способ



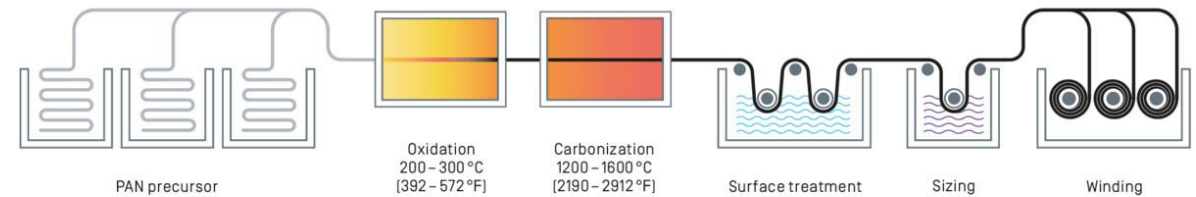
для растворителей
с не слишком
высокой $T_{кип}$



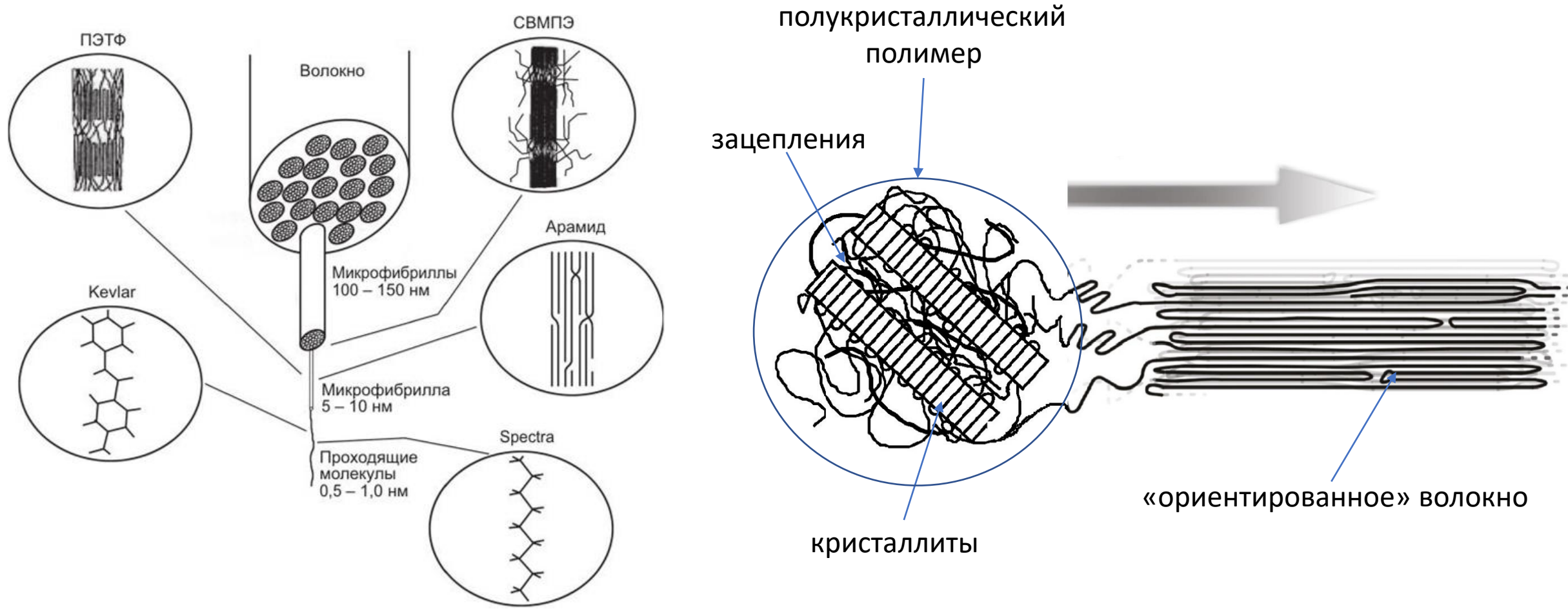
«Полив»



Углеродные волокна



Полимерное волокно – ориентационно-упорядоченная система.

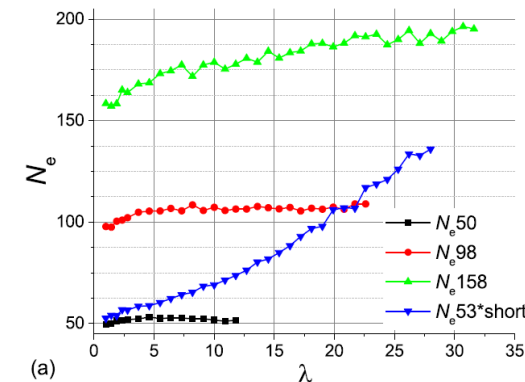
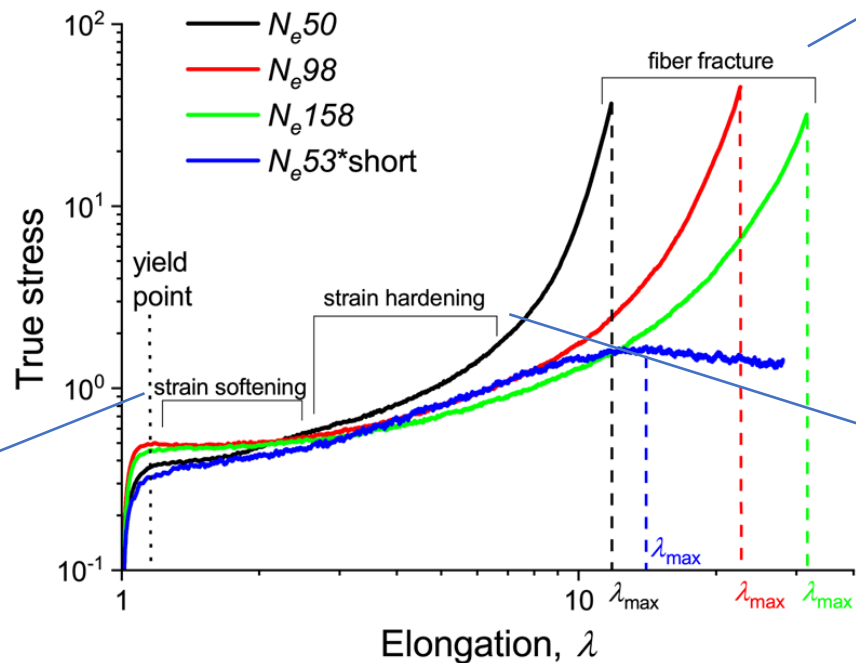


Структура всех полимерных волокон имеет одно общее – ориентацию.

Деформация расплава с разной степенью зацеплений

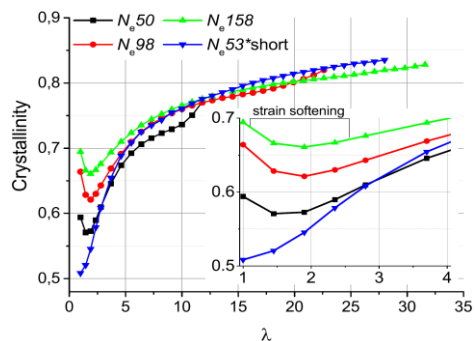
Fracture

Предельное натяжение между зацеплениями и лавинообразный разрыв отдельных цепей



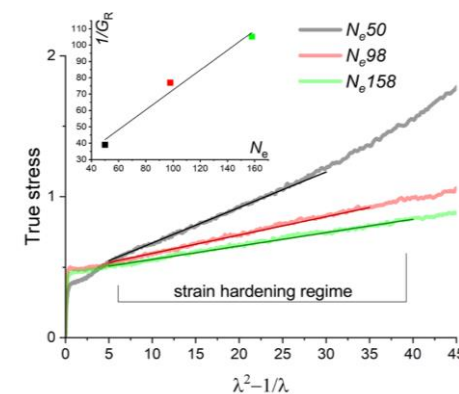
Strain softening

Частичное разрушение первичных кристаллитов, начало перекристаллизация вдоль оси волокна



Strain hardening

Течение образца в пределах сетки зацеплений, ориентация цепей вдоль оси деформации



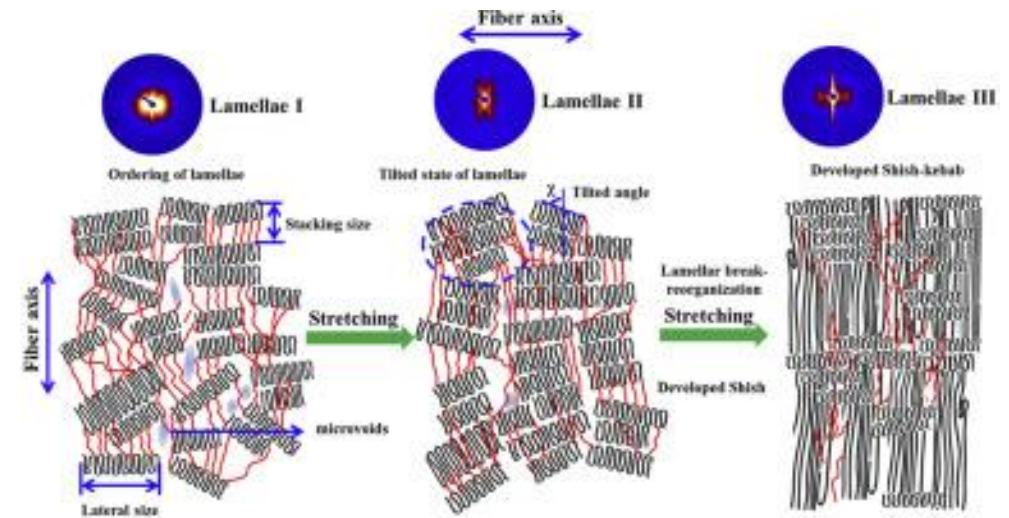
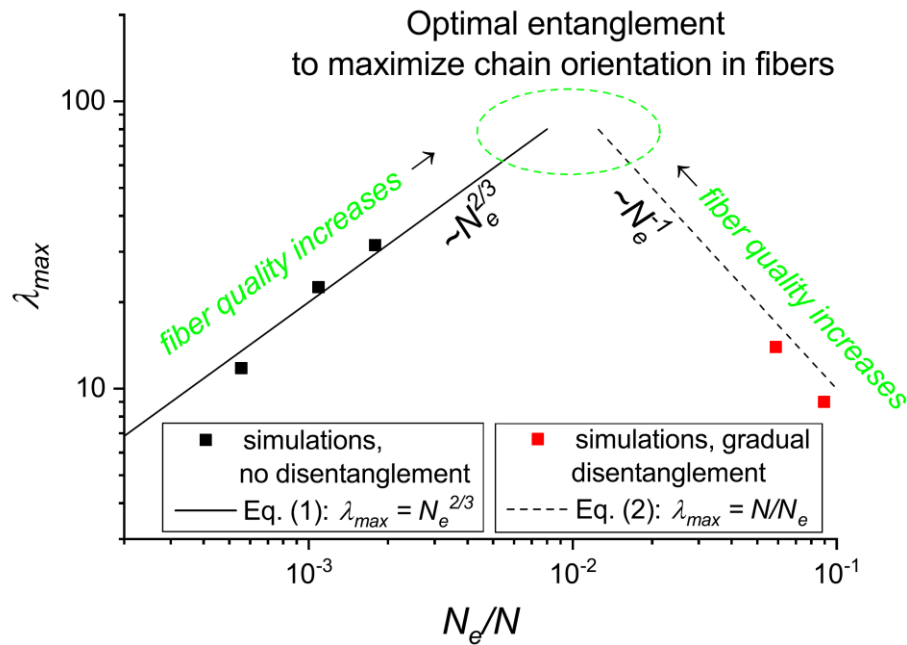
Pro:

Зацепления позволяют растягивать и ориентировать субцепи в процессе деформации

Contra:

Зацепления уменьшают степень кристалличности и возможность полностью ориентироваться

Существует некоторая оптимальная спетень зацепленности, которая позволяет получить максимальную ориентацию при минимальном распутывании. Она своя для каждого образца полимера.



Контрольные вопросы:

1. Что такое G' и G'' ? Как они соотносятся для упругого и вязкого образцов?
2. Как выглядят их характерные графики от времени? Какие области можно выделить?
3. Что такое температура стеклования? Что происходит с полимерной цепочкой?
4. В чем физический смысл температурно-временной суперпозиции?
5. Как выглядит график пластической деформации в полимерах? Какие характерные участки?
6. Как влияет степень кристалличности и длина зацеплений на кривую деформации?

Контрольная работа по темам полиэлектролиты и фазовое расслоение.

На следующем занятии:

Тема «полимерный мусор»

+ контрольная работа по кристаллизации и деформации