

第三节 聚合物的粘弹性

一. 基本概念

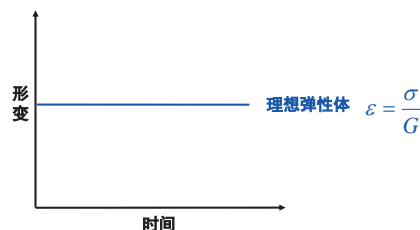
聚合物分子运动单元的多重性使其力学响应同时表现出明显的**弹性**和**粘性**特征，即**粘弹性**。

应力的**大小**既依赖于应变又依赖于应变速率，应变既包含可回复的弹性形变又包含不可回复的永久形变。

如果应力与应变关系可由服从虎克定律的弹性行为和服从牛顿定律的粘性行为的线性组合来描述，则称之为**线性粘弹性**。

1. 理想弹性

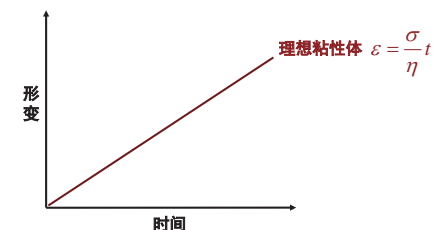
受到外力后，平衡形变瞬时达到，**与时间无关**，应力与应变服从**虎克定律**。外力除去后，形变立刻**回复为零**。



- ① **储能性**：能量储存为应变能，**无能量损耗**(无内阻)
- ② **瞬时性**：不依赖时间

2. 理想粘性

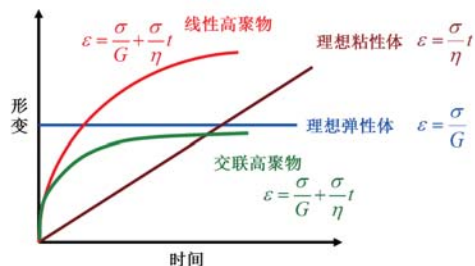
受到外力后，形变随时间线性发展。应力与应变速率服从牛顿流动定律，外力除去后，形变不能回复，产生永久形变。



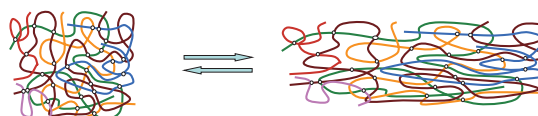
- ① **耗能性**：能量全部用于克服内阻，无储存
- ② **依时性**：形变随时间发展

3. 粘弹性

高分子材料的形变性质与时间有关，这种关系介于理想弹性体和理想粘性体之间，应变和应变速率同时与应力有关，因此高分子材料常被称为**粘弹性材料**。



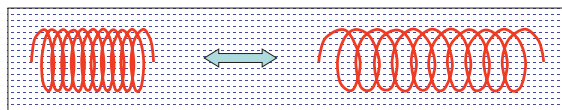
交联高聚物



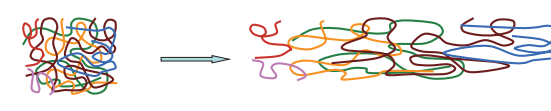
固体？液体？弹性？粘性？

无阻力：理想弹性体 $\varepsilon = \frac{\sigma}{G}$

有阻力：粘弹性固体 $\varepsilon = \frac{\sigma}{G} + \frac{\sigma}{\eta}t$



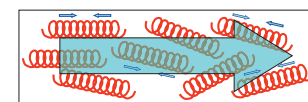
线性高聚物



固体？液体？弹性？粘性？

流动单元无弹性：理想粘流体 $\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta}t$

流动单元有弹性：粘弹性流体 $\varepsilon = \frac{\sigma}{G} + \frac{\sigma}{\eta}t$



两类粘弹性的共性：

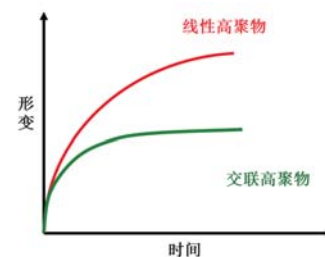
- (1) 能量部分储为应变能，部分损耗于克服内摩擦
- (2) 形变与回复均依赖时间

共同的应变公式：

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{G} + \frac{\sigma}{\eta}t$$

两类粘弹性的差异：

相同时间、相同应力，第II类粘弹性的形变大于第I类

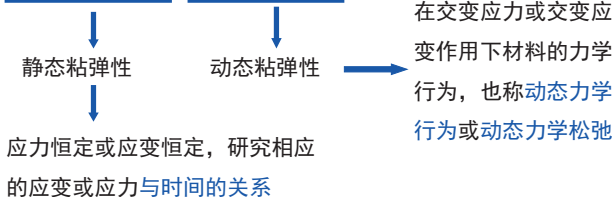


4. 力学松弛

高聚物的力学性质随时间的变化统称为力学松弛，粘弹性是一种力学松弛行为。

根据高分子材料受外部作用情况的不同，力学松弛表现出不同的现象，最基本的有

蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗。



二. 基本的力学松弛现象

A. 静态粘弹性

1. 蠕变

(1) 定义

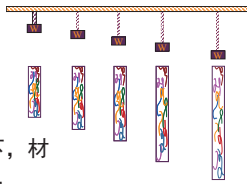
指在一定温度和较小恒定外力作用下, 材料形变随时间增加而逐渐增大的现象。

(2) 蠕变曲线

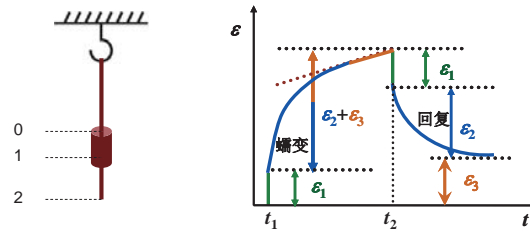
描述蠕变现象的应变-时间关系曲线

(3) 回复曲线

若一定时间后除去应力, 应变随时间逐渐缩小的过程称为蠕变回复。描述蠕变回复现象的应变-时间关系曲线为回复曲线。



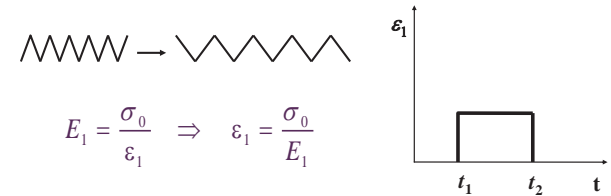
(4) 聚合物蠕变过程中的形变分析



从分子运动和变化的角度看, 蠕变过程包括下面三种形变:

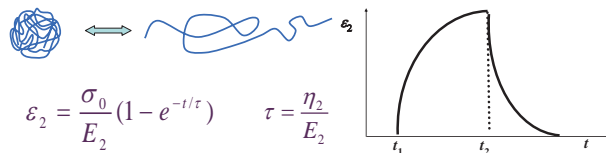
普弹形变、高弹形变、粘性流动

普弹形变: 当高分子材料受到外力作用时, 分子链内部的键长和键角立刻发生变化, 这种形变量是很小的, 瞬间响应, 称为普弹形变, 与时间无关, 用 ϵ_1 表示:



外力除去后, 普弹形变可以立刻回复。可逆形变

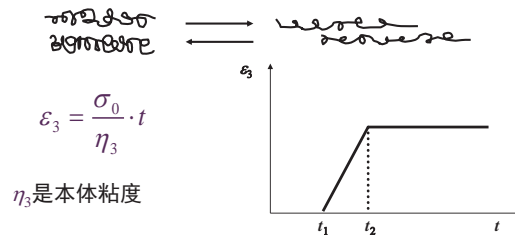
高弹形变: 是分子链通过链段运动逐渐伸展的过程, 形变量比普弹性变大得多, 形变 ϵ_2 与时间成指数关系, τ_s 时启动。



τ 是分子链从一个松弛的平衡态构象变到一个紧张的平衡态构象所需的时间——**松弛时间**, 与链段运动的粘度 η_2 和高弹模量 E_2 有关。

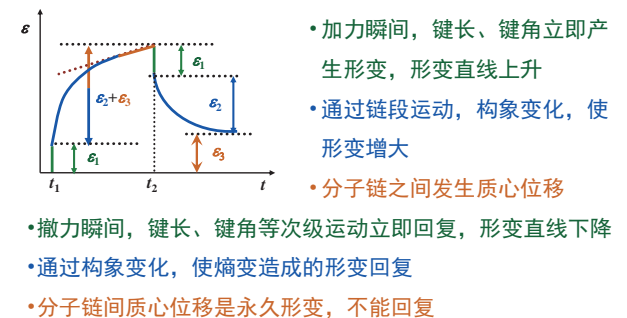
外力除去后, 高弹形变是逐渐回复的。可逆形变

粘性流动: 分子间没有化学交联的线形高分子, 则还会产生分子间的相对滑移, 称为粘性流动, 用 ϵ_3 表示; τ_0 时启动。它与时间成线性关系, 外力除去后, 粘性形变不能恢复, 是**不可逆形变**



高聚物受到外力作用时, 三种形变是一起发生的, 材料总形变为

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$$



(5) 外力作用时间

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$$

作用时间短 (t 小),

第二、三项趋于零

$$\Rightarrow \frac{1}{E} = \frac{1}{E_1} \Rightarrow E = E_1$$

说明什么问题?

作用时间长 (t 大), 第二、三项

大于第一项, 当 $t \rightarrow \infty$, 第二

项 $\sigma_0 / E_2 \ll$ 第三项 ($\sigma_0 t / \eta$)

$$\Rightarrow \epsilon = \sigma_0 \frac{t}{\eta}$$

(6) 温度的影响

$T < T_g$, 链段运动的松弛时间很长 (τ 很大), 所以 ϵ_2 很小, 分子之间的内摩擦力很大 (η_3), 所以 ϵ_3 也很小, 主要是 ϵ_1 , 所以形变量 ϵ 很小

$T > T_g$, τ 随温度的升高而变小, 所以 ϵ_2 相当大, 主要是 ϵ_1 和 ϵ_2 , 而 ϵ_3 比较小

$T > T_f$, 此时不但 τ 变小, 而且体系的粘度也减小, ϵ_1 、 ϵ_2 和 ϵ_3 都比较显著。

(7) 影响蠕变的外界因素

蠕变与温度高低和外力大小有关:

- ✓ 温度过低, 外力太小, 蠕变很小而且很慢, 在短时间内不易觉察;
- ✓ 温度过高、外力过大, 形变发展过快, 也感觉不出蠕变现象;
- ✓ 通常在高聚物的 T_g 以上不远, 链段在外力下可以运动, 但运动时受到的内摩擦力又较大, 只能缓慢运动, 则可观察到明显的蠕变现象。

(8) 不同种类高聚物蠕变行为不同

蠕变性能反映了材料的尺寸稳定性和长期负载的能力。

线形非晶态高聚物

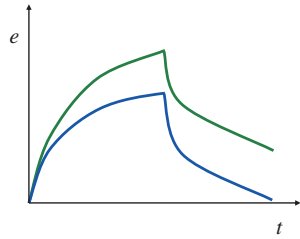
如果 $T < T_g$ 时试验, 只能看到蠕变的起始部分, 要观察到全部曲线要几个月甚至几年

如果 $T > T_g$ 时实验, 只能看到蠕变的最后部分
在 T_g 附近试验可在较短的时间内观察到全部曲线

交联高聚物

由于分子链间化学键的键合, 分子链不能相对滑移, 在外力作用下不产生粘性流动, 可以减小不可逆形变。

线形和交联聚合物的蠕变全过程



线形聚合物: 形变随时间增加而增大, 蠕变不能完全回复
交联聚合物: 形变随时间增加而增大, 趋于某一值, 蠕变可以完全回复

(9) 防止蠕变

蠕变的本质: 分子链的质心位移

① 增强链间作用力

微晶体可起到类似交联的作用, 因此, 结晶往往有助于减小材料的蠕变性能;

② 交联

橡胶采用硫化交联的办法来防止由蠕变产生分子间滑移造成不可逆的形变。

③ 降低链柔顺性

聚合物链的刚性越大, 抗蠕变性能越好; 主链含芳杂环的刚性链高聚物, 具有较好的抗蠕变性能,

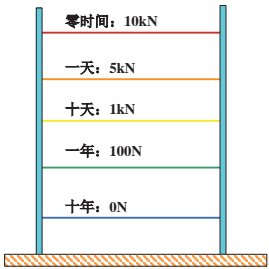
2. 应力松弛

(1) 概念

在温度和应变恒定的条件下, 高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。

应力与时间成指数关系:

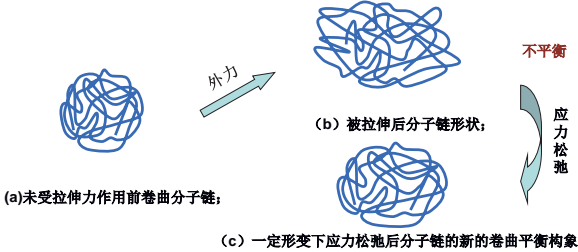
$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$



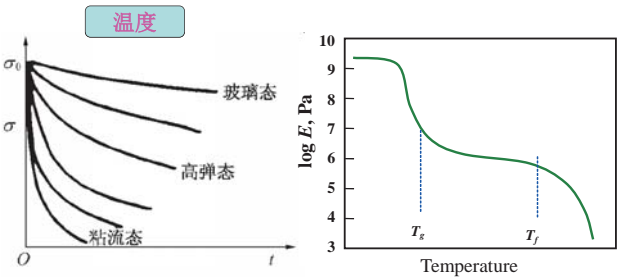
(2) 机理

当高聚物一开始被拉长时, 其中分子处于不平衡的构象, 要逐渐过渡到平衡的构象, 也就是链段顺着外力的方向运动以减少或消除内部应力。

本质是链段运动所导致的分子链间相对位置的变化。



(3) 影响因素



$T \ll T_g$, 如常温下的塑料, 虽然链段受到很大的应力, 但由于内摩擦力很大, 链段运动能力很小, 所以应力松弛极慢, 也就不易觉察到

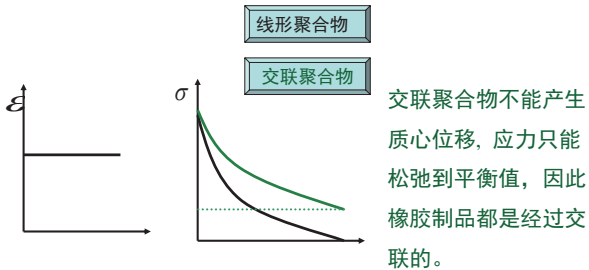
因此温度接近 T_g (附近几十度), 应力松弛可以较明显地被观察到

(如软PVC丝, 用它来缚物, 开始扎得很紧, 后来就会慢慢变松)

如果 $T > T_g$, 整个分子链可以运动, 受到的内摩擦力很小, 分子很快顺着外力方向调整, 内应力很快消失(松弛了), 甚至可以快到觉察不到的程度

结构

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。



课堂讨论



- 1.什么是蠕变现象？什么是蠕变曲线？
- 2.试分析蠕变过程中各种变形的类型及机理。
- 3.画出线性聚合物、交联聚合物、理想弹性体和理想粘性体的蠕变和回复曲线。
- 4.简述温度对蠕变过程各种形变的影响。
- 5.简述影响蠕变的外界因素。

2017/5/7

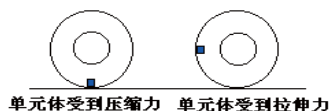
高分子课程教学 授课：陈涛

28

1. 滞后现象

(1) 现象

汽车行驶时轮胎将
受到周期应力的作用



若汽车行驶速度60km/h，轮胎直径为1m，周长则为 3.14×1 ，速度为 $1000 \text{ m/min} = 1000/3.14 = 300 \text{ r/min}$ ，相当于在轮胎某处受到每分钟300次的周期性外力的作用。

把轮胎的应力和形变随时间的变化记录下来，可以得到两条波形曲线：

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

31

(3) 影响滞后的因素



高聚物的滞后现象与其本身的化学结构有关，一般**刚性分子**
滞后现象小，柔性分子的滞后现象严重。



如果外力作用的**频率低**，链段来得及运动，**滞后现象很小**；
外力作用**频率很高**，链段根本来不及运动，聚合物好象一块
硬的材料，**滞后现象就小**；只有外力作用的频率不太高时，
链段可以运动，但又跟不上，才出现较明显的滞后现象。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

34

B.动态粘弹性

动态粘弹性现象（力学松弛）对“高聚物结构”比较敏感

利用动态粘弹性可研究：

- * 高聚物的玻璃化转变
- * 高聚物的支化、结晶和交联
- * 高聚物的次级松弛等

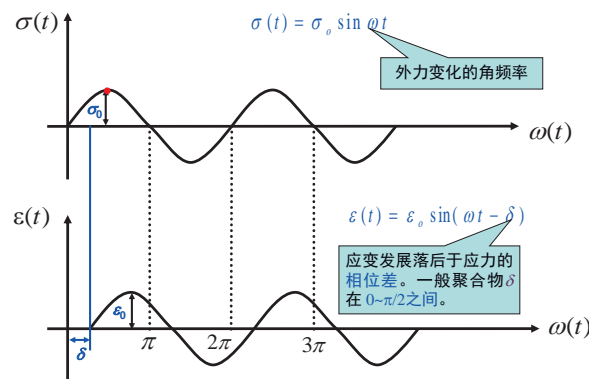
动态粘弹性的应用

轮胎、传送皮带、齿轮、消振器等，它们都是在交变力作用的场合使用的

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

29



交变应力作用下，高聚物形变落后于应力变化的现象称为**滞后**。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

32



在外力频率不变的情况下，提高温度，会使链段运动加快（ τ 减小），当温度很高时， τ 很小，形变几乎不滞后于应力的变化；温度很低时， τ 很大，链段运动速度很慢，在应力增长的时间内形变来不及发展，因而也无所谓滞后；只在某一温度，约 T_g 上下几十度的范围内，链段充分运动，但又跟不上，所以**滞后现象严重**。

因此

> 增加频率与降低温度对滞后有相同的影响

> 降低频率与升高温度对滞后有相同的影响

2017/5/7

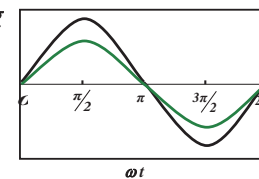
高分子课程教学 授课：陈涛

35

理想弹性体

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{\sigma_0}{E} \sin \omega t$$

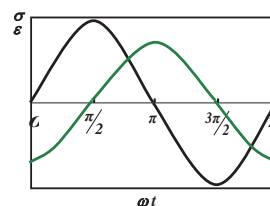
ε 与 σ 完全同步，应变具有瞬时响应性；



理想粘性体

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \Rightarrow \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \sigma_0 \sin \omega t \\ \Rightarrow \frac{\eta}{\sigma_0} d\varepsilon = \sin \omega t dt \Rightarrow \frac{\eta}{\sigma_0} \varepsilon = -\frac{\cos \omega t}{\omega} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{\sigma_0}{\eta \omega} \sin(\omega t - \frac{\pi}{2}) \quad \text{滞后 } \pi/2$$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

30

(2) 机理

受到外力时，由于链段运动要受到内摩擦力的作用，链段通过热运动达到新平衡需要时间，当外力变化时，链段运动还跟不上外力的变化，所以形变落后于应力，有一个相位差 δ 。 δ 越大，说明内摩擦阻力越大，链段运动愈困难，愈是跟不上外力的变化。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

33

2. 力学损耗

(1) 现象

轮胎在高速行驶相当长时间后，立即检查温度，为什么达到烫手的程度？

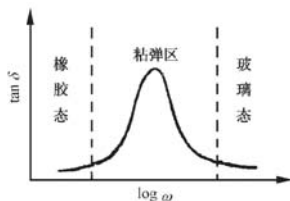
高聚物受到交变力作用时会产生滞后现象，上一次受到外力后发生形变在外力去除后还来不及恢复，下一次应力又施加了，以致总有部分弹性储能没有释放出来。这样不断循环，未释放的弹性储能都被消耗在体系的自摩擦上，并转化成热量放出。这种由于力学滞后而使机械功转换成不可逆的热能而消失的现象，称为**力学损耗**或**内耗**。

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

36

只有在频率适中的范围内，链段既能运动又跟不上外力的变化，滞后现象较明显，内耗在一定的频率范围将出现一个极大值，这个区域中材料的粘弹性表现得非常明显。



对于隔音材料和吸音材料，要求在音频范围内有较大的力学损耗(当然也不能内耗太大，否则发热过多，材料易于热态化)



2017/5/7

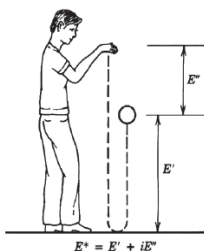
高分子课程教学 授课: 陈涛

46

则应力的表达式变成: $\sigma(t) = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$

实部 E' 表示物体在形变过程中由于弹性形变而储存的能量，叫储能模量，反映材料形变时的回弹能力(弹性)

虚部 E'' 表示形变过程中以热的形式损耗的能量，叫损耗模量，反映材料形变时内耗的程度(粘性)。



通常 $E'' \ll E'$ ，所以常常直接用 E' 作为材料的动态模量。

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

49

F1用的是热熔胎，只有在达到工作温度后才能产生抓地力。如果轮胎太冷或太热都会失去抓地力，变得容易打滑。因此发车或换胎前，轮胎必须用加热毯加温，以尽量保持工作温度。

软胎:

抓地性强，滚动阻力大，油耗大，损耗大($\tan \delta$ 大)，升温快，能更快的达到工作温度，磨损快，留在赛道上的时间短

适合低速、多弯、路面滑的地方，如摩纳哥街道赛



2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

52

3. 动态模量

应变 $\alpha(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t$ 时，因应力变化比应变领先一个相位角 δ ,

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \\ &= \underbrace{\sigma_0 \cos \delta \sin \omega t}_{\text{与应变同相位的, 幅值为 } \sigma_0 \cos \delta, \text{ 是弹性形变的动力, 体现普弹性}} + \underbrace{\sigma_0 \sin \delta \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})}_{\text{与应变相差 } 90^\circ \text{ 角、幅值为 } \sigma_0 \sin \delta, \text{ 消耗于克服摩擦阻力, 体现粘性。}} \end{aligned}$$

与应变同相位的，幅值为 $\sigma_0 \cos \delta$ ，是弹性形变的动力，体现普弹性

与应变相差 90° 角、幅值为 $\sigma_0 \sin \delta$ ，消耗于克服摩擦阻力，体现粘性。

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

47

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta \quad \text{恒定应变下, } E'' \text{ 直接描述了损耗的大小。}$$

滞后的相角 δ 决定内耗大小:

$\delta=0$ ，所有能量都以弹性能量的形式存储起来，无热耗散；

$\delta=90^\circ$ ，所有能量都耗散掉了；

故 δ 又称为力学损耗角，常用 $\tan \delta$ 表示内耗的大小。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{力学损耗角正切/力学损耗因子}$$

2017/5/7

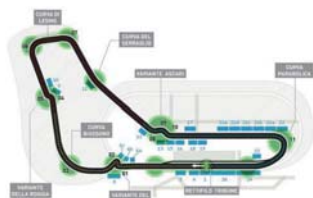
高分子课程教学 授课: 陈涛

50

硬胎:

抓地力差，湿滑性严重，油耗低，损耗小($\tan \delta$ 小)，升温慢，达到工作温度也慢，耐磨

适合高速、弯少，路面粗糙的地方，如意大利蒙扎



2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

53

$$\text{根据模量的定义: } E = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}$$

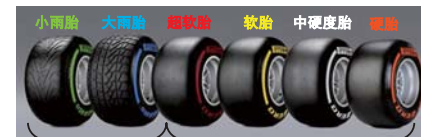
如果定义 E' 为同相位的应力和应变的比值，而 E'' 为相差 90° 的应力和应变的振幅的比值，即:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta \quad E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$$

思考:

F1为什么发车或换胎前要加热轮胎? 为什么要有几种不同的轮胎? 为何排位赛都用软胎?



雨胎

干地胎



2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

51

因为胎越软，到达工作温度快快，抓地力越强，极限的单圈速度也越快，因此排位赛时为冲杆位都会换上软胎而不会选硬胎，但磨损也快，在极限的排位赛速度下，软胎的寿命往往只有一圈，冲两次杆位的时候，后一次都会换上一套新的软胎。正赛中往往会发生软胎过快衰竭但是又不愿进站换胎，结果被耐磨性更好的硬胎追上超越的事情发生。

干地胎的最佳工作温度 $90^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 。潮湿的赛道表面温度较低，雨胎的使用温度低于干地胎，通常是 $30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 。

天气冷，软胎表现较好；天气炎热，硬胎是更好的选择。

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

54

为何雨天比赛好看？

雨战中轮胎的选择是至关重要的一环。

雨胎比干胎软，全雨胎最软，最佳工作温度在30℃~50℃，而干地条件轮胎可以升温到100度以上，使雨胎迅速磨损衰竭。

由于干胎无沟槽，与地面接触面大，极限单圈速度远胜雨胎。为赢得比赛，总有车队在小雨或雨刚停后赌博式地使用干胎，或大雨时以半雨胎代替全雨胎，但因赛道温度低，使轮胎温度上不去，且胎面排水不畅，导致抓地力降低，滑出赛道。

有时雨下下停停，会出现干胎，半雨胎及全雨胎都出现在一条赛道上，考验车队智慧，胜负难料。

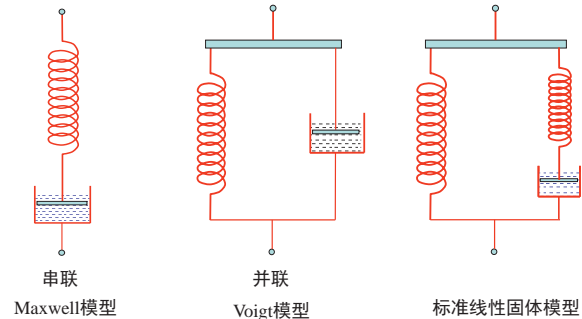


2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

55

高聚物的粘弹性可以通过弹簧和粘壶的各种组合得到描述，两者串联为麦克斯韦模型，两者并联为伏伊特模型。



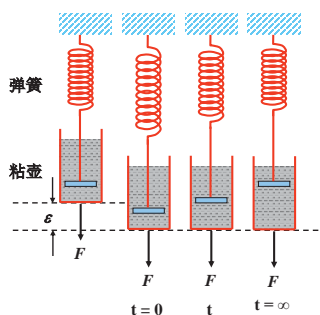
2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

58

(2)Maxwell 单元的应力松弛

应力松弛过程中材料瞬时应变并维持恒定， $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$



$$\begin{aligned} \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} &= 0 \\ \frac{d\sigma}{\sigma} &= -\frac{E}{\eta} dt \\ \int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} &= -\frac{E}{\eta} \int_0^t dt \end{aligned}$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

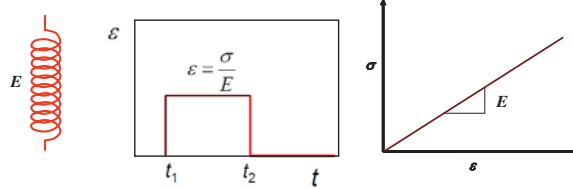
61

三. 粘弹性的力学模型

1. 模型的基本元件

(1) 理想弹簧

服从虎克定律，应力和应变与时间无关 $\sigma = E\varepsilon = \frac{1}{D}\varepsilon$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

56

2. Maxwell模型（串联模型）

(1) 运动方程

Maxwell模型由一个理想弹簧和一个理想粘壶串联而成。

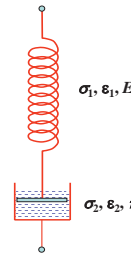
模型受力时，弹簧和粘壶受到的应力是与总应力相等的，

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

而总应变等于两个元件的应变之和

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

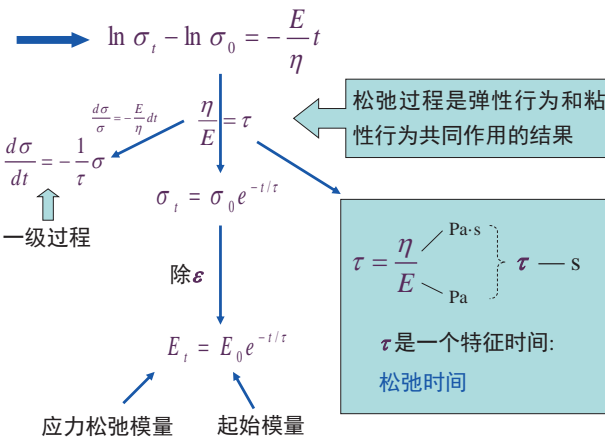
$$\text{总应变速率} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

59



2017/5/7

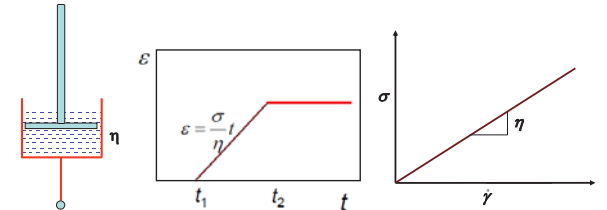
高分子课程教学 授课：陈涛

62

(2) 理想粘壶

容器内装有牛顿流体，应力和应变与时间有关

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{或:} \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} \cdot t$$



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

57

$$\left. \begin{aligned} \text{对于弹簧} \quad \varepsilon_1 &= \frac{\sigma}{E} \\ \text{对于粘壶} \quad \sigma &= \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt} \end{aligned} \right\} \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Maxwell模型的一般化运动方程

适用于任何运动状态

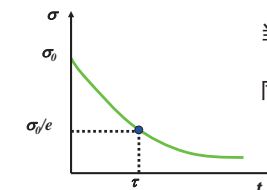
- 1) 恒定应变 $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$
- 2) 恒定应变速率 $\frac{d\varepsilon}{dt} = C$
- 3) 变化应变速率 $\frac{d\varepsilon}{dt} = f(t)$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

60

τ的物理含义



应力松弛时间越短，松弛进行得越快；即

τ越小，越接近理想粘性；
τ越大，越接近理想弹性。

$$\begin{aligned} \sigma_t &= \sigma_0 e^{-t/\tau} \\ \text{当 } t &= \tau \quad \sigma_\tau = \frac{\sigma_0}{e} = 0.368 \sigma_0 \\ \text{同理可得} \quad E_\tau &= E_0 e^{-1} = 0.368 E_0 \end{aligned}$$

应力松弛到初始应力的0.368倍所需的时间。

应力松弛过程完成63.2%所需的时间。

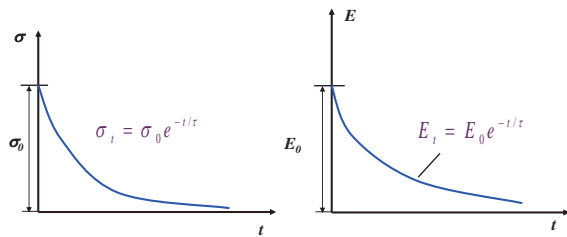
2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

63

(3) 适用范围

应力随时间延长而减小, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $\sigma \rightarrow 0, E \rightarrow 0$, 适于模拟
线形聚合物应力松弛过程。

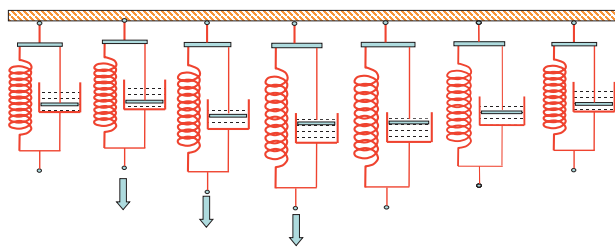


2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

64

(1) Voigt模型的蠕变



Time, t	0	t	∞	0	t	∞
Strain, ε	0	ε_t	$\varepsilon_\infty = \sigma_0 / E$	ε'_t	0	0

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

67

(4) 适用范围

Voigt模型模拟的蠕变过程不存在永久变形, 不适用于模拟发生永久变形的线型高聚物的蠕变过程, 特别适合于模拟交联高聚物的蠕变过程。

也可以用来模拟动力学行为, D' 和 D'' 曲线的形状是对的, $\tan \delta$ 的形状不对。

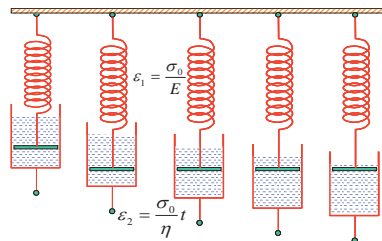
不能用来模拟应力松弛过程: 因为当保持应变不变的时候, 弹簧的应力也是一定的, 不随时间发生变化, 无所谓松弛。

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

70

不能模拟蠕变过程和交联高聚物的应力松弛过程。



$$\varepsilon_t = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t$$

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

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

$$\rightarrow \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

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

Maxwell模型模拟的蠕变相当于牛顿流体的粘性流动。

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

65

回复过程

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \sigma = 0 \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{E}{\eta} \varepsilon \rightarrow \varepsilon_t = \varepsilon_\infty e^{-t/\tau}$$

$$\sigma = \sigma_0 \quad \varepsilon_0 = 0$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0 - E\varepsilon}{\eta}$$

$$\varepsilon_t = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-t/\tau})$$

$$\varepsilon_\infty = \sigma_0 / E$$

$$\tau = \eta / E$$

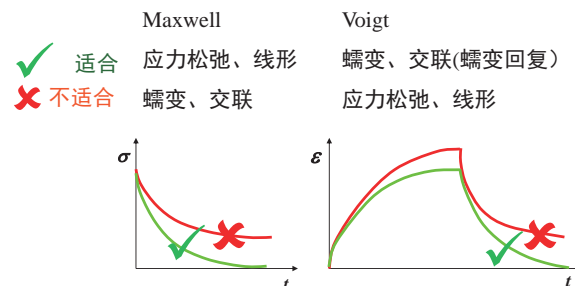
$$\varepsilon_t = \varepsilon_\infty (1 - e^{-t/\tau})$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

68

Maxwell和Voigt模型比较



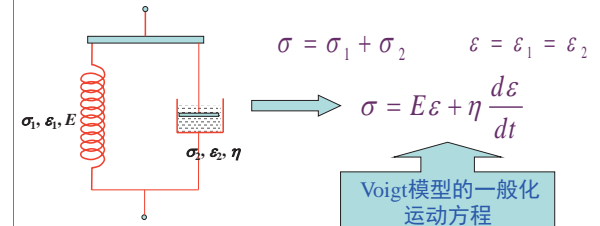
2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

71

3. Voigt (Kelvin) 模型 (并联模型)

是由一个理想弹簧和一个理想粘壶并联而成的, 应力是由弹簧和粘壶共同分担, 尽管随时间的延续, 应力在弹簧和粘壶上分布情况不断变化, 但始终满足总应力等于弹簧和粘壶受到的应力之和, 弹簧和粘壶的应变相等, 并等于总应变。



2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

66

(3) Voigt单元的应力松弛

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

假定可产生瞬时应变

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

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_0 \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$

$$\sigma_t = E\varepsilon_0 \quad \leftarrow \text{无应力松弛}$$

即描述的是理想弹性体的应力松弛响应

2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

69

四. 时温等效原理

1. 概念

在依时过程中欲观察到同一力学响应或力学松弛现象

低温下长时间观察
高温下短时间观察

升高温度与延长时间能够达到同一个结果——时温等效

较高温度下短时间内的粘弹性性能等同于较低温度下长时间内的粘弹性性能

两种条件下对应的是同一种分子运动机理, 只是松弛时间不同

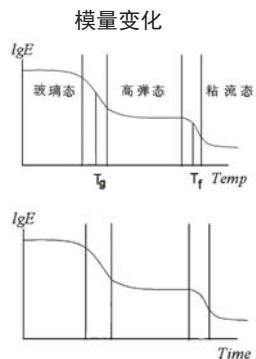
对于交变力的情况下, 降低频率等效于延长观察时间。



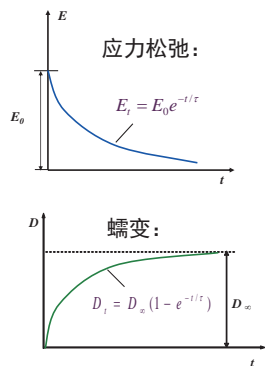
2017/5/7

高分子课程教学 授课: 陈涛

72



模量为时间和温度的函数 $E(\alpha, \epsilon, T, t)$



运动程度取决于 t/τ

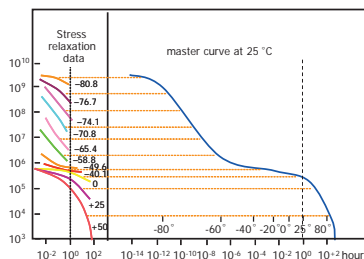
2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

73

3. 时温等效原理的应用——叠合曲线的绘制

利用时温等效原理，可以对不同温度或不同频率下测得的高聚物力学性质进行比较或换算，从而得到一些实际上无法直接测量的结果。



- (1) 选定一个参考温度
- (2) 参考温度下测得的曲线在叠合曲线上的时间坐标上没有移动
- (3) 高于和低于参考温度下测得的曲线，则分别向右和向左移动
- (4) 使各曲线彼此叠合，连接成光滑曲线，就成叠合曲线

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

76

1. 什么是动态粘弹性？
2. 简述滞后现象及其影响因素。
3. 简述内耗及其影响因素。
4. 什么是储存模量、损耗模量？物理意义是什么？
5. 什么是Maxwell模型？其适用范围是什么？
6. 描述Maxwell模型模拟线型聚合物应力松弛的过程。
7. 什么是Voigt模型？其适用范围是什么？
8. 描述Voigt模型模拟交联聚合物蠕变的过程。
9. 什么是时温等效原理？有什么科学意义？

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

79

$$\text{不同温度下时间的关系 } \frac{t_1}{\tau_1} = \frac{t_2}{\tau_2} \Rightarrow \frac{t_1}{t_0} = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{\eta_1}{\eta_0}$$

下标0、1、2代表参考温度 T_0 、 T_1 、 T_2 。引入平移因子 α_T ，将在某一温度下的力学数据，变成另一温度下的力学数据。

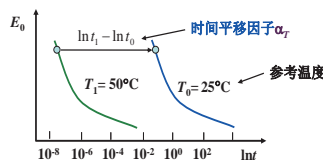
$$\ln \alpha_T = \ln t_1 - \ln t_0 = \ln \frac{t_1}{t_0} = \ln \frac{\tau_1}{\tau_0} = \ln \frac{\eta_1}{\eta_0}$$

$$\alpha_T = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{\eta_1}{\eta_0}$$

交变作用下频率的平移量称作频率平移因子

$$\lg \alpha_T = \lg \frac{\omega_0}{\omega} = \lg \omega_0 - \lg \omega$$

温度高，对应时间短、频率高



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

74

2. 平移/转化因子 α_T 与WLF方程

移动因子与温度和参考温度有关，由WLF方程确定。

以 T_g 为参考温度：

$$\log \alpha_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

$$T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$$

若取 $T_s = T_g + 50\text{K}$ 为参考温度，则：

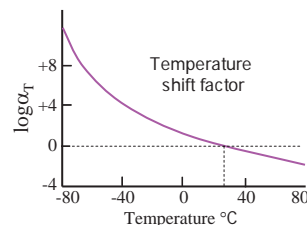
$$\log \alpha_T = \frac{-8.86(T - T_s)}{101.6 + (T - T_s)}$$

2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

75

课堂讨论



2017/5/7

高分子课程教学 授课：陈涛

77

2017/5/7

78