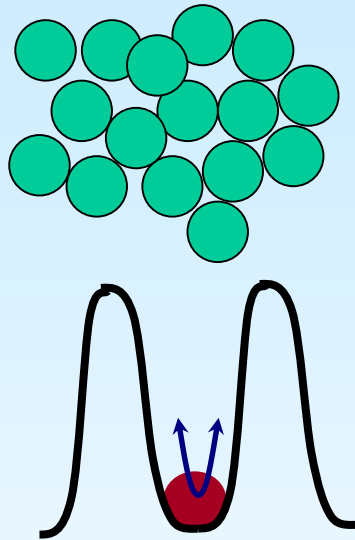


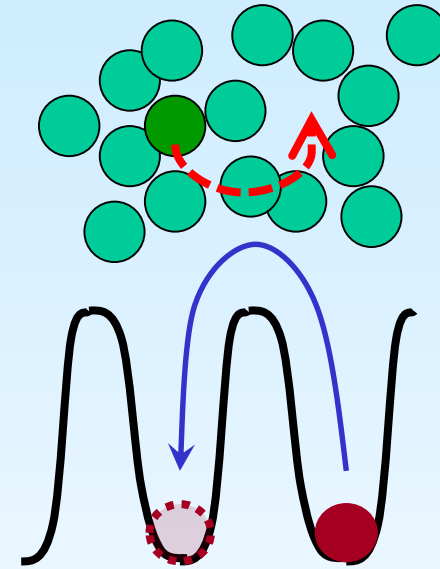
Низкомолекулярные аморфные материалы: структурные различия между жидкостью и твёрдым телом

Твёрдое (стеклообразное)



молекулярная подвижность «заморожена»: молекулы совершают только колебательные движения около положения равновесия

Жидкое (вязкотекучее)



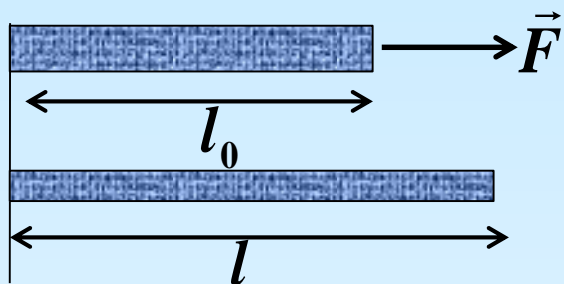
молекулярная подвижность «разморожена»: молекулы способны к поступательному перемещению относительно других молекул

$kT < E_a$ колебательные движения молекул $kT > E_a$ поступательные движения молекул

kT – тепловая энергия молекул; E_a – энергия активации поступательного перемещения молекулы относительно других молекул;

Температура стеклования ($T_{ст}$) – это температура, при которой происходит размораживание молекулярной подвижности и переход от стеклообразного в вязкотекучее состояние. При $T_{ст}$: $kT = E_a$

Низкомолекулярные аморфные материалы: деформационные различия между жидкостью и твёрдым телом



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

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

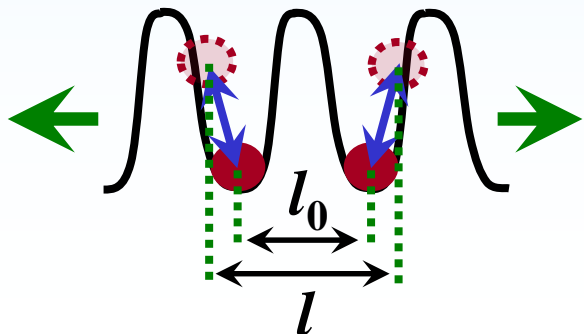
l_0 – начальная длина образца; l – длина деформированного образца; ε - деформация; F – приложенная сила; S_0 – площадь поперечного сечения недеформированного образца; σ - напряжение;

Идеальное твердое тело (упругие обратимые деформации)

$$\sigma = E\varepsilon$$

Закон Гука: Напряжение пропорционально деформации

E – модуль Юнга. Показывает силу межмолекулярного взаимодействия

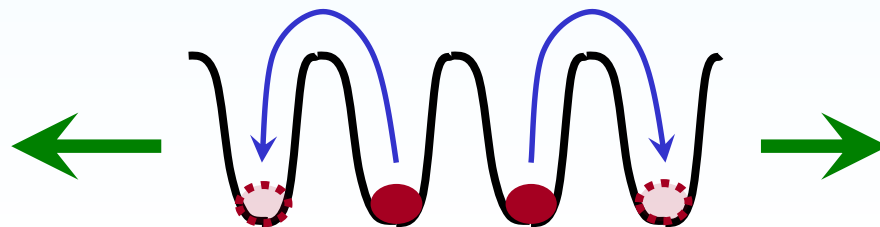


Идеальная жидкость (деформация течения)

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

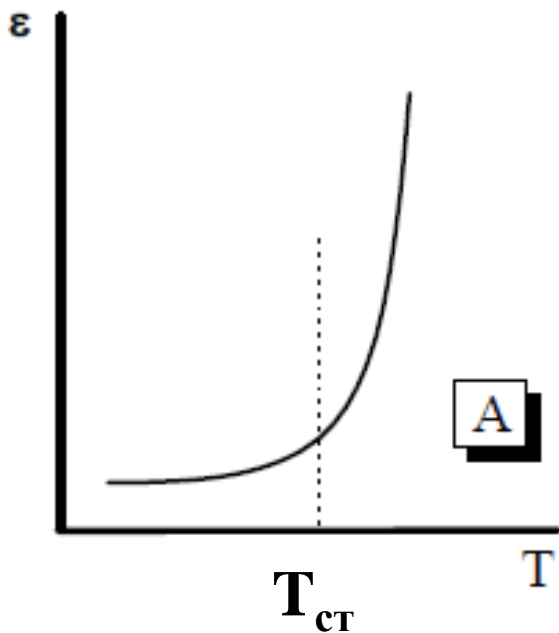
Закон Ньютона: Напряжение пропорционально скорости развития деформации

η – вязкость. Показывает силу трения между молекулами



Термомеханический анализ

Низкомолекулярное
аморфное вещество



Термомеханические кривые

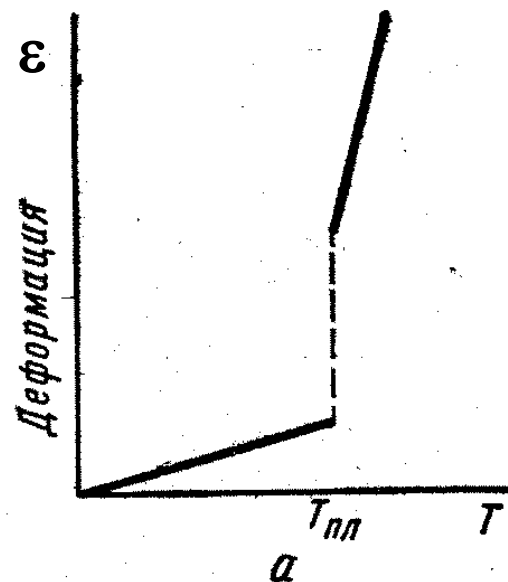
$$\varepsilon = \varepsilon(T),$$

при постоянных :

- начальной геометрии образца ($l_0 = \text{const}$, $S_0 = \text{const}$)
- напряжении ($\sigma = \text{const}$)
- и времени воздействия напряжения ($t = \text{const}$)

Низкомолекулярное
кристаллическое

вещество



Структурные особенности макромолекул.

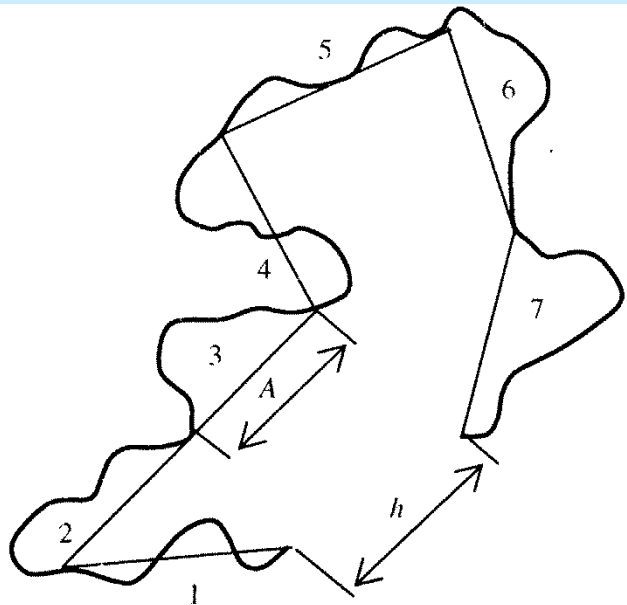


Рис. 2.13. Независимые сегменты цепи.

Из-за гибкости полимерная цепь разделяется на **СЕГМЕНТЫ** – отрезки цепи, которые могут двигаться независимо друг от друга. Поэтому можно выделить две структурные единицы в макромолекуле – сегмент и саму макромолекулу. Понятно, что энергия активации перемещения сегмента меньше энергии активации перемещения макромолекулы в целом

$$E_a(\text{сегмент}) < E_a(\text{клубок})$$

$$kT < E_a(\text{сегмент})$$

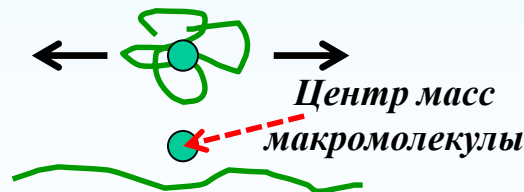


Стеклообразное состояние

E – велико, ε - мало

Пластмассы или стекла

$$E_a(\text{сегмент}) < kT < E_a(\text{клубок})$$

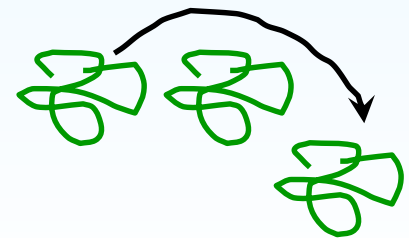


Высокоэластичное состояние

E – мало, ε - велико

Эластомеры (каучуки)

$$E_a(\text{клубок}) < kT$$



Вязкотекучее состояние

Сравнительный анализ поведения низкомолекулярных тел и полимеров с молекулярно-кинетических позиций

Низкомолекулярные соединения

**твердое
стеклообразное**

*молекулярная
подвижность
«заморожена»*

жидкое

вязкотекучее

*молекулярная
подвижность
«разморожена»*

$$T_{ст} = T_{тек}$$

температура

Полимеры

**твердое
стеклообразное**

*подвижность и
сегментов, и
макромолекулярных
клубков
«заморожена»*

$$T_{ст}$$

**твердое
высокоэластическое**

*подвижность
сегментов
«разморожена», а
подвижность
макромолекулярных
клубков «заморожена»*

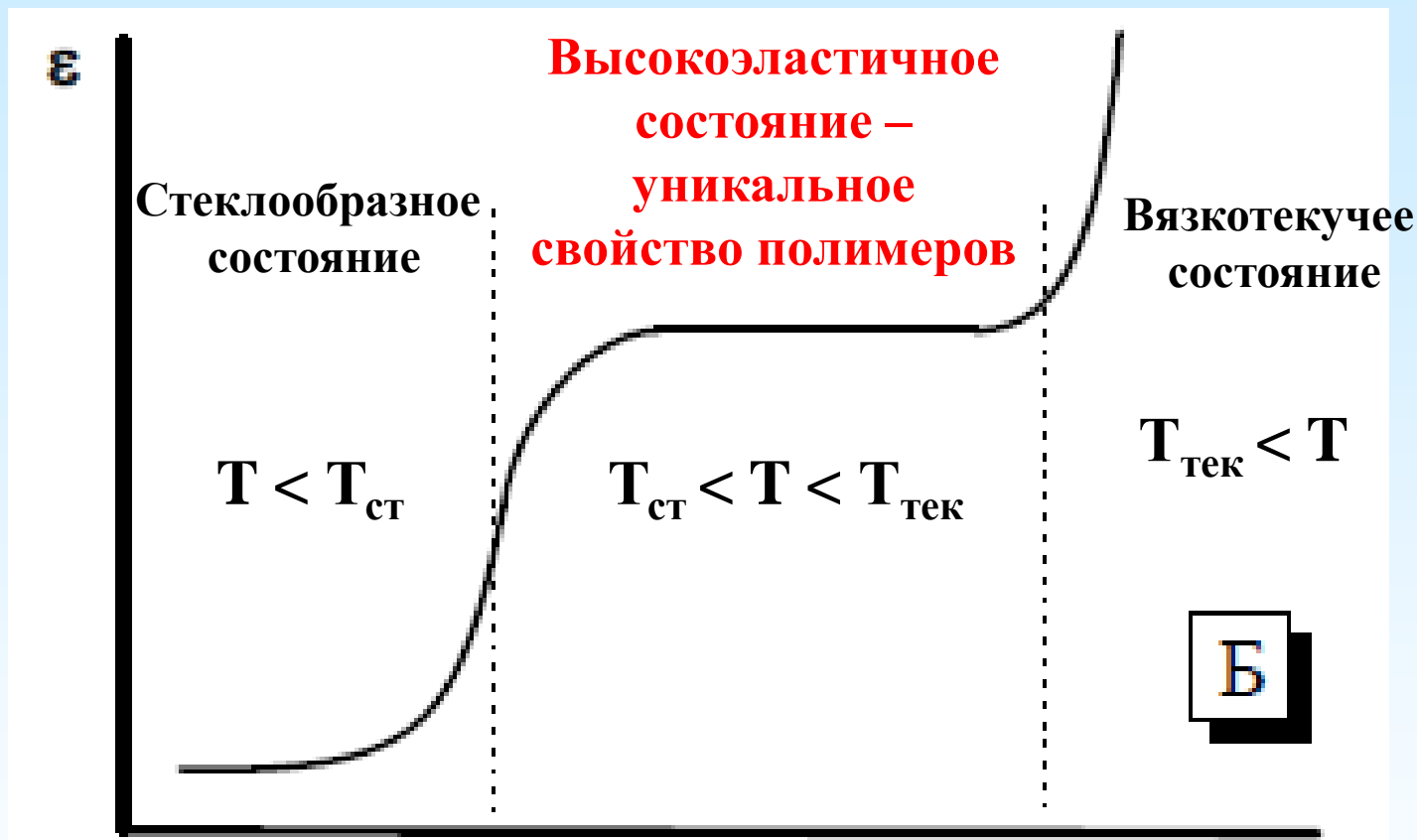
$$T_{тек}$$

**жидкое
вязкотекучее**

*подвижность и
сегментов, и
макромолекулярных
клубков
«разморожена»*

температура

Термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров



Небольшие по величине упругие обратимые деформации, E - велико

$T_{ст}$

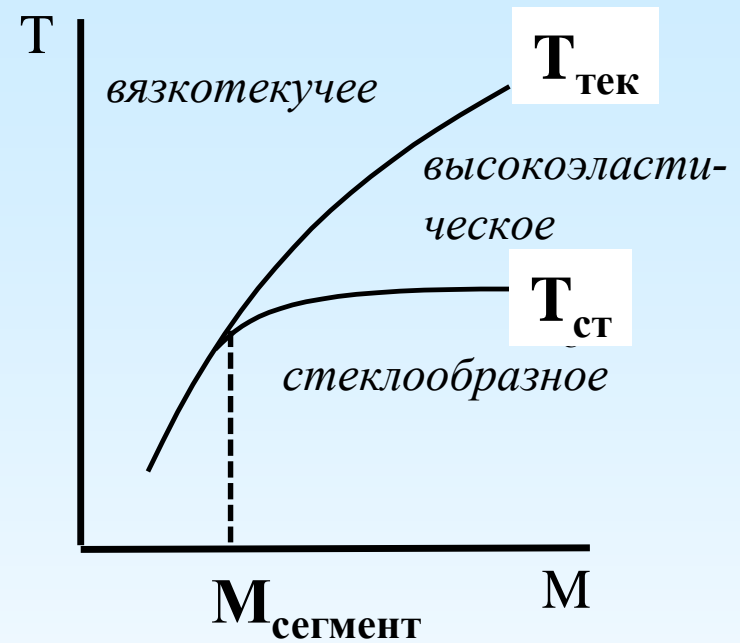
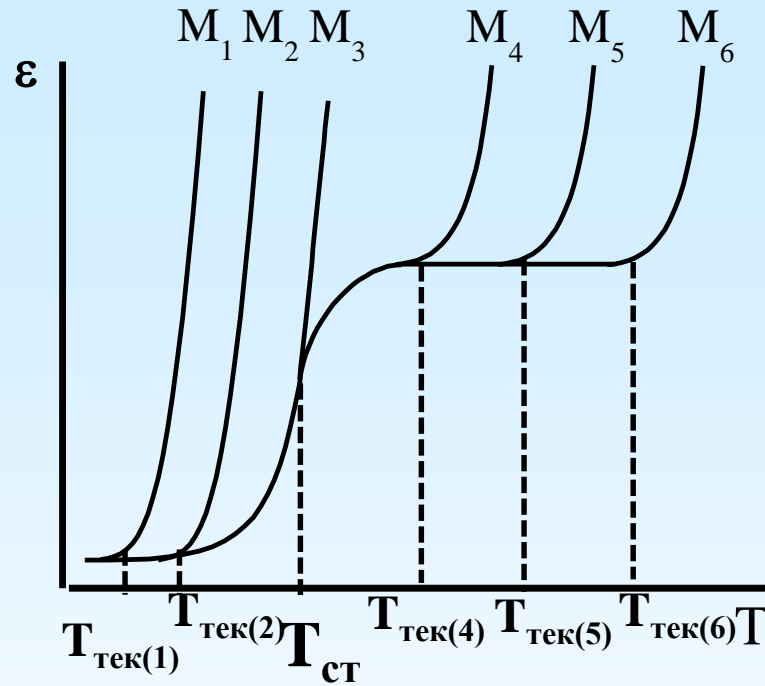
Большие по величине упругие обратимые деформации, E - мало

$T_{тек}$

Необратимые деформации (течение)

$T_{ст.}$ – температура стеклования; $T_{тек}$ - температура текучести

Влияние молекулярной массы полимера на характер термомеханических кривых.



$M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$ молекулярная масса полимера одной и той же химической структуры

$$T_{ст(1)} < T_{ст(2)} < T_{ст(3)} = T_{ст(4)} = T_{ст(5)} = T_{ст(6)}$$

$$T_{тек(1)} < T_{тек(2)} < T_{тек(3)} < T_{тек(4)} < T_{тек(5)} < T_{тек(6)}$$

Определение кинетического (механического) сегмента и его физический смысл.

M_3 – критическая масса, начиная с которой появляется плато высокоэластичности, а температура стеклования перестает меняться с ростом молекулярной массы. Длина отрезка цепи, соответствующая M_3 , получила название кинетического (механического) сегмента.

• Кинетический сегмент – минимальный отрезок цепи, способный к поступательным перемещениям.

• Кинетический сегмент – минимальный отрезок цепи, начиная с которого на термомеханических кривых появляется плато высокоэластичности, а температура стеклования перестаёт зависеть от длины цепи;

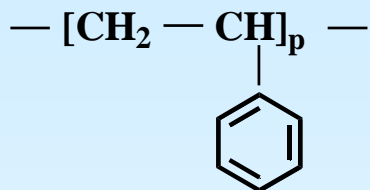
• Кинетический сегмент учитывает гибкость макромолекулы при наличии межмолекулярного взаимодействия с соседними макромолекулами

$$M_{(\text{кинетический сегмент})} > M_{(\text{сегмент Куна})}$$

Практическое значение температуры стеклования

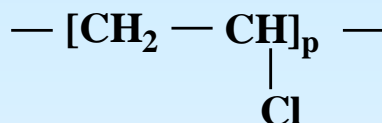
$T_{ст}$ – важнейшая характеристика любого полимера, определяющая области его практического применения как материала

Типичные пластики ($T_{ст} \gg T_{комнатная}$)



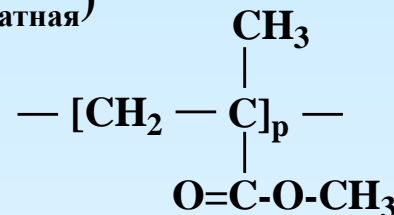
Полистирол

$$T_{ст} = +100^\circ\text{C}$$



Поливинилхлорид

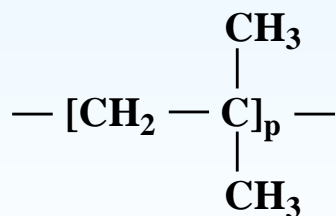
$$T_{ст} = +85^\circ\text{C}$$



Полиметилметакрилат

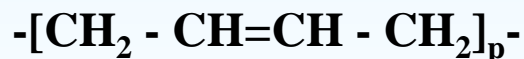
$$T_{ст} = +110^\circ\text{C}$$

Типичные каучуки (эластомеры) ($T_{ст} \ll T_{комнатная}$)



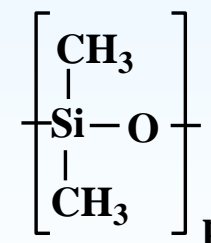
Полиизобутилен

$$T_{ст} = -73^\circ\text{C}$$



Цис-полибутадиен

$$T_{ст} = -106^\circ\text{C}$$



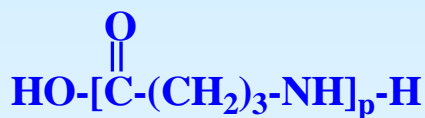
Полидиметилсилоксан

$$T_{ст} = -130^\circ\text{C}$$

Влияние химической структуры полимеров на температуру стеклования.

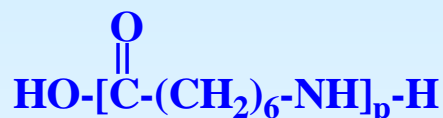
$T_{ст}$ уменьшается при:

- Увеличение гибкости цепи (уменьшении длины сегмента Куна);
- Уменьшении полярности (поляризуемости цепи);
- Увеличении свободного объёма (разрыхлении) материала;



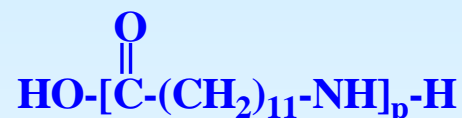
Полиамид-3

$$T_{ст} = +110 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полиамид-6

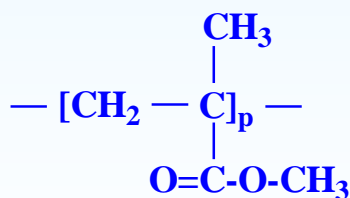
$$T_{ст} = +70 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полиамид-11

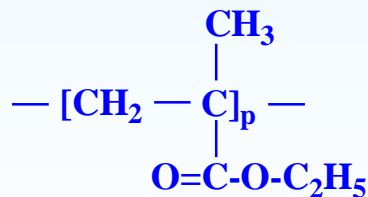
$$T_{ст} = +42 \text{ }^\circ\text{C}$$

Уменьшение доли полярных CO-NH - групп в цепи



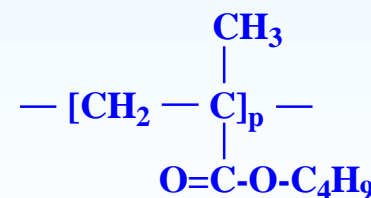
Полиметилметакрилат

$$T_{ст} = +110 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полиэтилметакрилат

$$T_{ст} = +65 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полибутилметакрилат

$$T_{ст} = +25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Увеличение объёма боковых заместителей («рыхлости») цепи



Пластификация полимеров.

Пластификация полимеров – это смешение полимера с низкомолекулярной жидкостью с целью понижения температуры стеклования полимера.

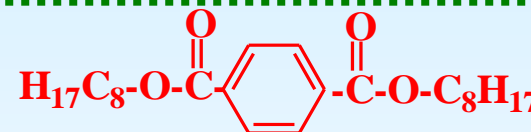
(При этом также понижается и $T_{тек}$)

Требование к пластификатору:

- Хорошая смешиваемость с полимером (хорошее сродство к полимеру);
- Низкая летучесть;
- Малый коэффициент диффузии в полимере



$$\Delta T = T_{ст} - T_{ст(пластификатор)}$$



Полярные полимеры (например, поливиниловый спирт – пластификатор – вода)

Механизм действия пластификатора – экранирование полярных взаимодействий в полимере

Правило мольных долей

$$\Delta T_{ст} = k' x$$

x – мольная доля пластификатора ;
 k' – константа

$$X = \frac{N_n}{N_n + N_{пл.зв.}}$$

N_n – число молей пластификатора; $N_{пл.зв.}$ – число молей звеньев полимера

Неполярные полимеры (например, полистирол – пластификатор – диоктилфталат)

Механизм действия пластификатора – увеличение свободного объёма в полимере

Правило объёмных долей

$$\Delta T_{ст} = k'' \varphi$$

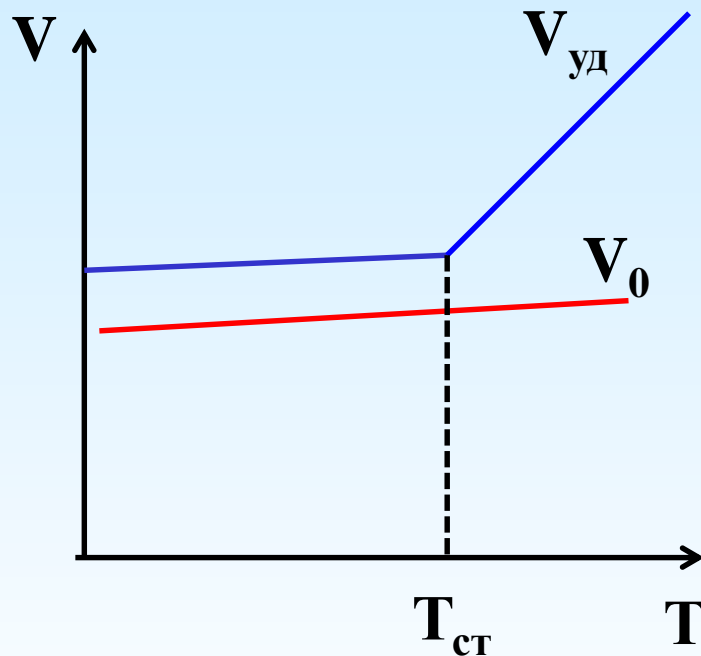
φ – объёмная доля пластификатора ;
 k'' – константа

$$\varphi = \frac{V_n}{V_n + V_{полимер}}$$

V_n – объём пластификатора;
 $V_{полимер}$ – объём полимера

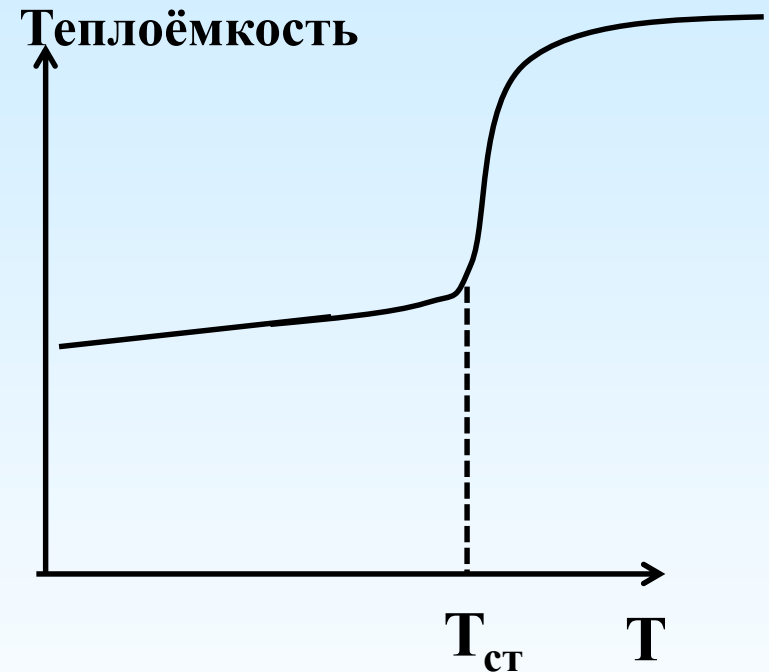
Экспериментальные методы определения температуры стеклования

1. Термомеханический метод;
2. Измерение некоторых физических свойств (удельный объём, плотность, теплоёмкость и др. как функции температуры)



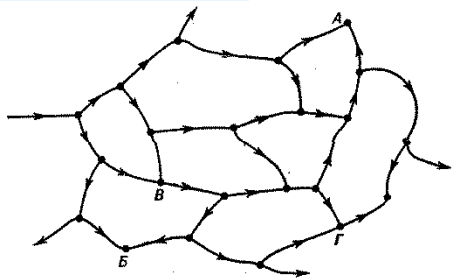
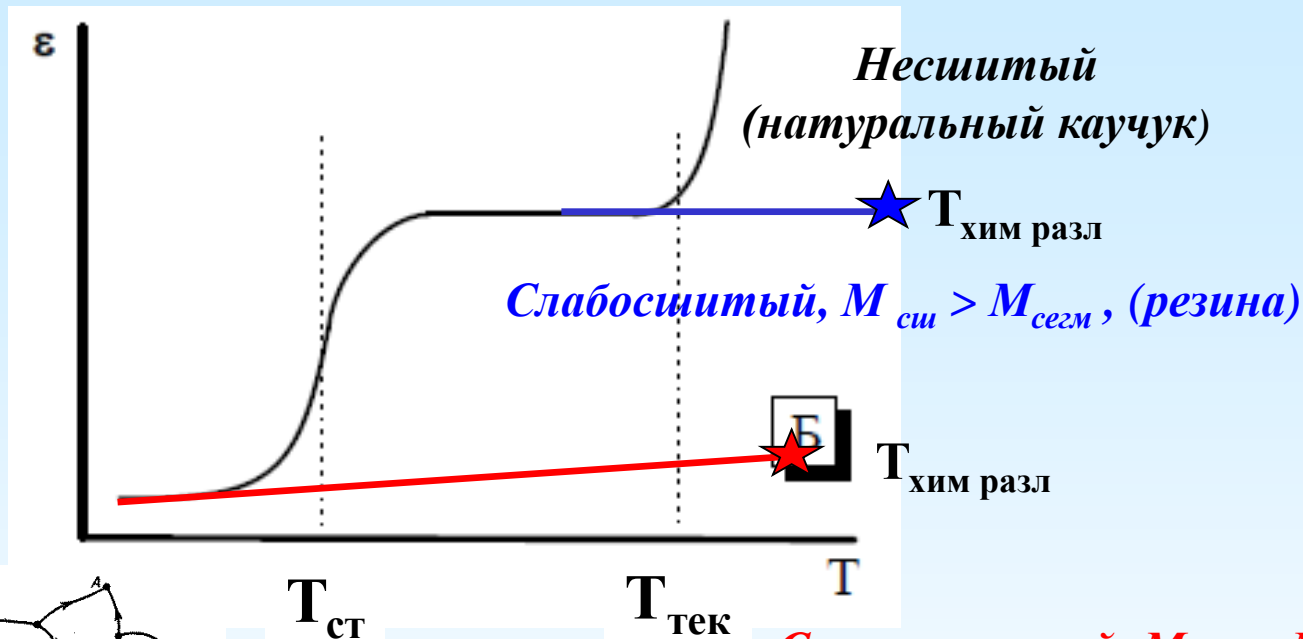
$$V_{уд} = \frac{V_{полимер}}{M_{полимер}} = \frac{1}{\rho}$$

$V_{уд}$ — удельный объём полимера; ρ — плотность полимера; V_0 — суммарный объём всех макромолекул; $V_{уд} - V_0$ — свободный объём



В жидком состоянии теплоёмкость выше, чем в твёрдом; \Rightarrow при переходе через температуру стеклования теплоёмкость претерпевает скачок.

Влияние сшивания (вулканизации) на форму термомеханических кривых аморфных полимеров

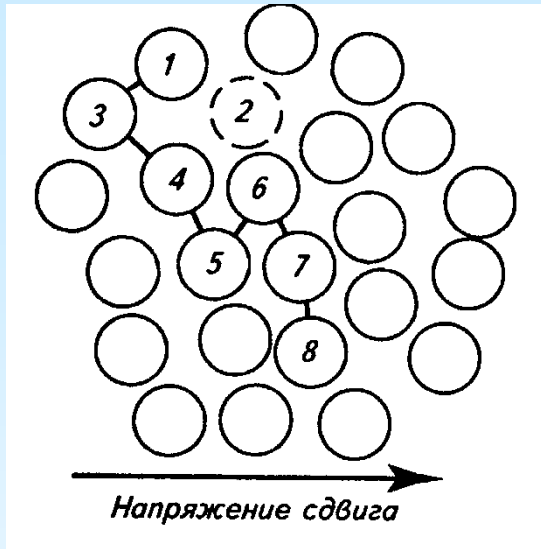


$T_{хим\ разл}$ — температура термического разложения полимера;
 $M_{сш}$ — масса отрезка цепи между сшивками;
 $M_{сегм}$ — молекулярная масса кинетического сегмента

Редкая сшивка

- Не влияет на $T_{ст}$;
- Предотвращает течение при $T > T_{тек}$. (т.е. делает полимер нетекучим);
- Предотвращает ползучесть (медленное течение) в области плато высокоэластичности при $T_{ст} < T < T_{тек}$

Вязкотекучее состояние полимеров



- **Механизм течения – сегментальный:** за счет направленного поступательного движения отдельных сегментов в том же направлении смещается и центр масс макромолекул \Rightarrow возникает поступательное движение клубков.
- **Вязкость η - важная характеристика полимеров в вязкотекучем состоянии**

$$\eta = A e^{E_A / RT}$$

E_A – энергия активации вязкого течения (совпадает с энергией активации поступательного движения кинетических сегментов); не зависит от молекулярной массы полимера, зависит только от химической структуры мономерных звеньев.

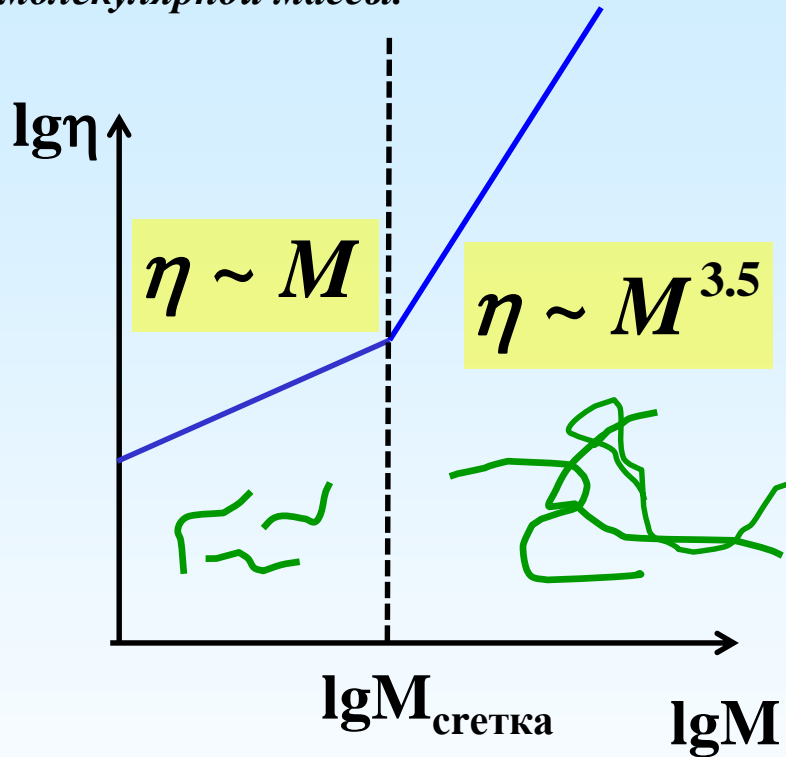
E_A для некоторых полимеров, кДж/моль

Полиэтилен	46—53
Полистирол	92—96
Поливинилхлорид	146
Ацетат целлюлозы	292

Вязкотекучее состояние полимеров: зависимость вязкости от молекулярной массы полимеры

$$\eta = Ae^{E_A/RT}$$

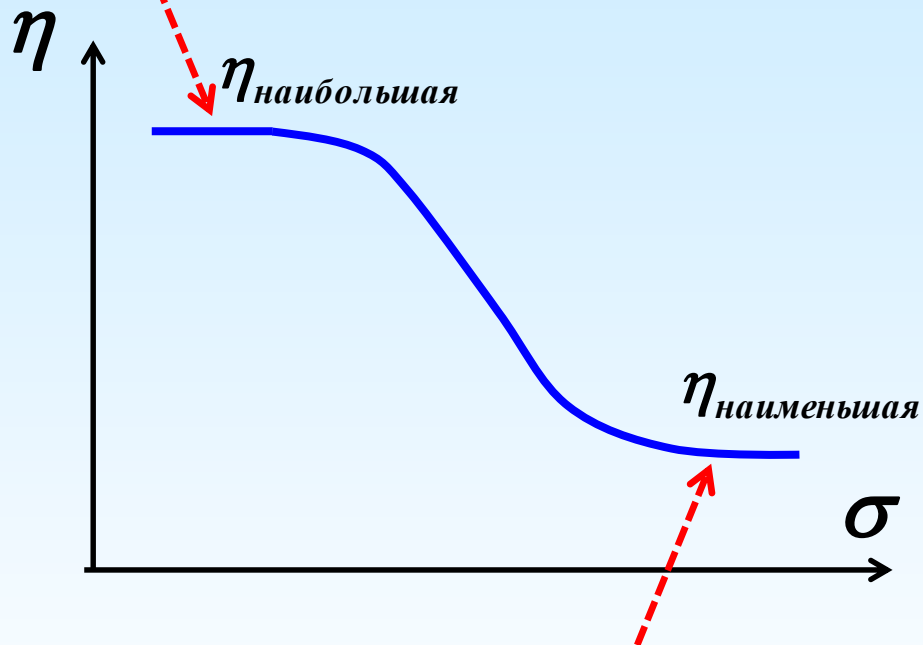
A – предэкспоненциальный множитель. Зависит от молекулярной массы.



M_c – молекулярная масса образования сетки зацеплений; соответствует степени полимеризации $\sim 100 - 300$ звеньев, т.е. области перехода от олигомеров к полимерам

Эффект аномалии вязкости

Структура флуктуационной сетки зацеплений успевает восстанавливаться



Структура флуктуационной сетки полностью разрушена напряжением

Кривые напряжение – деформация при постоянной температуре -
 $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ при $T = \text{const}$ - основа анализа механических свойств твердых материалов.

Для низкомолекулярных упругих твердых тел:

$$\sigma = E\varepsilon$$



Точка разрыва (разрушения) образца

$\varepsilon_{\text{пр}}$ и $\sigma_{\text{пр}}$ - предел прочности - предельно достижимые деформация и напряжение в образце без его разрушения.

E – тангенс угла наклона зависимости $\sigma(\varepsilon)$.

$$\sigma d\varepsilon = \frac{f}{S} \frac{dl}{l} = \frac{dA}{V} \Rightarrow \int_0^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon = \frac{A}{V}$$

f - сила упругости; l – длина образца; V – объём образца, A – работа, затраченная на деформацию образца

Площадь под кривой $\sigma(\varepsilon)$ - ε есть работа (энергия) затраченная на деформацию материала, отнесенная к единице объёма.

Высокоэластичное состояние полимеров – энтропийная и энергетическая природа модуля упругости каучуков

Первый закон термодинамики

$$dU = dA + \delta Q$$

dU – изменение внутренней энергии системы; dA – работа, совершенная над системой, δQ – теплота, подведенная к системе

$$\delta Q = TdS \quad dA = fdl - pdV \approx fdl$$

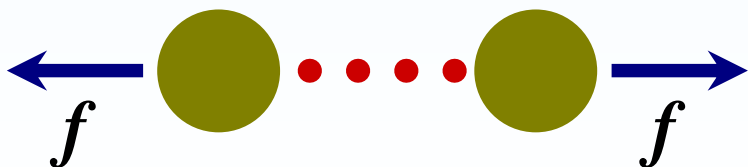
Изменением объёма при деформации можно пренебречь.

$$fdl = dU - TdS \Rightarrow f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = f_U + f_S$$

В общем случае упругая сила имеет энергетическую (f_U) и энтропийную (f_S) составляющие, связанные с изменением внутренней энергии и энтропии материала при деформации

Для низкомолекулярных упругих твердых тел – упругость целиком энергетическая:

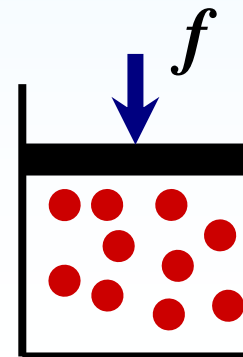
$$f = f_U \quad f_S = 0$$



Наоборот, для газов упругость (давление) газа имеет целиком энтропийную природу:

$$f = f_S$$

$$f_U = 0$$



Высокоэластичное состояние полимеров – энтропийная и энергетическая природа упругости каучуков

Металлы – $E \sim 10^5$ МПа;
Кварц – $E \sim 10^5$ МПа;
Пластмассы – $E \sim 10^3$ МПа;
Каучуки – $E \sim 0.2 - 10$ МПа;
Газы – $E \sim 0.1$ МПа;

В упругости каучуков присутствуют обе составляющие, причем основной вклад в упругость вносит энтропийная составляющая f_s .

Природа энтропийной составляющей каучуков

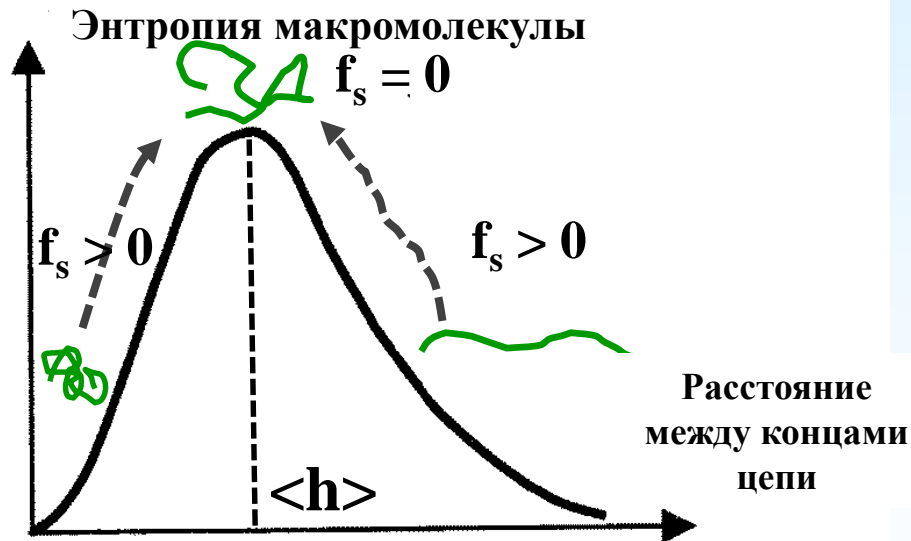


Рис. 2.14. Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами.

• Любая деформация макромолекулярного клубка сопровождается снижением его энтропии.

• При снятии нагрузки клубок принимает исходный размер, задаваемый максимумом энтропии.

• Деформация макромолекулярного клубка **ОБРАТИМА**

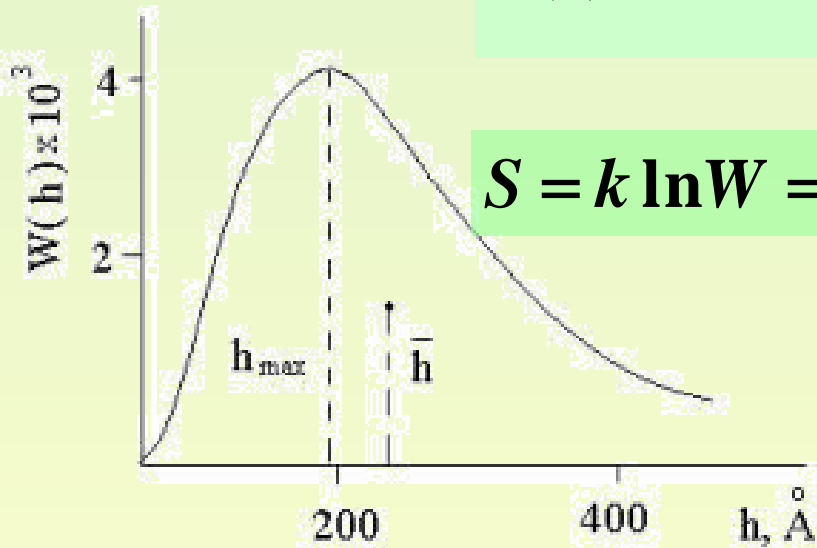
$$E = \frac{3kT}{\sqrt{M}}$$

Модуль упругости
изолированного клубка

Природа энтропийной составляющей упругости каучуков

$$W(h)dV = 4\pi h^2 \left[\frac{3}{2\pi NA^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} dh \sim \text{const}_1 h^2 e^{-bh^2} dh$$

$$S = k \ln W = \text{const}_2 + k 2 \ln h - kbh^2 \sim \text{const} - kbh^2$$



$$f_s - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = 2kTbh = 2kT \frac{3}{2NA^2} h = \frac{3kT}{\langle h^2 \rangle^{1/2}} \frac{h}{\langle h^2 \rangle^{1/2}}$$

$$E = \frac{3kT}{\sqrt{M}}$$

Природа энергетической составляющей упругости каучуков

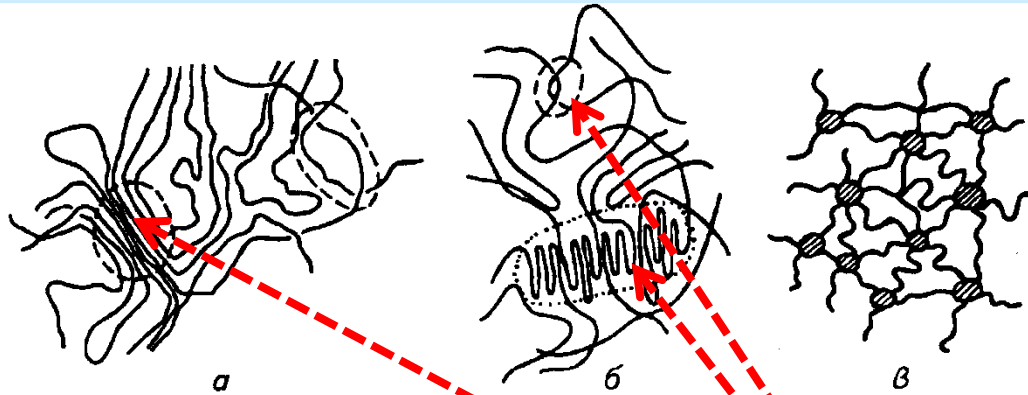
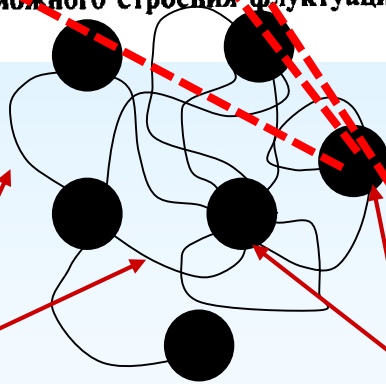


Рис. 5.5. Схематическое изображение возможного строения флуктуационной сетки и ее узлов:



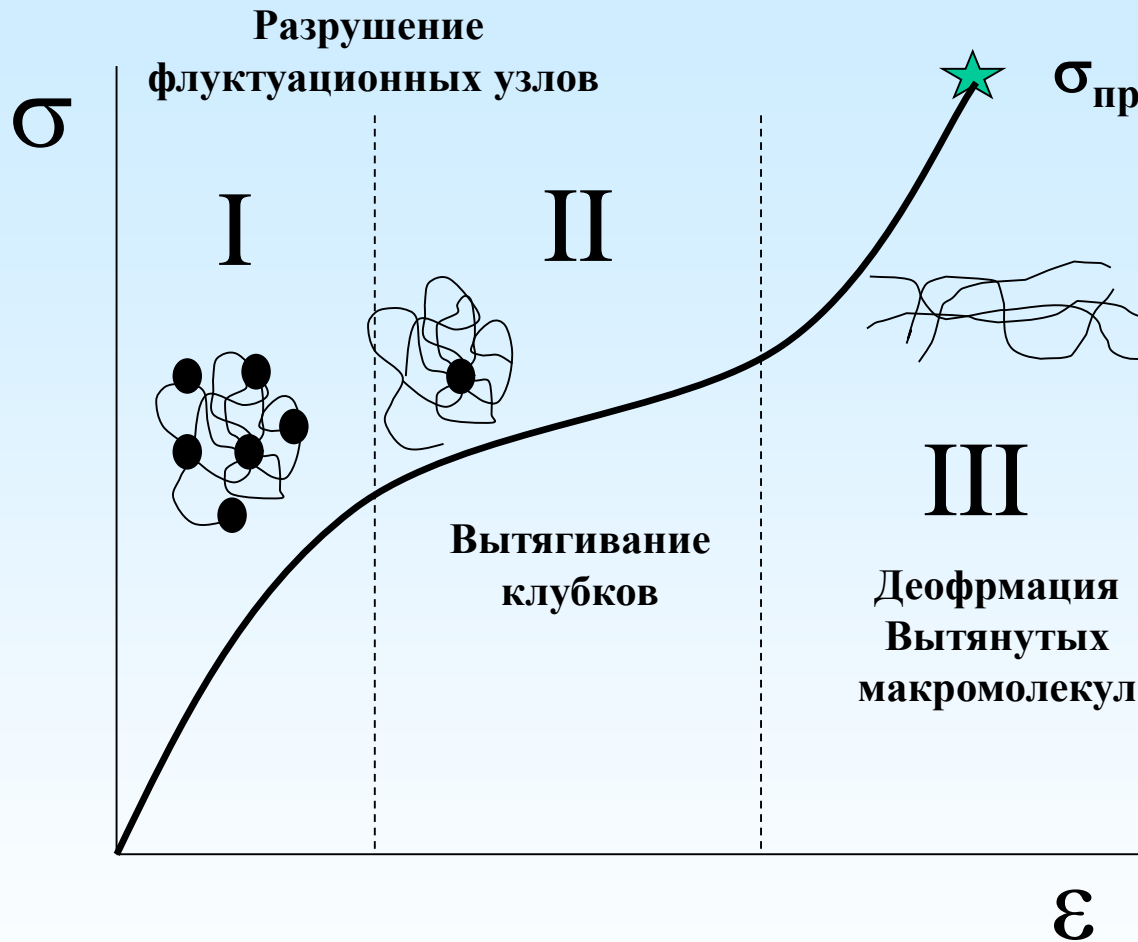
проходные цепи

узлы

Время оседлой жизни
«свободного» сегмента
проходной цепи $10^{-6} - 10^{-4}$ сек;
Время жизни
флуктуационного узла –
 $10 - 10^4$ сек;

Узлы флуктуационной сетки – непостоянные во времени небольшие квазикристаллические образования (из параллельно уложенных участков макромолекул) и зацеплений макромолекул - обуславливают существование энергетической составляющей модуля упругости каучуков f_u .

Динамометрия каучуков $\sigma = \sigma(\epsilon)$ при $T = \text{const}$

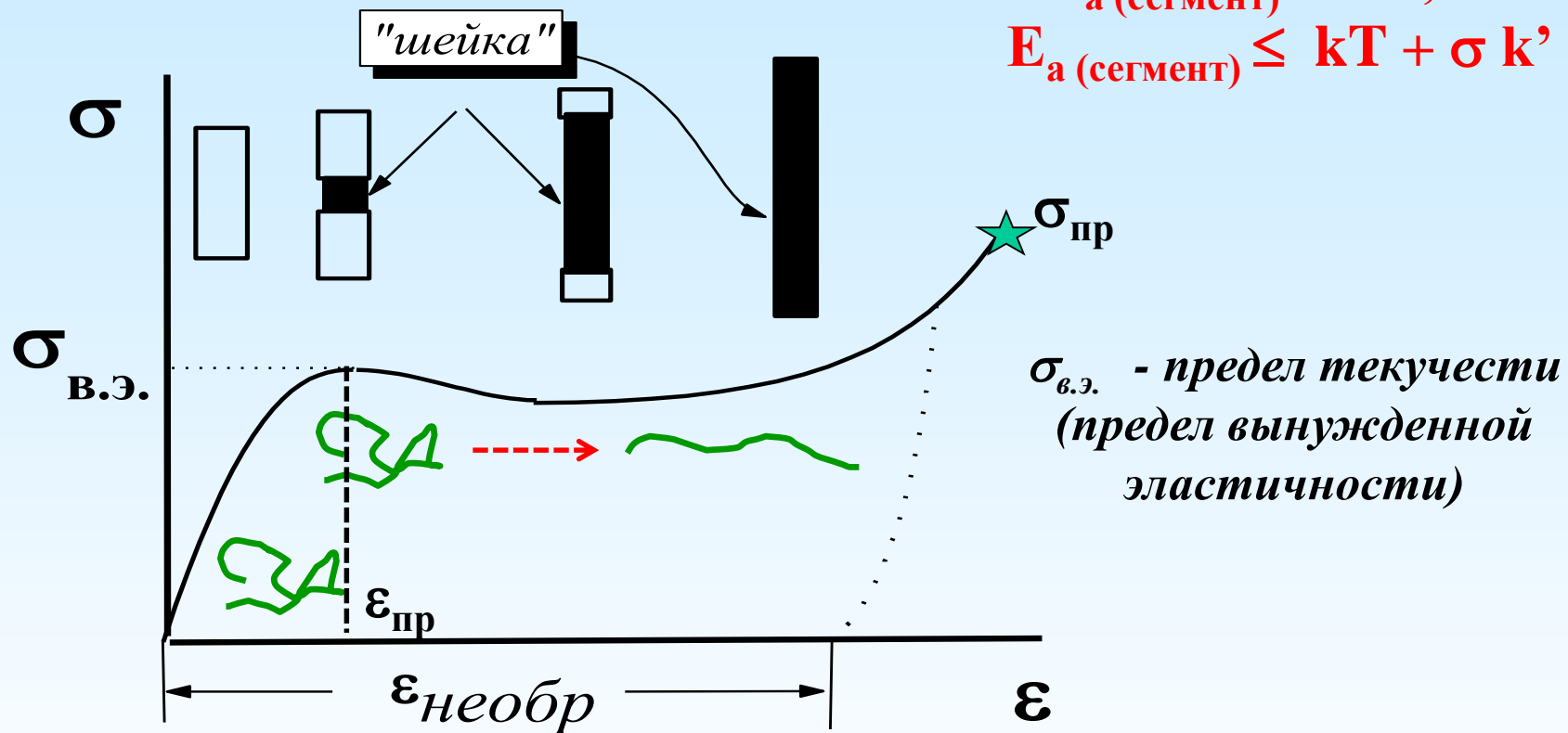


Отклонение от закона Гука (т.е. от прямолинейной зависимости σ от ϵ) свидетельствует об изменении структуры материалы в процессе деформации.

Стеклообразное состояние полимеров – вынужденная эластичность

$$E_{a(\text{сегмент})} \geq kT, \text{ но}$$

$$E_{a(\text{сегмент})} \leq kT + \sigma k'$$

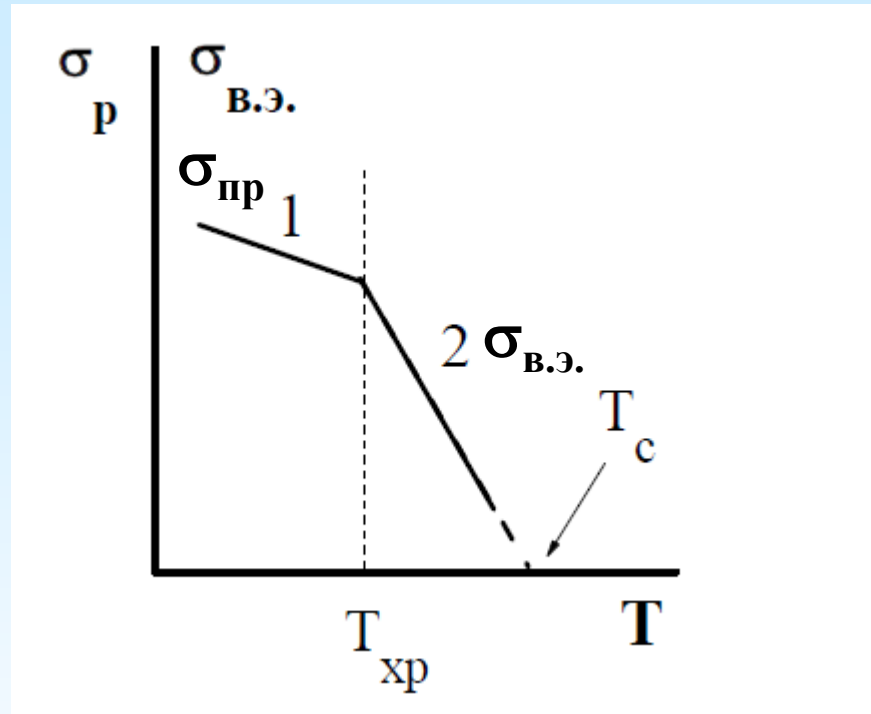
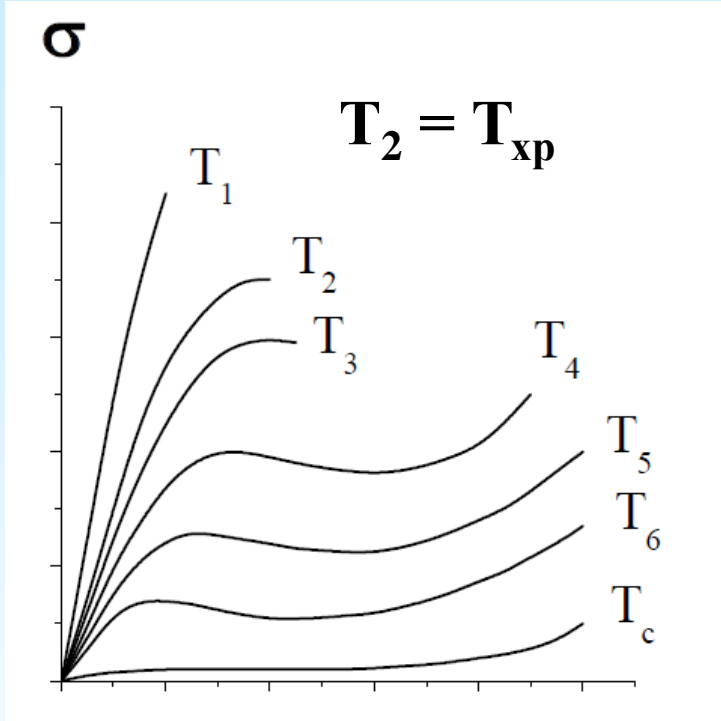


$\sigma_{в.э.}$ - предел текучести
(предел вынужденной эластичности)

$\epsilon \leq \epsilon_{пр}$ – деформация обратима;
 $\epsilon > \epsilon_{пр}$ – деформация необратима;

Влияние температуры на механические свойства полимерных стекол.

Температура хрупкости



$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6 < T_{ст}$$

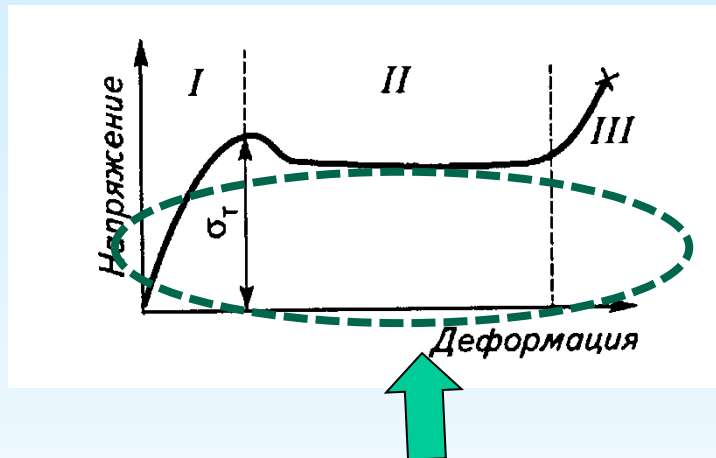
Температура хрупкости (T_{xp}) – температура, ниже которой не наблюдается явления вынужденной эластичности. Ниже температуры хрупкости полимер ведет себя как упругое хрупкое тело, т.е. зависимость σ от ϵ прямолинейна, а материал разрушается уже при небольших деформациях. На термомеханической кривой T_{xp} не проявляется.

При $T < T_{xp}$: $\sigma_{пр} < \sigma_{в.э.}$

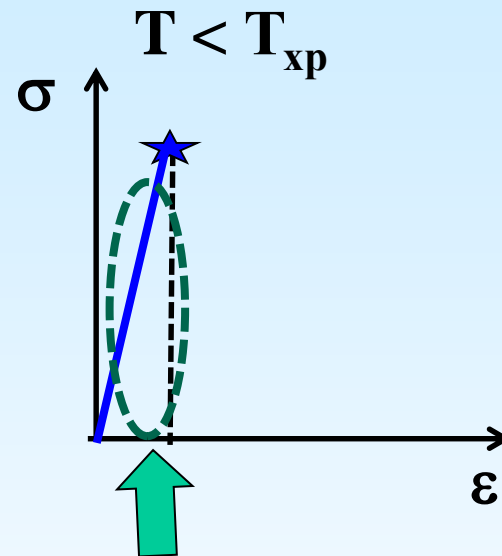
Стеклообразное состояние полимеров – явление ХРУПКОСТИ

Почему при $T < T_{xp}$ – разрушение полимера происходит ХРУПКО?

$$T_{xp} < T < T_{ст}$$



Большая площадь под кривой $\sigma - \varepsilon$. Вся подведенная энергия уходит на вынужденноэластичную деформацию - нет осколков.



Малая площадь под кривой $\sigma - \varepsilon$. Только часть подведенной энергии уходит на деформацию. Остальной избыток – на образование новой поверхности \Rightarrow много осколков.

Из-за явления вынужденной эластичности полимеры при $T_{xp} < T < T_{ст}$ называют пластическими массами (пластиками).

Релаксационные явления в полимерах - введение

Релаксация – процесс перехода из неравновесного состояния в равновесное

$$-\frac{dx}{dt} = kx \quad \Rightarrow \quad -\frac{dx}{x} = kdt \quad \Rightarrow \quad x = x_0 e^{-kt} \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1}{\tau}$$

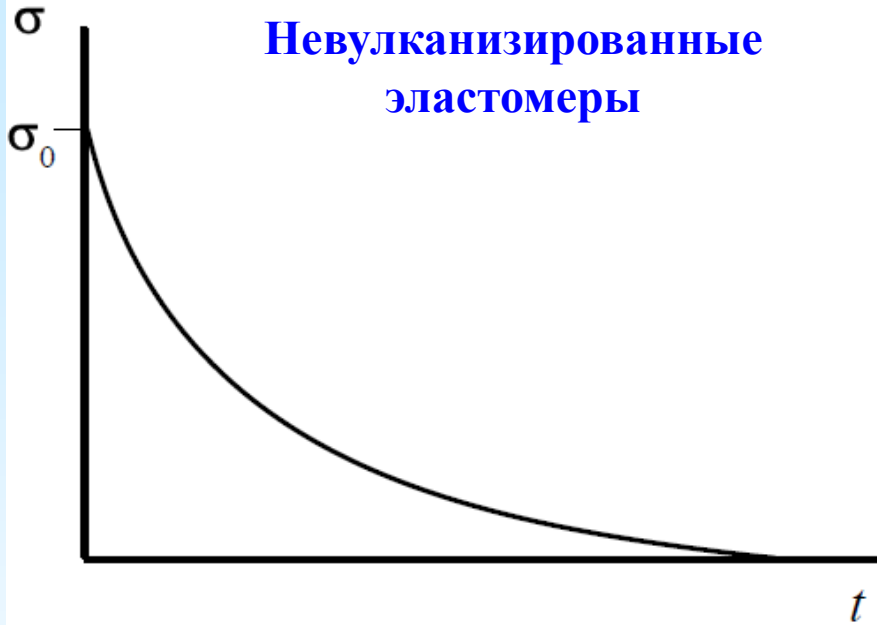
$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

x – степень отклонения параметра системы от равновесного; x_0 – начальное отклонение параметра системы от равновесного; t – время; τ - время релаксации.

Время релаксации – время, за которое степень отклонения какого-либо параметра системы от равновесного уменьшится в e раз.

Релаксационные явления в полимерах – релаксация напряжения в эластомерах

Невулканизированные эластомеры



Релаксация напряжения – образец мгновенно деформируют до заданной постоянной величины $\varepsilon = \text{const}$. $T = \text{const}$. Снимают временную зависимость $\sigma = \sigma(t)$.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

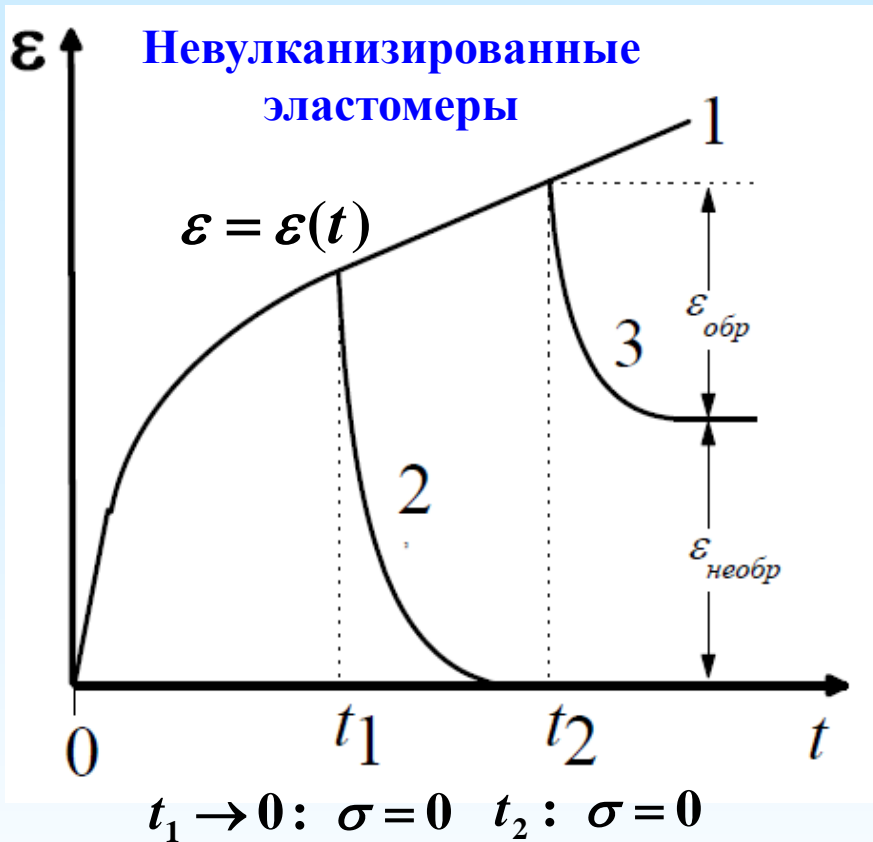
При $t \rightarrow 0$ – $\sigma \rightarrow \sigma_0$ – обратимая деформация – каучук – упругое (гуковское тело); (клубки развернуты, флуктуационные узлы напряжены);

При $t \rightarrow \infty$ $\sigma \rightarrow 0$ – необратимая деформация (течение) - каучук – вязкая жидкость; (клубки свёрнуты, флуктуационные узлы ненапряжены)

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{RT}}$$

Время релаксации уменьшается с ростом температуры

Релаксационные явления в полимерах – ползучесть эластомеров



Ползучесть – к образцу прикладывают постоянное напряжение $\sigma = \text{const}$. $T = \text{const}$. Снимают временную зависимость $\varepsilon = \varepsilon(t)$.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{обратимая}} + \varepsilon_{\text{необратимая}}$$

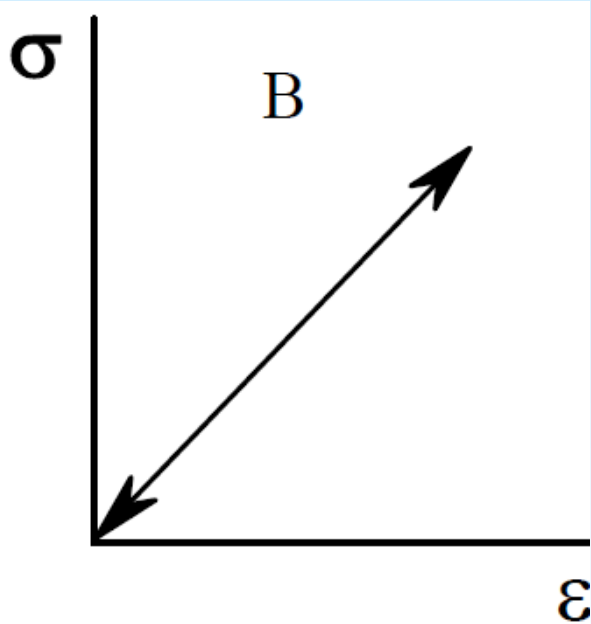
В момент времени t_1 и t_2 напряжение мгновенно сбрасывается до нуля. Получают кривые 2 и 3 релаксации деформации

Для предотвращения ползучести каучуки вулканизируют (сшивают).

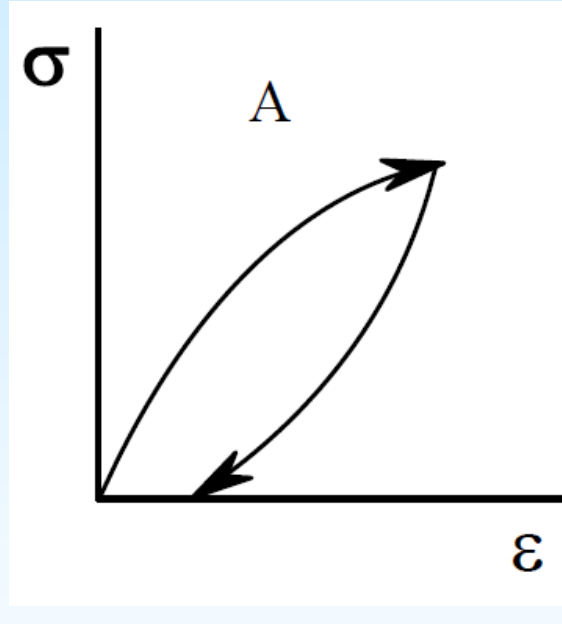
Вязкоупругость (упруговязкость) – способность тела одновременно проявлять как свойства жидкости (течение), так и твердого тела (гуковская деформация). Полимеры – вязкоупругие тела.

Гистерезисные явления в эластомерах.

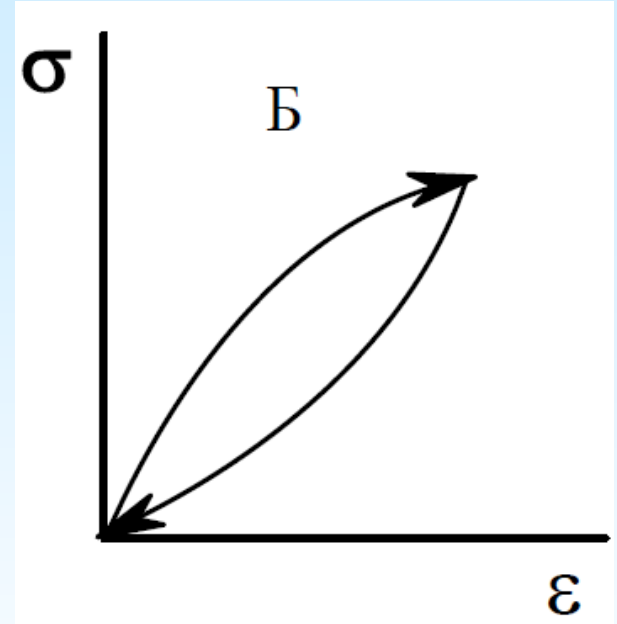
Диаграмма растяжение – сокращение $0 \rightarrow \sigma_{max} \rightarrow 0$ ($|d\sigma/dt| = const$). Цикл нагрузка – разгрузка с постоянной скоростью нагрузки (разгрузки).



Идеальное упругое тело



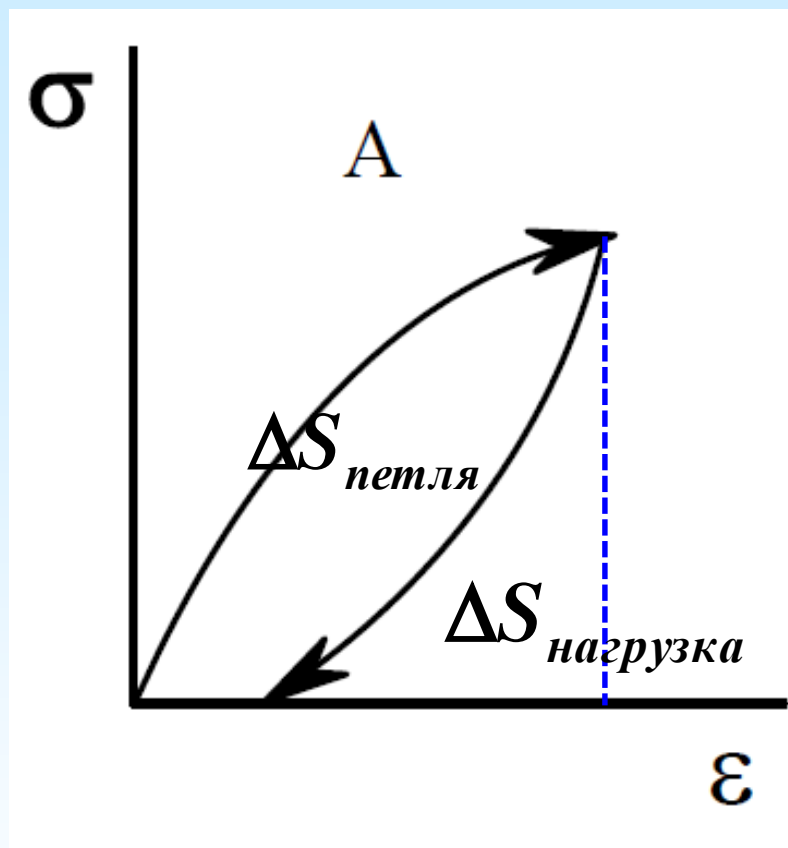
Несшитый эластомер



Вулканизированный (редко сшитый) эластомер

Гистерезис (от греческого *hysteresis* – отставание, опаздывание) – в данном случае неоднозначная зависимость величины деформации тела (физическая величина, характеризующая состояние тела) от напряжения (внешних условий). Петля гистерезиса – площадь между кривыми нагрузка - разгрузка. Наличие петли гистерезиса – свидетельство вязкоупругости деформируемого тела.

Гистерезисные явления в эластомерах. Коэффициент механических потерь



$$\chi = \frac{\Delta S_{\text{петля}}}{\Delta S_{\text{нагрузка}}} = \frac{A_{\text{потерянная}}}{A_{\text{затраченная}}}$$

χ - коэффициент механических потерь – показывает, какая часть затраченной на деформацию работы необратимо рассеивается на трение. Механические потери возникают в результате поступательного перемещения сегментов в вязкой среде. В абсолютно упругом теле $\chi \rightarrow 0$, в среде с низкой вязкостью $\chi \rightarrow 0$

$$\chi \rightarrow \max \text{ при } T \rightarrow T_{\text{стеклования}}$$

Вязкоупругость полимеров и многократные циклические нагрузки

Абсолютно упругое тело:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad \longrightarrow \quad \sigma = E \varepsilon = E \varepsilon_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \omega t$$

Идеальная вязкая жидкость:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad \longrightarrow \quad \sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \varepsilon_0 \omega \cos \omega t = \sigma_0 \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right)$$

Для идеально упругого твердого тела нет отставания по фазе между напряжением и деформацией. Для ньютоновской жидкости напряжение отстает от деформации на угол $\pi/2$.

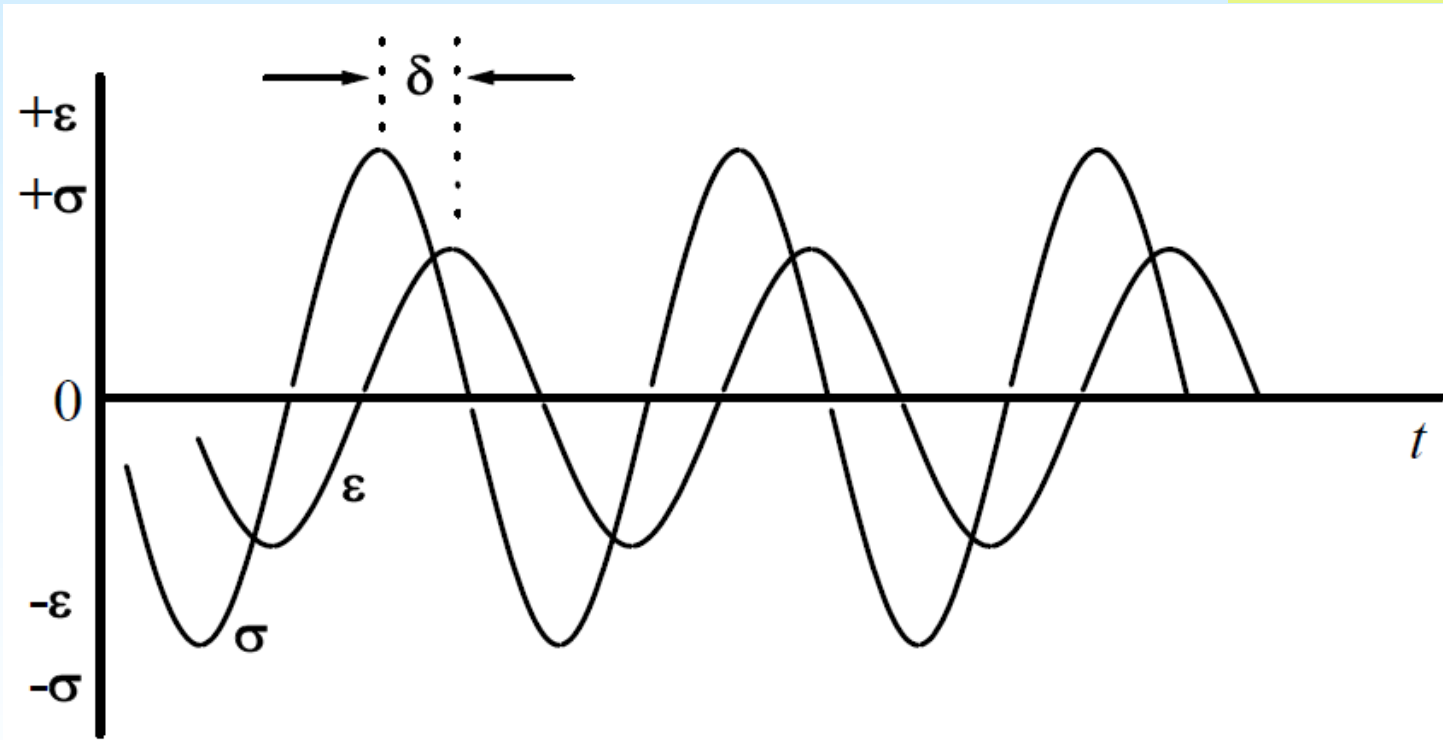
Вязкоупругость полимеров и многократные циклические нагрузки

Вязкоупругое тело:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \varphi)$$

$$0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$$



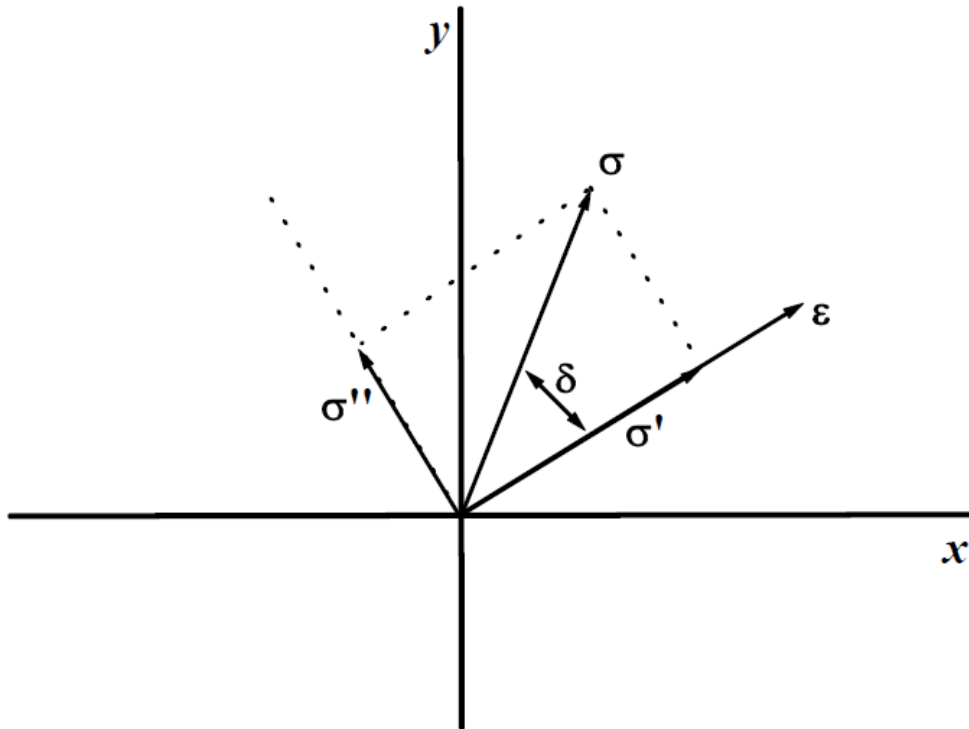
Вязкоупругость полимеров и многократные циклические нагрузки

Вязкоупругое тело:

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$$

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon} = \frac{\sigma'}{\varepsilon} + i \frac{\sigma''}{\varepsilon}$$

$$E^* = E' + iE''$$



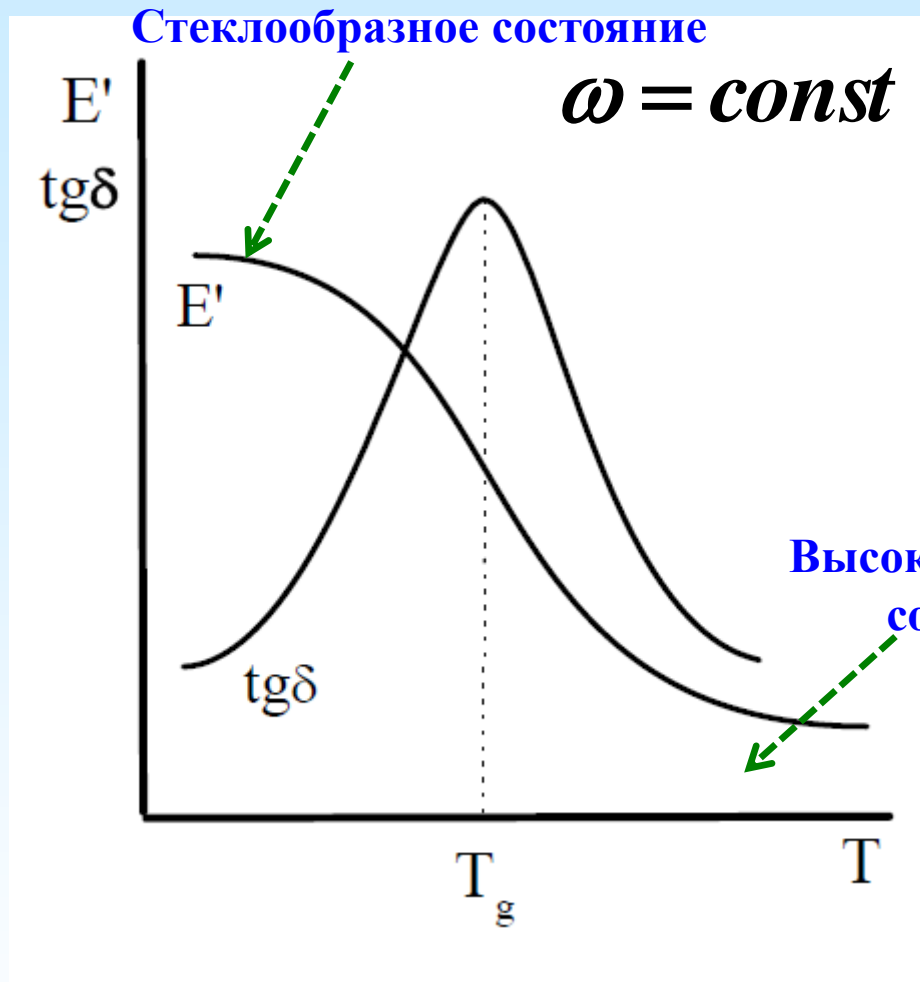
$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sigma'}{\sigma''} = \frac{E'}{E''}$$

σ - модуль вектора напряжения; σ' - составляющая вектора напряжения, колеблющаяся в фазе с деформацией, σ'' - составляющая напряжения, отстающая от деформации на угол φ .

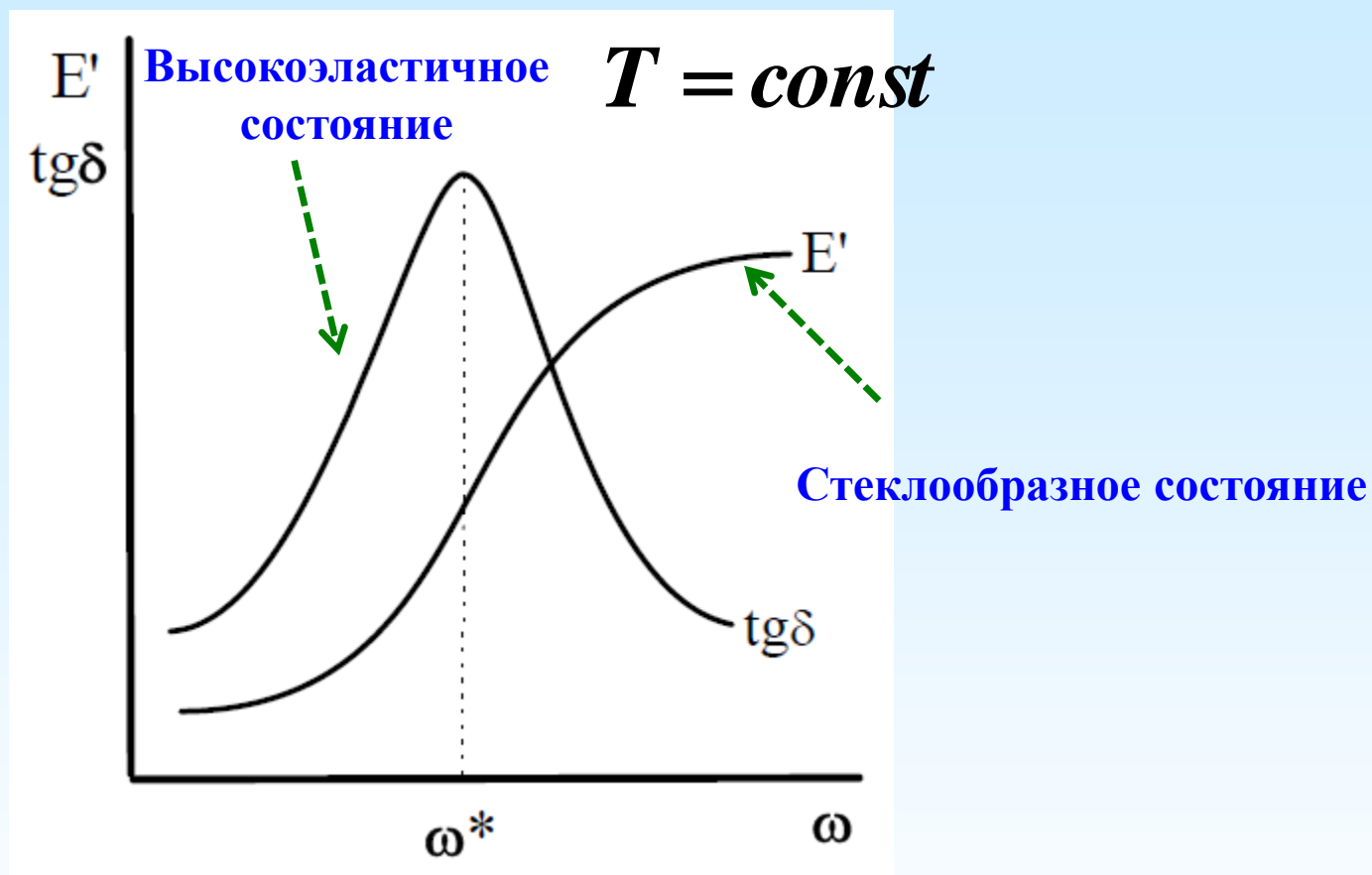
E^* - комплексный модуль; E' - модуль упругости или модуль накопления; E'' - модуль потерь; $\operatorname{tg} \varphi$ - тангенс угла механических потерь

Тангенс угла механических потерь и температура стеклования

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$$



Тангенс угла механических потерь и механическое стеклование полимера



Механическое стеклование – переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние при увеличении частоты воздействия силы (уменьшения времени воздействия).

Критерий (число) Деборы для вязкоупругости

$$D = \frac{\tau}{t}$$

t – время действия силы; τ – время поступательного перемещения кинетической единицы (молекулы или сегмента), совпадает со временем релаксации

$t \ll \tau \Rightarrow D \rightarrow \infty \Rightarrow$ упругое тело

$t \gg \tau \Rightarrow D \rightarrow 0 \Rightarrow$ идеальная жидкость

$t \sim \tau \Rightarrow D \rightarrow 1 \Rightarrow$ вязкоупругое тело

Течение ледников – $t \rightarrow \infty$



Прыжки с высоты в воду $t \rightarrow 0$ – воды «твердеет»



Принцип температурно-временной суперпозиции

Понижение T – увеличение времени релаксации поступательного движения сегмента $\tau_{\text{сегм}} \Rightarrow D \rightarrow \infty$. Увеличение частоты ω приводит к уменьшению времени воздействия силы $t \Rightarrow D \rightarrow \infty$. В обоих случаях полимер становится стеклообразным. Наоборот, увеличении температуры T приводит к уменьшению $\tau_{\text{сегм}} \Rightarrow D \rightarrow 0$. Уменьшение частоты приводит к росту $t \Rightarrow D \rightarrow 0$. В обоих случаях полимер становится более высокоэластичным и более текучим.

Принцип температурно-временной суперпозиции (эквивалентности): для проявления полимером механических свойств понижение температуры эквивалентно повышению частоты воздействия, а повышение температуры эквивалентно понижению частоты воздействия.

Принцип температурно-временной суперпозиции

$$\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$$

