Московский государственный
университет
имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

М.С. Аржаков
А.Е. Жирнов
Г.М. Луковкин

Основы унифицированной механики пластиков

Москва • 2016

Учебное пособие

«Основы унифицированной механики пластиков»

предназначено для студентов и аспирантов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова для углубленного изучения дисциплин «Современные проблемы науки о полимерах», «Основы химии и физики полимерных материалов», «Основы полимерного материаловедения», «Структура и механические свойства полимеров» и «Введение в специализацию (Высокомолекулярные соединения)» (по направлению бакалавриата 040302 "Химия, физика и механика материалов", магистратуры 040401 "Химия", 040402 "Химия, физика и механика материалов", специальности 040501 "Фундаментальная и прикладная химия" и направлению подготовки в аспирантуре 040601 "Химические науки", направленность "Высокомолекулярные соединения").

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3

Глава 1. ПРИРОДА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ 5

1.1. Активационная природа пластичности 6
1.2. Современные теории, описывающие пластическую деформацию стеклообразных пластиков 7
1.3. Методологические аспекты исследований механического поведения пластиков 14

Глава 2. ОСНОВЫ УНИВЕРСАЛЬНОГО ОПИСАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИКОВ 17

2.1. Деформационная кривая 18
2.2. Температурно-скоростные зависимости механических свойств полимерных материалов 23
2.3. Универсальный характер механического поведения пластиков 27

Глава 3. МЕТОДОЛОГИЯ И АЛГОРИТМ УНИФИЦИРОВАННОГО ОПИСАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИКОВ 33

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Исследованные полимеры, условия их испытаний и температуры стеклования 37

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Неэкспоненциальные релаксационные процессы в механике пластичных тел 38

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
К вопросу о признаках подобия, критериях новизны и принципах классификации конструкционных материалов 42

ПРИЛОЖЕНИЕ 4
Список использованных сокращений 47

ВВЕДЕНИЕ

Уже несколько десятилетий пластики на основе аморфных и полукристаллических полимеров широко используются в различных областях науки и техники вследствие уникального комплекса конструкционных свойств, среди которых наиболее ценным является сочетание упругости, прочности, пластичности и ударопрочности.

К настоящему времени накоплен огромный фактический материал, описывающий ***влияние***

- ***химической структуры полимера;***
- ***методов синтеза, модификации и переработки;***
- ***температурно-частотных условий и режима эксплуатации***

на механические характеристики материала.

Это послужило основой для создания разнообразных теоретических представлений о механизме деформационного поведения пластиков, а также методологического аппарата описания их физико-механического поведения, включающего количественные корреляции и аналитические выражения, отражающие все аспекты указанной проблемы.

Однако развитие теоретического и методологического направления прогнозирования и мониторинга эксплуатационных свойств материалов базируется на детерминированных и, зачастую, дискуссионных моделях и механизмах, постулирующих структурную картину деформации, природу элементарных носителей деформации и т.д.

Вследствие этого, ***предложенные корреляции и выражения содержат количественные характеристики индивидуальных полимеров***. Определение этих характеристик является самостоятельной экспериментальной задачей, ***что ограничивает предсказательные возможности методологического подхода даже для наиболее близких аналогов изученных материалов.***

В настоящей работе нами предпринята попытка описания механического поведения пластиков как единого класса материалов.

Основная цель исследования заключалась в том, чтобы на основе анализа экспериментальных данных понять, в чем заключается сходство и различие деформационных свойств полимеров, полученных различными методами синтеза и подвергнутых различного рода модификации. В результате закономерности механического поведения пластиков удалось свести к системе универсальных соотношений и констант.

Предпринятая унификация позволила разработать методологию универсального описания и прогнозирования свойств данного класса материалов температурно-силовых режимах эксплуатации.

Предложенная процедура включает ряд характеристических функций, отражающих общность механического поведения пластичных полимеров и объединяющих их в единый класс материалов.

Указанные функции содержат ***параметры, которые не зависят от химической природы индивидуального полимера, способов его получения, переработки и модификации и являются характеристиками класса, а не конкретного материала.***

Именно этот факт и определяет предсказательный характер методологического аппарата и может служить основой для разработки алгоритмов численного описания поведения материала в произвольных условиях эксплуатации.

Отличительной чертой предложенного подхода является то, что в основе разработанной методологии лежит только корреляционный анализ базы экспериментальных данных без привлечения постулируемых теоретических и модельных представлений о природе и механизмах деформации и релаксации полимерного тела.

Особое внимание уделено оценке возможного распространения методологии, развитой для пластиков, на другие классы пластичных тел таких как

- неорганические и металлические стекла;
- кристаллические и поликристаллические материалы.

Глава 1. ПРИРОДА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Для производства современных пластиков используют два класса полимеров – полукристаллические полимеры и аморфные полимерные стекла.

Природа пластичности полукристаллических полимеров определяется, в основном, надмолекулярной, кристаллической структурой. Экспериментально фиксируемые перестройки данной структуры при деформации полимера обусловливают его механический отклик и служат основой для развития механизмов пластичности данного класса материалов[1].

Для полимерных стекол основные подходы описания их пластичности можно разбить на две группы.

Первая из них основана на рассмотрении пластической деформации с молекулярно-кинетической точки зрения, принятой для описания вязкого течения жидкостей и высокоэластической деформации каучуков. Применимость подобных подходов к обсуждению деформационных процессов в аморфных полимерах ниже их температур стеклования (вынужденная эластичность) базируется на рассмотрении полимерных стекол как переохлажденных жидкостей, тождественных по своей структуре каучукам. С этих позиций к пластической деформации стеклообразных полимеров могут быть приложены деформационные механизмы, связанные с сегментальной подвижность полимерных цепей, их разворачиванием в процессе деформирования и т.д.

Вторая группа подходов связана с рассмотрением пластической деформации полимерных стекол в рамках общей теории пластичности твердых кристаллических и поликристаллических тел, в частности, металлов.

[1] Олейник Э.Ф., Высокомолекулярные соединения, Сер. С, 2003, 45, № 10, 1.

Не претендуя на всеобъемлющий обзор проблемы, рассмотрим лишь основные современные модели и теории, посвященные пластичности полимерных стекол.

Остановимся наиболее подробно на подходах, в рамках которых предложены аналитические выражения для описания
- скорости пластической деформации;
- температурно-скоростных зависимостей механических характеристик материала;
- взаимосвязи напряжение-деформация.

1.1. Активационная природа пластичности

В рамках данного направления в качестве элементарного акта пластической деформации полимерного стекла рассматривают поступательное перемещение специфической кинетической единицы (сегмента макромолекулы) при одновременном воздействии термического и механического полей[1]. Основным выражением данной модели является взаимосвязь внешнего напряжения, вызывающего пластическое течение или, согласно полимерной терминологии, вынужденноэластическую деформацию, $\sigma = \sigma_{\text{в.э.}}$, со скоростью деформации V:

$$V = V_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta U_f^*(\sigma)}{kT} \right) - \exp\left(-\frac{\Delta U_b^*(\sigma)}{kT} \right) \right\}, \qquad (1.1)$$

где V_0 – предэкспонента, ΔU_f^* и ΔU_b^* - зависящие от напряжения активационные барьеры прямого и обратного перемещения сегментов, соответственно, и k – константа Больцмана.

Предполагая, что в твердом стеклообразном полимере величина каждого активационного барьера является линейной функцией напряжения и $\Delta U_b^* > \Delta U_f^*$, пренебрегаем обратным движением сегмента и получаем следующее выражение для макроскопической скорости деформирования:

$$V = V_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_a + \alpha\sigma}{kT} \right), \qquad (1.2)$$

где ΔH_a – энтальпия активации и α - коэффициент, имеющий размерность объема и часто обозначаемый как «активационный объем», т.е. объем, необходимый для перемещения или, в общем случае, течения данной кинетической единицы.

При постоянной скорости деформации для предела вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э.}}$ данное выражение может быть записано следующим образом:

$$\sigma_{\text{в.э.}} = \sigma^* - \frac{kT}{\alpha} \ln\left(\frac{V_0}{V} \right), \qquad (1.3)$$

[1] Eyring H.J., J. Chem. Phys., 1936, 4, 283, Александров А.П., Труды I и II конф. по высокомолекулярным соединениям, Москва: АН СССР, 1945, 45.

где $\sigma^* = \dfrac{\Delta H_a}{\alpha}$ - предел вынужденной эластичности при T = 0 K или при предельной скорости деформации V_0.

Таким образом, рассмотренный подход описывает пластическую деформацию полимерного стекла с точки зрения активации сегментальной подвижности при одновременном воздействии на материал температуры и напряжения в отличие от молекулярно-кинетического механизма высокоэластичности, когда для реализации сегментальной подвижности в полимере достаточно лишь тепловой энергии.

Эти же соображения лежат в основе и ряда других моделей пластической деформации полимерных стекол, которые будут рассмотрены ниже.

Важнейшим результатом данного подхода является аналитическое выражение (1.2), определяющее взаимосвязь между скоростью деформации, внешним напряжением и температурой.

1.2. Современные теории, описывающие пластическую деформацию стеклообразных пластиков

Одной из самых ранних моделей пластичности полимерных стекол является молекулярная модель ***Робертсона***[1].

В рамках модели Робертсона

приложенное напряжение увеличивает подвижность кинетических элементов, определяющих макроскопическую деформацию твердого тела, до величин, характерных для жидкого состояния при эффективной температуре Θ, превышающей температуру стеклования T_c материала.

Молекулярная интерпретация пластичности полимерных стекол основана на положении о том, что макромолекулярные цепи содержат как низкоэнергетические вытянутые *транс*-конформации, так и высокоэнергетические скрученные *цис*-конформации. При температуре $\Theta > T_c$ полимер характеризуется равновесным соотношением *цис*- и *транс*-конформаций и, как результат, избыточной энергией ΔE. С увеличением температуры растет как соотношение *цис-/транс*-конформаций, так и величина ΔE. В стеклообразном состоянии, т.е. при температурах $T < T_c$, образец полимера находится в неравновесном состоянии и имеет соотношение *цис-/транс*-конформаций, которое было «заморожено» при $\Theta = T_c$. Приложенное напряжение эквивалентно увеличению эффективной температуры Θ выше T_c. Иными словами, внешнее напряжение увеличивает подвижность кинетических единиц до величин, характерных для жидкоподобного состояния, что

[1] Robertson R.E., J. Chem. Phys., 1966, 44, 3950.

наблюдается при $\Theta > T_c$. Как результат, в полимере развивается пластическая деформация или деформация течения.

Комбинация закона Ньютона и эмпирического выражения Вильямса-Лэндела-Ферри приводит к следующему выражению для предела вынужденной эластичности:

$$\sigma_{\text{в.э.}} = \eta_c \frac{d\varepsilon}{dT} \exp\left[\left(\frac{C_1 C_2}{\Theta - T_c + C_2}\right)\left(\frac{\Theta}{T}\right) - C_1\right], \qquad (1.4)$$

где C_1 и C_2 - константы, а $\eta_c \sim 10^{14}$ Па - вязкость стекла при T_c.

Выражение (1.4) описывает взаимосвязь предела вынужденной эластичности с температурой и скоростью деформации и позволяет оценивать указанный механический параметр при заданных температурно-скоростных режимах деформирования. Ограничение полученной корреляции связано с тем, что корректное применение данной модели возможно лишь при температурах, близких T_c.

В настоящее время не вызывает сомнения факт, что деформация полимерных стекол в режимах сдвига, одноосного растяжения и сжатия и т.д. развивается по сдвиговому механизму. Иными словами, макроскопическая деформация распределена по объему полимерного образца крайне неоднородно и локализована либо в шейке, либо в полосах сдвига, возникающих под углом 45° по направлению к оси деформации.

Аргон[1] представил природу локальных сдвиговых деформаций в полимерном стекле с точки зрения вращение сегментов цепи длиной z в направлении оси растяжения.

Вращение сегментов сопровождается образованием пары «кинков», каждый из которых характеризуется углом изгиба $\omega \sim 2$ радиана. Расстояние между «кинками» вдоль цепи составляет величину z. Деформация, возникающая в результате появления пары «кинков», пропорциональна $a^2\omega^2 z$, где a представляет собой радиус цепи или радиус кооперативно деформируемой системы цепей.

В этом случае энергия пары «кинков» ΔU может быть рассчитана с учетов упругого сопротивления среды, характеризующегося сдвиговым модулем упругости G и коэффициентом Пуассона μ. Отметим, что в рамках данного подхода упругое сопротивление среды носит межмолекулярный характер.

При постоянно действующем напряжении σ изменение энергии ΔU проходит через максимум по мере увеличения размера пары «кинков» z. При $z = z^*$ максимальная величина ΔU^* представляет собой активационный барьер для образования стабильной пары «кинков».

В данном случае макроскопическая скорость деформации выражается следующим образом:

[1] Argon A.S., Phil. Mag., 1973, 28, 839.

$$V = V_{\text{о}} \exp\left(\frac{-\Delta U^*(\sigma_{\text{в.э.}})}{kT} \right). \qquad (1.5)$$

Преобразование этого выражения для $\sigma_{\text{в..э.}}$ при температуре деформации T и скорости деформации V приводит к

$$\sigma_{\text{в.э.}} = \frac{G}{8}\left[1 - \frac{kT}{G\omega^2 a^3}\ln\left(\frac{V_0}{V}\right)\right]^{6/5}. \qquad (1.6)$$

В рамках вязкоупругого анализ пластичности полимерных стекол[1], когда макроскопическая скорость деформации V включает упругую и пластическую компоненту $V_{\text{пл}}$:

$$V = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + V_{\text{пл}}, \qquad (1.7)$$

скорость пластической деформации выражается как:

$$V_{\text{пл}} = V_0 \int_0^\infty g(\Delta H_a)\left\{\exp\left(-\frac{\Delta U_f^*}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta U_b^* + S}{kT}\right)\right\} d\Delta H_a, \qquad (1.8)$$

где параметры V_0 и $\Delta U_f^* = \Delta H_a - \alpha\sigma$ аналогичны таковым в выражениях (1.1) и (1.2).

Для обратной реакции активационный барьер ΔU_b^* эффективно снижен за счет упругой энергии S, локализованной в микрообъеме элементарного акта пластической деформации. Член $g(\Delta H_a)$ отвечает распределению энергий активации, отражающему микроструктурную неоднородность полимерного стекла.

Большая группа теорий для описания пластической деформации стеклообразных полимеров основана на положениях общей теории пластичности металлических и кристаллических тел[2].

Применение подобных подходов оправдывают тем, что макроскопическая картина пластической деформации стеклообразных и кристаллических тел имеет чрезвычайно много общих черт, а, именно, наличие предела текучести, локализованный характер деформирования, теплофизические эффекты и т.д.

Так, например, отправной точкой модели пластической деформации полимерных стекол[3] явилось наблюдение о неоднородном распределении сдвиговой деформации в деформируемом материале и появление четко

[1] Hasan O.A., Boyce M.C., Polym. Sci. Eng., 1995, 35, 331.
[2] Bowden P.B., in The Physics of Glassy Polymers, Haward R.N., Ed., 1973, John Wiley, New York, Ch. 5.
[3] Bowden P.B., Raha S., Phil. Mag., 1974, 29, 149.

различимых полос сдвига. Подобным же образом пластическая деформация в металлах, развивающаяся вследствие наличия в материале мобильных дислокаций, сосредоточена в полосах скольжения. На основании этого для описания пластической деформации некристаллических твердых тел предположено использовать понятие «дислокация», понимая под этим линейную область с повышенной локальной дефектностью и повышенным уровнем локальных напряжений. В рамках этого подхода развита модель пластичности полимерных стекол, принимающая во внимание энергию дислокационных петель.

Согласно этой модели макроскопическая пластическая деформация при достижения предела вынужденной эластичности развивается в результате локальных сдвигов в дискообразных элементах объема радиусом r. По отношению к оси деформации расположение верхней и нижней поверхностей указанных дисков описывается вектором Бюргера и толщина дисков составляет величину b.

Критический барьер ΔU^* образования дислокационной петли радиусом r^* выражается следующим образом:

$$\Delta U^* = \frac{Gb^2 r^*}{4}\left[\ln\left(\frac{2r^*}{r_0}\right) - 1\right], \qquad (1.9)$$

где r_0 – радиус ядра дислокации и G – модуль упругости на сдвиг.

Подстановка выражения (1.9) в выражение (1.5) приводит к аналитическому выражению для предела вынужденной эластичности.

В рамках модели возбужденных атомов[1] вероятность рождения возбужденного состояния носит энтропийный характер и описывается следующим выражением:

$$W = \exp\left(-\frac{S_h}{k}\right) = \exp\left(-\frac{S_h T}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{H_h}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + \nu_h P}{kT}\right) \qquad (1.10)$$

где S_h и $H_h = (\varepsilon_h + \nu_h P)$ - энтропия и энтальпия активации процесса возбуждения атома, ε_h и ν_h - энергия активации и активационный объем данного процесса, соответственно, P - внешнее давление.

Под возбужденным атомом или, в общем случае, кинетической единицей понимают атомы, смещенные на критическое расстояние Δr_{max}, соответствующее максимуму сил межатомного притяжения. При данном предельном отклонении атома нарушается линейная зависимость межатомных сил от смещения и наблюдается явление ангармонизма. Образование и исчезновение возбужденных кинетических единиц происходит в результате внешних воздействий, в первую очередь, воздействия теплового и механического полей.

[1] Сандитов Д.С., Байнова А.Б., Физика и химия стекла, 2004, 30, № 2, 153, Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Б.Д., Сангадиев С.Ш., Физика и химия стекла, 2000, 26, № 3, 323.

Для перехода атома в возбужденное состояние требуется активационный объем v_h. С этих позиций вероятность критического смещения атома выражается соотношением, аналогичным уравнению для вероятности свободного пробега молекулы газа:

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_{\max}}{\Delta \bar{r}}\right) = \exp\left(-\frac{v_h}{\bar{v}_f}\right), \qquad (1.11)$$

где $\Delta \bar{r}$ - среднее смещение атома (аналог средней длины свободного пробега молекулы газа), для которого можно записать уравнение Клаузиуса в форме, применимой к жидкостям и стеклам:

$$\Delta \bar{r} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \cong \frac{1}{\pi d^2 n}, \qquad (1.12)$$

где πd^2 – площадь сечения, приходящаяся на атом, n – концентрация атомов, смещенных из равновесного положения и равная обратной величине среднего активационного объема $\bar{v}_f = \pi d^2 \Delta \bar{r}$.

При этом активационный объем v_h, необходимый для критического смещения атома, определяется выражением

$$v_h = \pi d^2 \Delta r_{\max}. \qquad (1.13)$$

Суммарный активационный объем $V_f = v_h N_h$, где N_h - количество возбужденных кинетических единиц, обозначают как флуктуационный объем системы, а рассматриваемую модель - как модель флуктуационного объема.

При условии баланса внешнее давление P и внутреннее молекулярное давление P_i, обусловленное силами межатомного притяжения, уравновешивает тепловое давление $P_t = nkT$

$$P + P_i = nkT.$$

В первом приближении P_i считают постоянным и равным его максимуму $P_i \cong P_{\max} \cong const$, соответствующему критическому смещению. С учетом соотношения для концентрации смещенных атомов

$$n \cong \frac{P + P_{\max}}{kT} = \frac{1}{\bar{v}_f}$$

записывают

$$W = \exp\left(-\frac{v_h\left(P_{\max} + P\right)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h P}{kT}\right), \qquad (1.14)$$

где величина энергии активации равна работе критического смещения атома

$$\varepsilon_h = v_h P_{\max}. \qquad (1.15)$$

Указанная модель широко используется для описания закономерностей, критериев и условий ряда физических и физико-механических процессов, в частности, плавления и стеклования, вязкого течения, поверхностного натяжения, теплового расширения и т.д.

В приложении к пластической деформации критическое смещение возбужденной кинетической единицы следует рассматривать как элементарный акт процесса, а возбужденный атом или группу атомов – как элементарный носитель деформации. Иными словами, элементарным событием, определяющим пластическую деформацию стекла, является образование возбужденной кинетической единицы за счет ее предельного смещения, соответствующего максимуму силы межатомного взаимодействия $F_{\max}$. Макроскопическая пластическая деформация складывается из подобных микроскопических локальных элементарных актов.

С этой точки зрения, предел вынужденной эластичности приобретает смысл напряжения, необходимого для критического смещения кинетической единицы, и по величине должен совпадать с максимальным внутренним давлением, против которого совершается работа образования возбужденного атома:

$$\sigma_{в.э.} \approx P_{\max} = \frac{\varepsilon_h}{v_h} \quad . \qquad (1.16)$$

Для линейных аморфных полимеров расчет в рамках модели возбужденных атомов дает величину $P_{\max} \approx 440$ МПа.

Полученное расчетное значение значительно (в 5 – 7 раз) превышает экспериментальные величины $\sigma_{в.э.}$. Наблюдаемое расхождение расчетных и экспериментальных параметров объясняют тем, что по формуле (1.16) определено значение максимального внутреннего давления исходной недеформированной структуры, а экспериментальные данные о величинах $\sigma_{в.э.}$ относятся к возбужденной деформированной структуре стекла.

Общепринято, что в процессе деформации полимерного стекла от исходного состояния до состояния, соответствующего пределу текучести, происходит непрерывное изменение его структуры. С точки зрения рассматриваемой модели в деформируемом стекле растет число возбужденных кинетических единиц, ответственных за элементарные локальные сдвиги. В свою очередь, это означает возрастание флуктуационного объема. Изменение флуктуационного объема в данных условиях учитывают через зависимость флуктуационного объема при температуре стеклования полимера f_g от решеточного параметра Грюнайзена. Физический смысл данной корреляции связывают с тем, что образование возбужденного атома определяется значительным смещением кинетической единицы. При этом нарушается линейная зависимость квазиупругой силы от смещения и проявляется ангармонизм колебаний. В связи с этим, изменение структуры стеклообразного полимера при его пластической деформации выражают в росте степени ангармонизма колебаний межмолекулярных связей и, как следствие, в ослаблении межмолекулярного взаимодействия.

Для напряжения предела вынужденной эластичности предложено следующее выражение, учитывающее изменение структуры полимера в процессе его деформирования,

$$\sigma_{\text{в.э.}} = P_{\max}\left[1-\frac{2}{9}\ln\left(\frac{1}{f_g}\right)\right] = \frac{\varepsilon_h}{\nu_h}\left[1-\frac{2}{9}\ln\left(\frac{1}{f_g}\right)\right], \qquad (1.17)$$

где максимальное внутренне давление $P_{\max}$ относится к недеформированной исходной структуре.

В случае использования этого выражения расчетные величины предела текучести хорошо согласуются с экспериментальными данными для полимерных стекол.

Для деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности, $\varepsilon_{\text{в.э.}}$ предложено следующее выражение:

$$\varepsilon_{\text{в.э.}} = \frac{\ln\left(\frac{1}{f_g}\right)}{9}\frac{1}{\gamma_L}, \qquad (1.18)$$

где γ_L – решеточный параметр Грюнайзена, отражающий ангармонизм межцепных колебаний и межмолекулярное взаимодействие в аморфных полимерах.

Доля флуктуационного объема f_g при температуре стеклования практически постоянна для полимерных стекол различной химической природы и входит в данное выражение в логарифмическом виде. В связи с этим, величина $\varepsilon_{\text{в.э.}}$ обратно пропорциональна параметру Грюнайзена

$$\varepsilon_{\text{в.э.}} = \frac{C}{\gamma_L}, \qquad (1.19)$$

где $C \approx \text{const} \approx 0.4$.

В настоящее время разработаны различные методы оценки γ_L. В частности, этот параметр вычисляют по данным о коэффициенте Пуассона μ:

$$\gamma_L = A\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right), \qquad (1.20)$$

где коэффициент $A \approx 0.8$.

Для ряда жесткоцепных стеклообразных полимеров расчетные величины $\varepsilon_{\text{в.э.}}$ лежат в пределах 0.07÷0.14, что вполне удовлетворительно совпадает с соответствующим интервалом экспериментальных величин 0.05÷0.15.

Таким образом, в настоящее время для описания пластической деформации полимерных стекол предложен ряд моделей и механизмов. Рассмотрим методологические следствия теоретических представлений, приведенных в данном разделе.

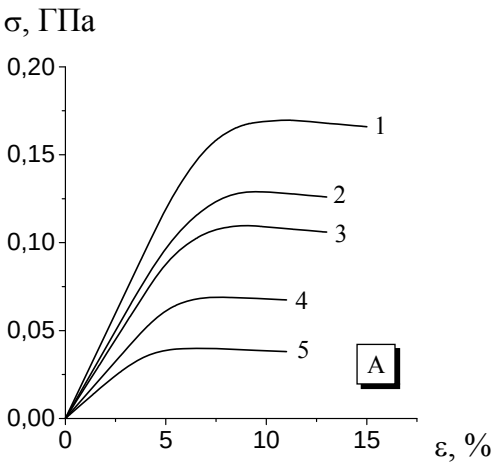
1.3.Методологические аспекты исследований механического поведения пластиков

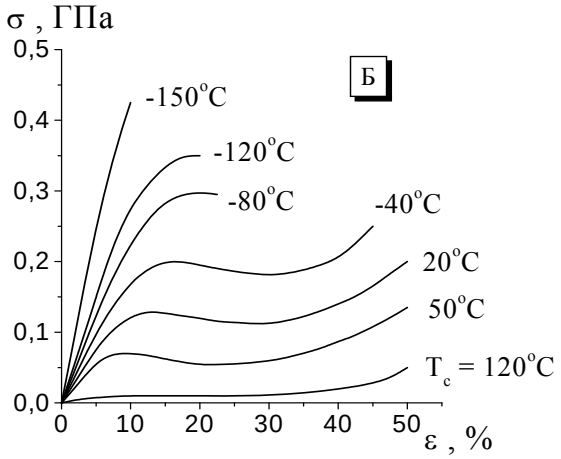
Проблема описания деформационного поведения пластиков сводится к поиску имеющих предсказательный характер закономерностей и корреляций, учитывающих влияние различных факторов, таких как

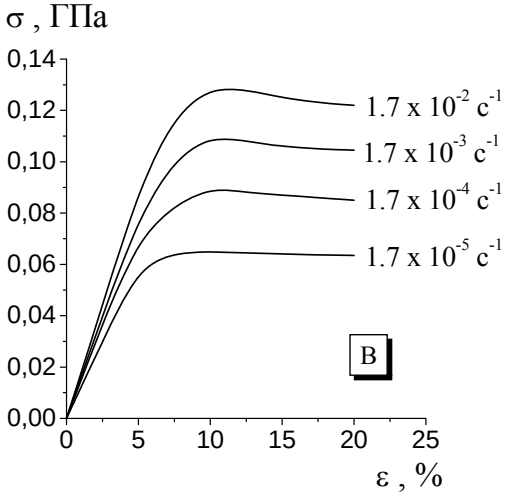
- химическая структура полимера;
- температура и скорость деформации;
- режим деформирования

на

- профиль деформационной кривой;
- механические параметры материала.







Краткий обзор этого вопроса приведен ниже.

При фиксированной температуре и скорости деформации полимеры различной химической природы характеризуются различными деформационными кривыми и, соответственно, различными механическими свойствами. На Рис. 1.1А приведены соответствующие данные для разнообразных гомо- и сополимеров винилового и метакрилового рядов.

В общем случае, при заданном температурно-скоростном режиме деформирования механические показатели полимерных стекол растут по мере увеличения температуры стеклования материала. Для статистических сополимеров в зависимости от их состава механические характеристики меняются практически по аддитивной схеме в пределах, задаваемых свойствами соответствующих гомополимеров.

Типичное влияние температуры на деформационное поведение стеклообразного полимера показано на Рис. 1.1Б. Увеличение температуры сопровождается вертикальным смещением динамометрических кривых в область более низких напряжений. При этом механические параметры полимера (модуль упругости, напряжение и деформация предела вынужденной эластичности) линейно уменьшаются по мере роста температуры.

Рис. 1.1. Деформационные кривые одноосного сжатия для сополимера ММА/МАК (70/30) (1); ПММА (2); ПС (3); сополимера ММА/ЛМА (80/20) (4) и сополимера ММА/БМА (50/50) (5). Температура деформирования - 20°С, скорость деформирования - $1.7 \times 10^{-4} c^{-1}$ **(А)**; ПММА при различных температурах деформирования. Скорость деформирования $1.7 \times 10^{-4} c^{-1}$ **(Б)**; ПММА при различных скоростях деформирования. Температура деформирования: 50°С **(В)**.

В Таблице 1.1 приведены температурные коэффициенты изменения некоторых механических характеристик полимерных стекол[1].

Температурные коэффициенты механических параметров определяются как химической природой данного полимера, так и режимом деформирования, а величины температурных коэффициентов могут служить критерием классификации стеклообразных полимеров.

Так, например, при данном режиме деформирования как гомо-, так и сополимеры винилового и (мет)акрилового рядов характеризуются близкими величинами температурных коэффициентов механических свойств, и могут быть по этому принципу объединены в единый класс материалов. Поликарбонаты образуют свою группу полимеров со своими характерными значениями температурных коэффициентов и т.д.

Таблица 1.1.
Коэффициенты, описывающие влияние температуры деформирования на механические характеристики полимерных стекол

Полимер	**Режим деформирования**	$d\sigma_{в.э.}/dT$, **МПа/град**	dE/dT, **МПа/град**	$d\varepsilon_{в.э.}/dT$, **град$^{-1}$**
ПММА	Одноосное растяжение	0.8÷0.9	-	-
	Одноосное сжатие	1.2÷1.4	9.0÷11.0	$(6.0\div7.0)\times10^{-4}$
ПС	Одноосное сжатие	1.0÷1.3	10.5÷13.4	$(5.0\div7.0)\times10^{-4}$
ПК	Одноосное растяжение	0.39÷0.44	-	-
	Сдвиг	0.23÷0.26	-	-
Полиимид (DPO)	Одноосное растяжение	0.5	-	-

Релаксационный характер пластической деформации полимеров определяет эквивалентность влияния температуры и скорости деформации на механическое поведение данного класса материалов. Увеличение скорости деформирования аналогично уменьшению температуры испытания и приводит к вертикальному смещению динамометрических кривых в область более высоких напряжений, а также росту механических параметров (Рис. 1.1В). Для ряда полимерных стекол коэффициенты, описывающие изменение механических свойств полимера при изменении скорости деформирования на порядок, приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2.
Коэффициенты, описывающие влияние скорости деформирования на механические характеристики полимерных стекол (одноосное сжатие при 20°C).

Полимер	$d\sigma_{в.э.}/dV$, **МПа/порядок**	dE/dV, **МПа/порядок**	$d\varepsilon_{в.э.}/dV$, **порядок$^{-1}$**
ПММА	11.7÷12.8	25.0÷32.0	$(6.2\div8.4)\times10^{-4}$
ПС	14.8÷17.2	19.2÷23.7	$(9.1\div10.3)\times10^{-4}$
Сополимер ММА/ОМА (80/20 масс.%)	12.5÷14.5	21.6÷23.8	$(5.4\div7.3)\times10^{-4}$

[1] The Physics of Glassy Polymers, Haward R.N., and Young R.J., Eds., 2-nd Ed., London, Chapman & Hall, 1997.

Влияние режима деформирования на деформационное поведение стеклообразных полимеров уже упоминалось выше. Для данного полимера изменение режима деформирования приводит к изменению температурных коэффициентов механических свойств материала (Таблица 1.1.). Обычно, в случае одноосного сжатия полимер демонстрирует ярко выраженную пластичность, тогда как при одноосном растяжении материал имеет тенденцию к хрупкому разрушению.

* * *

Таким образом

- собран и обработан обширный экспериментальный материал, касающийся практически всех аспектов механического поведения пластичных полимеров;
- выявлены закономерности влияния различных факторов на эксплуатационные параметры данного класса материалов;
- предложены соответствующие корреляции, например, (1.3), (1.4), (1.6), (1.16) - (1.19) и выражения, например, (1.1), (1.2), (1.5), (1.8).

Однако

приведенные выше выкладки включают коэффициенты и параметры, которые являются характеристиками индивидуального полимера и зависят от температурно-скоростных режимов деформирования.

В связи с этим

разработанная на данный момент методология весьма далека от универсальности, т.к. требует предварительного экспериментального определения указанных коэффициентов и параметров, входящих в соответствующие выражения и характеризующих механическое поведение данного полимера. Более того, приведенные выше подходы для описания механического поведения полимерных стекол основаны на строго детерминированных и, зачастую, дискуссионных механизмах и моделях.

Насущной задачей материаловедения является унификация упомянутых выше соотношений и корреляций.

Данная проблема включает поиск наиболее общих критериев физико-механического поведения пластичных полимерных тел, объединяющих их в единый класс материалов. Это позволяет «вынести за скобки» индивидуальность каждого представителя данного класса и, как следствие, свести методологический аппарат к системе выражений, содержащих характеристики класса, а не конкретного материала. Немаловажно, чтобы в основе этой методологии лежал только анализ экспериментальных данных без привлечения теоретических представлений о природе и механизмах процесса.

Вариант решения поставленной задачи приведен в последующих главах.

Глава 2. ОСНОВЫ УНИВЕРСАЛЬНОГО ОПИСАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИКОВ

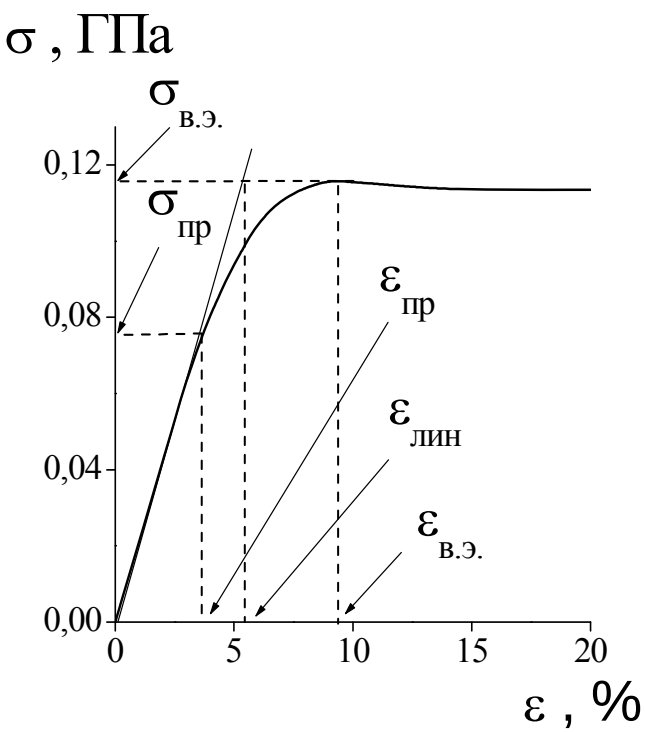
Попытки универсального описания эксплуатационного поведения полимерных материалов были предприняты в рамках теории соответственных состояний[1], модели возбужденных атомов[2], а также принципа температурно-временной суперпозиции[3]. Однако до сих пор общая картина деформационного поведения пластичных полимеров остается не вполне ясной.

В данной главе предпринят поиск универсальных соотношений и корреляций, единым образом описывающих деформационное поведение данного класса материалов.

На Рис. 2.1 приведена типичная деформационная кривая пластичного полимера. Согласно принятой в механике полимеров терминологии данная зависимость характеризуется пределом вынужденной эластичности с координатами: напряжение $\sigma_{в.э.}$ и деформация $\varepsilon_{в.э.}$. Отметим, что с эксплуатационной точки зрения изотропный полимерный материал может быть использован при деформациях, не превышающих $\varepsilon_{в.э.}$. В связи с этим, анализ механического поведения данного класса полимеров был ограничен областью деформационной кривой при $\varepsilon \leq \varepsilon_{в.э.}$.

Указанная область характеризуется напряжением $\sigma_{пр}$ и деформацией $\varepsilon_{пр}$ предела упругости, ниже которого линейный рост напряжения по мере увеличения деформации описывается модулем упругости E_0. При деформациях выше $\varepsilon_{пр}$ наблюдается отклонение от линейности, и при текущем напряжении, равном $\sigma_{в.э.}$, текущая деформация достигает величины $\varepsilon_{в.э.}$. В случае же линейного отклика тела при $\sigma = \sigma_{в.э.}$ деформация составляла бы величину $\varepsilon_{лин}$ (Рис. 2.1).

[1] Ратнер С.Б., Ярцев В.П., Физическая химия пластмасс, Москва: Химия, 1992.
[2] Козлов Г.В., Сандитов Д.С., Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров, Новосибирск: Наука, 1994.
[3] Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.



Для поиска общих закономерностей деформационного поведения нами был исследован широкий круг полимеров, список которых и условия деформирования приведены в Приложении 1.

Для одноосного растяжения использовали образцы толщиной 3 мм, вырубленные в форме двусторонних лопаток с рабочей частью 86 × 17 мм^2. Для одноосного сжатия использовали цилиндрические образцы диаметром 5 мм и высотой 5 мм. Интервал скоростей деформирования: $10^{-5} \div 10^{-2}$ с$^{-1}$

Рис. 2.1. Типичная деформационная кривая пластичного полимера. ПММА, 20°С, одноосное сжатие.

Модуль упругости определяли как тангенс угла наклона линейного участка динамометрической кривой. Точность определения составляла ± 7%. Напряжение $\sigma_{в.э.}$ и деформацию $\varepsilon_{в.э.}$, соответствующие пределу вынужденной эластичности, определяли по минимуму модуля производной $\left|\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right|$ с точностью ± 5% и ± 10%, соответственно.

Компрессионное (всестороннее) сжатие образцов с диаметром и высотой, равными 10 мм, осуществляли в ячейке типа «поршень-цилиндр» ступенчатым повышением давления с шагом 300 бар при постоянной температуре. При каждом давлении образцы выдерживали под нагрузкой до достижения постоянной квазиравновесной величины объема. Контрольные эксперименты показали количественное соответствие данного вида деформации и гидростатического сжатия.

2.1. Деформационная кривая

Профиль деформационной кривой и механические параметры материала в значительной степени зависят от химического строения полимера, температуры, скорости и режима (одноосное растяжение и сжатие, сдвиг, изгиб, кручение) деформирования.

Для учета роли указанных факторов на деформационное поведение пластичных полимеров предложена следующая процедура:

Текущие величины напряжения σ и деформации ε нормировали на напряжение $\sigma_{в.э.}$ и деформацию $\varepsilon_{в.э.}$, соответствующие пределу вынужденной эластичности полимера.

В данных приведенных безразмерных координатах деформационное поведение образцова различной химической природы описывается универсальной кривой в области деформаций, не превышающих предел вынужденной эластичности (Рис. 2.2).

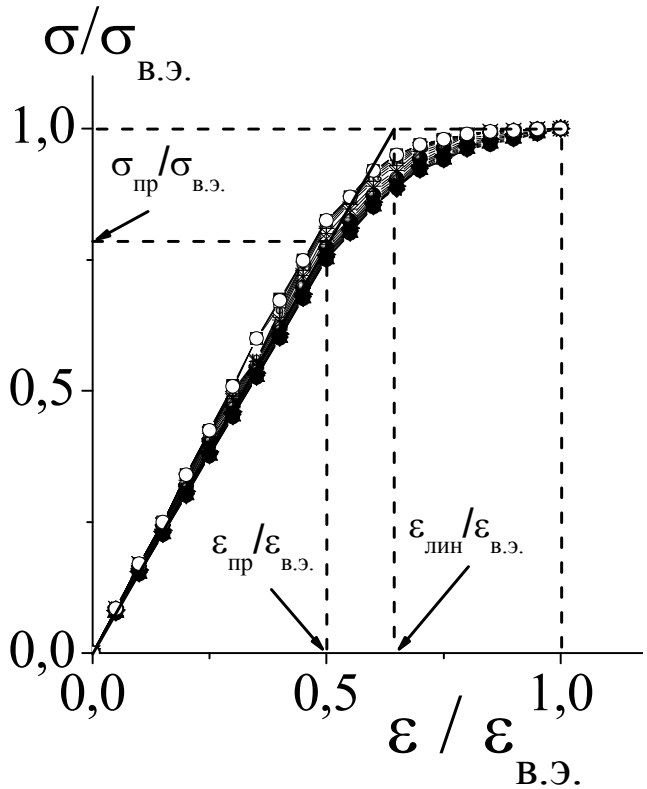
Обработка универсальной деформационной кривой позволила выявить следующие универсальные числовые соотношения, описывающие деформацию изученных материалов.

$$\frac{\varepsilon_{\text{пр}}}{\varepsilon_{\text{в.э.}}} = 0.5 \pm 0.05 \tag{2.1}$$

$$\frac{\sigma_{\text{пр}}}{\sigma_{\text{в.э.}}} = 0.8 \pm 0.05 \tag{2.2}$$

$$E^* = \frac{\sigma_{\text{пр}}}{\sigma_{\text{в.э.}}} \frac{\varepsilon_{\text{в.э.}}}{\varepsilon_{\text{пр}}} = E_0 \frac{\varepsilon_{\text{в.э.}}}{\sigma_{\text{в.э.}}} = 1.6 \pm 0.2 \tag{2.3}$$

$$\frac{\varepsilon_{\text{в.э.}}}{\varepsilon_{\text{лин}}} = 1.6 \pm 0.1 \tag{2.4}$$



Соотношения (2.1) и (2.2) определяют взаимосвязь параметров предела упругости и предела вынужденной эластичности.

Соотношение (2.3) представляет собой универсальный модуль упругости E^*, который может быть выражен через наиболее важные механические показатели материала и является константой.

Соотношение (2.4) свидетельствует, что макроскопическая пластическая деформация полимера начинается при отклонении текущей деформации от линейной в 1.6 раза.

Рис. 2.2. Универсальная деформационная кривая для полимерных материалов, приведенных в Табл. 2.1 (одноосное растяжение и сжатие).

Анализ литературных данных[1], касающихся деформационного поведения

- поликарбоната (одноосное растяжение, сдвиг и кручение в интервале температур -100 ÷ 135°C);
- полиимида (одноосное растяжение в интервале температур -25 ÷ 200°C);
- эпоксидной смолы(одноосное растяжение при комнатной температуре);
- ацетата целлюлозы (одноосное растяжение при комнатной температуре);
- поливинилхлорида, его смесей и ударопрочного поливинилхлорида (одноосное растяжение при комнатной температуре)

свидетельствует, что в приведенных координатах деформационное поведение указанных материалов удовлетворяет полученной универсальной деформационной кривой (Рис. 2.2) и соотношениям (2.1) – (2.4).

Таким образом

анализ массива экспериментальных данных, включающего более 500 наших собственных и литературных независимых экспериментов по деформационному поведению

- карбоцепных;
- гетероцепных;
- гетероциклических полимеров,

деформированных в режимах

- одноосного сжатия;
- одноосного растяжения;
- сдвига;
- кручения

в интервале скоростей деформирования от 10^{-5} до 10^{-2} c^{-1}
в интервале температур деформирования от -100°C до 200°C

указывает на общность их деформационного поведения.

Критерии общности деформационного поведения

универсальная деформационная кривая (Рис. 2.2) и универсальные соотношения (2.1) – (2.4), не зависящие от химической структуры полимера, а также температуры, скорости и режима деформации.

[1] The Physics of Glassy Polymers, Haward R.N., and Young R.J., Eds., 2-nd Ed., London, Chapman & Hall, 1997, Sauer J.A., Polym. Eng. Sci., 1977, 17, № 3, 150, Sarop U.K., J. Appl. Polym. Sci., 1989. 38, 1401, Siegman A., Polym. Eng. Sci., 1984, 24, № 11, 877.

Обнаруженные универсальные закономерности не являются специфичными для пластичных полимеров. Унифицированное описание деформационного поведения в терминах универсальной деформационной кривой и универсальных соотношений применимо и к низкомолекулярным органическим, неорганическим и металлическим стеклам, а также к ряду металлических материалов[1]. Исключение составляют кристаллизующиеся полимеры, претерпевающие фазовые превращения в процессе деформирования, а также сложные сплавы, смеси и композиты.

Особо подчеркнем, что компьютерное моделирование деформации для планарной системы дисков, связанных невалентными взаимодействиями[2], приводит к построению деформационной кривой, полностью удовлетворяющей экспериментально полученной нами универсальной кривой (Рис. 2.2), описываемой соотношениями (2.1) - (2.4).

Приведенная выше универсализация деформационного поведения пластичных тел полимерной и неполимерной природы относится к режимам, когда деформация развивается по сдвиговому механизму. Для этих режимов при приближении к пределу текучести или пределу вынужденной эластичности проявляется локализация пластической деформации в шейке и полосах сдвига. Зарождение подобных зон локализованной деформации происходит на микроскопических дефектах материала, являющихся концентраторами напряжения. С этих позиций природу деформации пластичных, в первую очередь, стеклообразных полимеров принято считают детерминированной их дефектностью.

В связи с этим попробуем выявить влияние очевидных эффектов локализации пластической деформации на универсальный характер деформационного поведения пластичных тел.

С этой целью было предпринято исследование закономерностей деформации полимерных стекол в условиях всестороннего (компрессионного) сжатия, когда сдвиговая компонента и локализация пластической деформации не играют существенной роли.

На Рис. 2.3 приведена кривая компрессионного сжатия ПММА при 20°C, вид которой типичен и для других изученных полимеров.

В интервалах напряжений меньше σ_1 и больше σ_2 наблюдаются близкие к линейным зависимости "напряжение-деформация". Переход от одной квазиупругой области деформаций к другой наблюдается в интервале напряжений $\sigma_1 \leq \sigma \leq \sigma_2$.

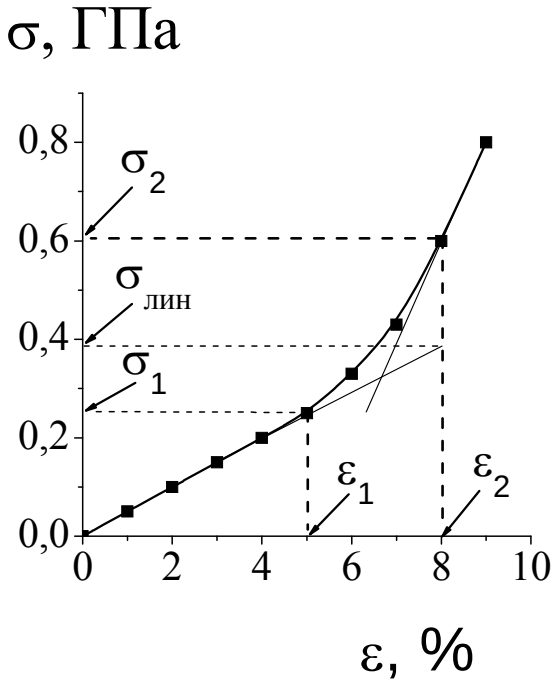
Сопоставление деформационных кривых одноосного (Рис. 2.1) и компрессионного сжатия (Рис. 2.3) позволяет провести аналогию между координатами предела упругости $\sigma_{пр}$ и $\varepsilon_{пр}$ и параметрами σ_1 и ε_1, а также между координатами предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ и $\varepsilon_{в.э.}$ и σ_2 и ε_2.

---

[1] Быстрозакаленные металлические сплавы, под ред. Штиба С., Варлимонта Г., Москва: Металлургия, 1989, Агафонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Физика классических неупорядоченных систем, Улан-Удэ: Бурятский госуниверситет, 2000, Глезер А.М., Молотилов Б.В., Структура и механические свойства аморфных сплавов, Москва: Металлургия, 1992.

[2] Berlin A.A., Gendelman O.V., Mazo M.A., Manevich L.I., Sinelnikov N.N., J. Phys.: Condens. Matter, 1999, 11, 4583.

Использование параметров σ_2 и ε_2 в качестве нормировочных приводит к построению универсальной кривой объемного сжатия для изученных полимеров при выбранных температур деформирования (Рис. 2.4).



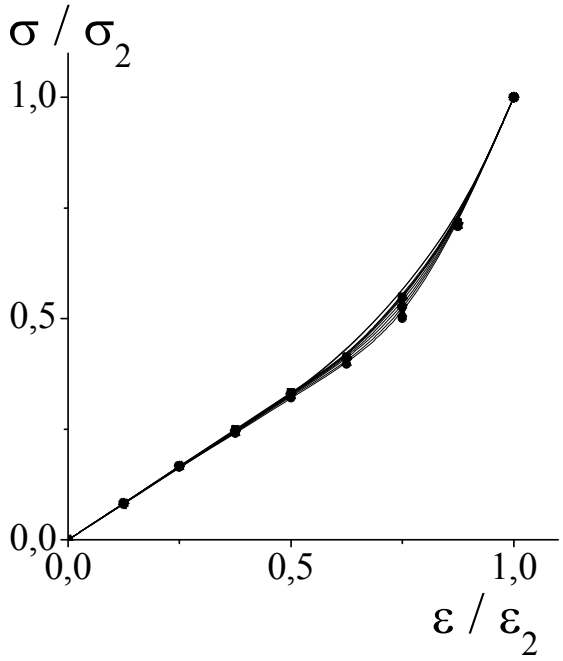


Рис. 2.3. Кривая компрессионного сжатия ПММА при 20°С.

Рис. 2.4. Универсальная кривая компрессионного сжатия полимерных материалов, приведенных в Приложении 1.

Полученная зависимость позволяет описать объемное сжатие пластичных полимеров числовыми соотношениями, аналогичными таковым для сдвиговых видов деформирования:

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = 1.6 \pm 0.15 \tag{2.5}$$

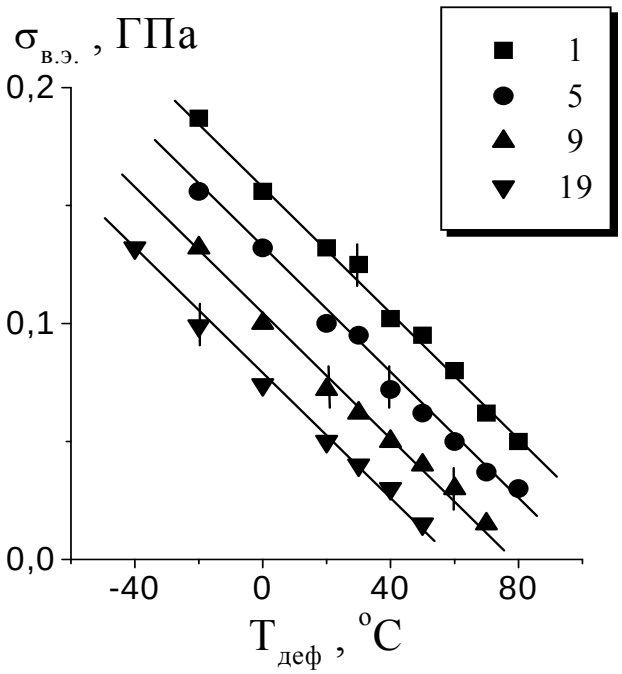
$$\frac{\sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} = 1.6 \pm 0.15 \tag{2.6}$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_{\text{лин}}} = 1.6 \pm 0.15 \tag{2.7}$$

$$E^* = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = E_0\frac{\varepsilon_2}{\sigma_2} = \frac{1}{1.6} \pm 0.15 \tag{2.8}$$

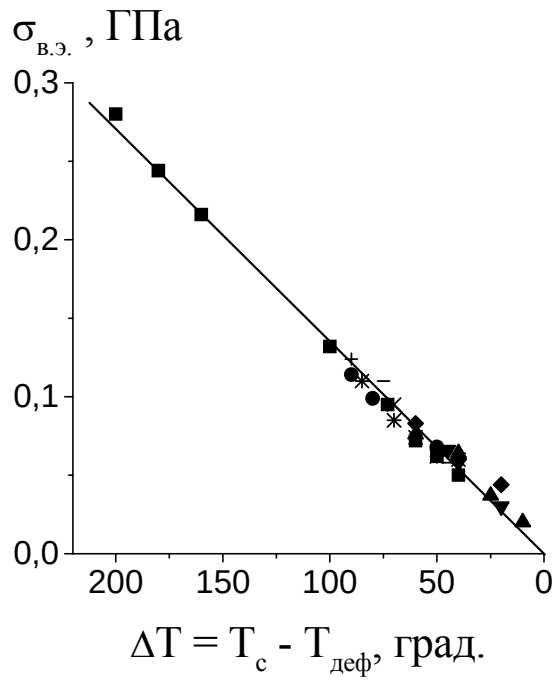
2.2. Температурно-скоростные зависимости механических свойств полимерных материалов

В предыдущем разделе установлена универсальная взаимосвязь (выражение (2.3)) между основными механическими характеристиками полимера, а именно, модулем упругости E_0, напряжением $\sigma_{в.э.}$ и деформацией $\varepsilon_{в.э.}$ предела вынужденной эластичности. Полученное соотношение является постоянной, не зависящей от химической природы полимера, скорости, температуры и режима деформирования. Рассмотрим температурные и скоростные зависимости параметров, входящих в соотношение (2.3).



Как было отмечено выше, для данного полимера при фиксированной скорости деформирования температурная зависимость каждого из указанных механических параметров близка к линейной. В качестве примера на Рис. 2.5 приведены температурные зависимости напряжения предела вынужденной эластичности для ряда карбоцепных пластиков.

Рис. 2.5. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ для ряда полимеров.
Номера точек соответствуют номерам образцов в Приложении 1.
Одноосное сжатие.
Скорость деформирования: 1.7×10^{-4} с$^{-1}$.



Замена абсолютной температуры деформирования $T_{деф}$ на относительную $\Delta T = T_c - T_{деф}$ (разность между температурой стеклования и температурой деформирования) приводит к универсальной температурной зависимости $\sigma_{в.э.}$ (Рис. 2.6). При этом величина ΔT меняется двояко: для индивидуального полимера с фиксированной T_c - за счет изменения $T_{деф}$, а в случае фиксированной $T_{деф}$ - за счет изменения T_c полимера при пластификации или сополимеризации (Приложение 1). Аналогичные универсальные зависимости были получены для модуля упругости E_0 и деформации предела вынужденной эластичности $\varepsilon_{в.э.}$.

Рис. 2.6. Зависимость $\sigma_{в.э.}$ от разности между температурой стеклования T_c и температурой деформирования $T_{деф}$ для карбоцепных пластиков (Приложение 1). Одноосное сжатие. Скорость деформации: 1.7×10^{-4} с$^{-1}$.

При температурах деформирования, равноудаленных от T_c, т.е. в *соответственных состояниях* полимерные материалы различной химической природы характеризуются одинаковыми механическими свойствами.

Изменение химической структуры определяет только изменение температуры стеклования полимера, оставляя неизменным (в соответственных состояниях) комплекс механических свойств материала.

Для выяснения природы подобия физико-механического поведения пластиков в соответственных состояниях мы использовали метод аннигиляции позитронов, широко применяемый, в частности, для изучения эволюции свободного объема в полимерах при различных физических и физико-химических воздействиях. Отметим, что этот метод часто подвергается вполне справедливой критики, связанной с тем, что попытки получить количественные характеристики свободного объема основываются на использовании моделей, адекватность которых неочевидна. Вместе с тем признано, что долгоживущие компоненты спектров - время жизни τ_L и интенсивность аннигиляции I_L позитрония (пара электрон-позитрон) - по крайней мере, на качественном уровне характеризуют эффективный размер флуктуационных пор и их концентрацию, соответственно. В Табл. 2.1 приведены указанные аннигиляционные параметры для ряда изученных полимерных систем.

Таблица 2.1

Аннигиляционные параметры для ряда полимеров в зависимости от разности T_c и температуры испытания $T_{исп}$.

№	Образец	T_c, К	$T_{исп}$, К	T_c - $T_{исп}$, град	τ_L, нс	I_L, %
1.	ПММА	393	293	100	2.01	24.8
			320	73	2.09	26.3
			333	60	2.12	26.9
			353	40	2.19	27.7
2.	ПС	353	293	60	2.13	27.1
	Сополимер (ММА-ОМА)					
3.	95 – 5 (мольн.)	378	293	85	2.03	25.6
4.	80 – 20	343	293	50	2.20	26.5
	Сополимер (ММА-ЛМА)					
5.	85 – 15 (мольн.)	338	293	45	2.21	26.8

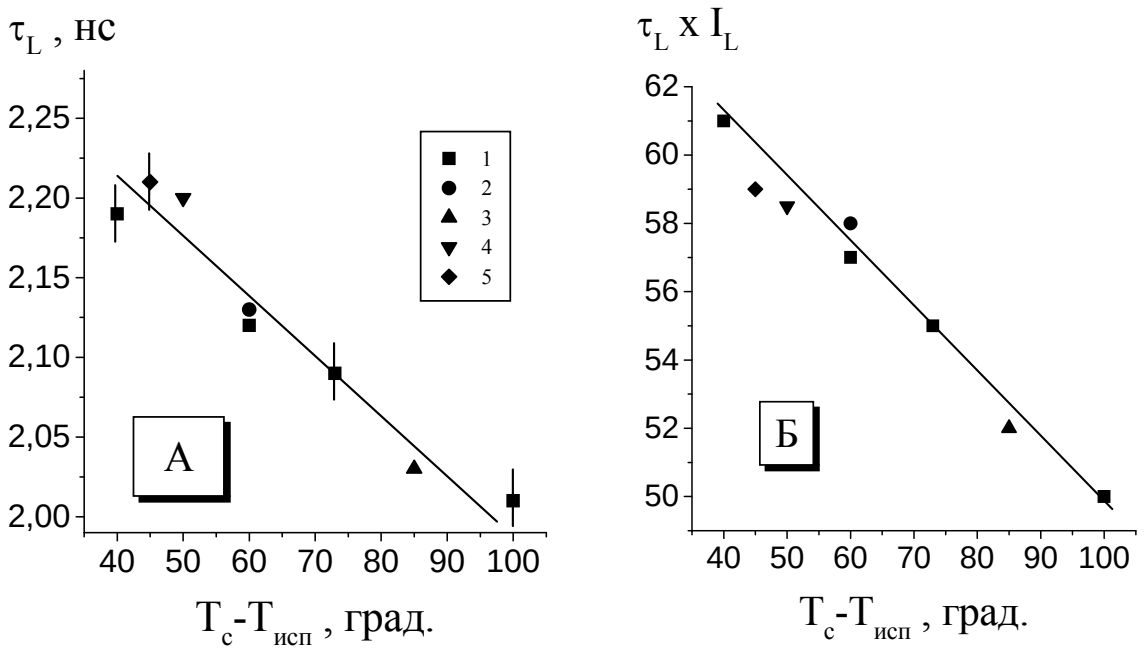


Рис. 2.7. Зависимости времени жизни τ_L (А) и произведения времени жизни на интенсивность аннигиляции $\tau_L \times I_L$ (Б) позитрония от разности между температурой стеклования и температурой испытания для ряда изученных полимеров. Номера экспериментальных точек соответствуют номерам образцов в таблице 2.1.

На Рис. 2.7 приведены зависимости аннигиляционных параметров полимеров различной химической природы от разности температуры стеклования и температуры испытания T_c-$T_{исп}$. Хорошо видно, что в этих координатах влияние температуры на аннигиляционные параметры носит универсальный характер: при температурах испытания, равноудаленных от температуры стеклования, параметры аннигиляционных спектров, характеризующие средний размер дырок, их концентрацию, а следовательно и долю свободного объема в полимерах различной химической природы одинаковы, что указывают на подобие величины свободного в материале при равенстве относительных температур. В связи с этим возникает вопрос: связано ли наблюдаемое подобие распределения свободного объема с экспериментально наблюдаемым подобием механических свойств.

Для различных полимеров взаимосвязь аннигиляционных параметров с напряжением предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ материала удовлетворяет универсальной зависимости (Рис. 2.8). Аналогичные зависимости получены также для модуля упругости полимера и деформации предела вынужденной эластичности.

Характеристики аннигиляционных спектров, характеризующие структуру исходного полимера, однозначно связаны с его механическим поведением.

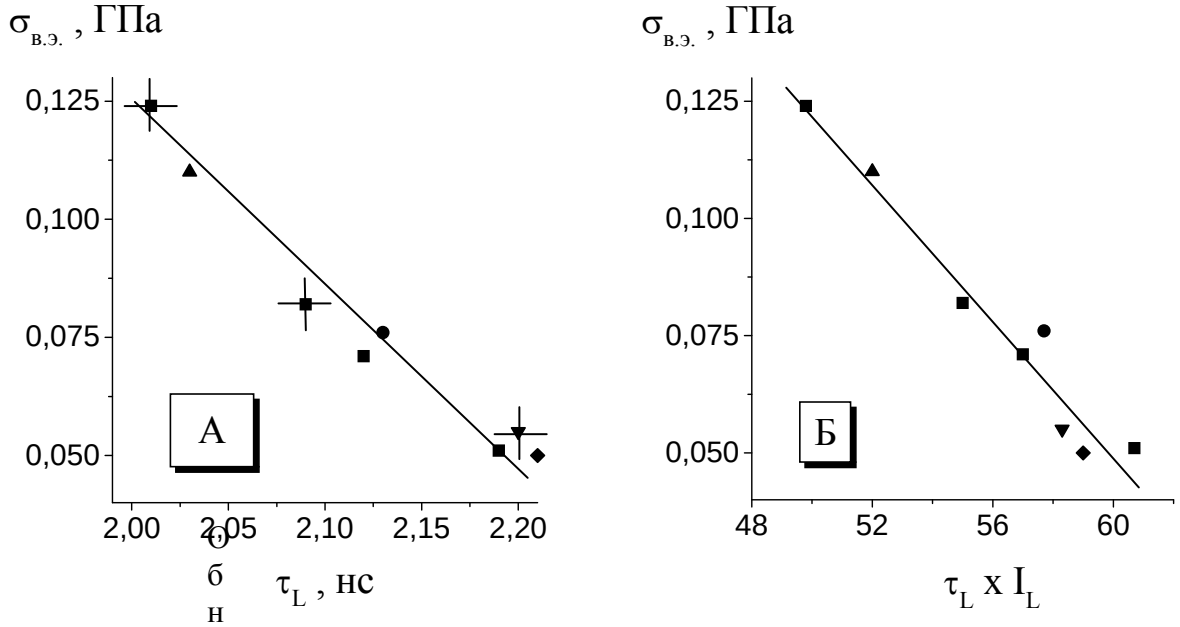


Рис. 2.8. Корреляция между напряжением предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ и аннигиляционными параметрами. Обозначения те же, что на Рис. 2.7.

Обнаруженное подобие механического поведения в соответственных состояниях не является специфической особенностью полимерных стекол. Предложенная процедура обработки температурных зависимостей механических свойств в координатах (*свойство*)=*f*(Δ*T*) применимо и к низкомолекулярным материалам. Для иллюстрации на Рис. 2.9 приведена универсальная температурная зависимость микротвердости для ряда полимерных и низкомолекулярных органических, неорганических и металлических материалов. Аналогичные зависимости существуют и для предела текучести и модуля упругости материала, что свидетельствует об общности природы деформационного поведения аморфных тел независимо от их индивидуального химического строения.

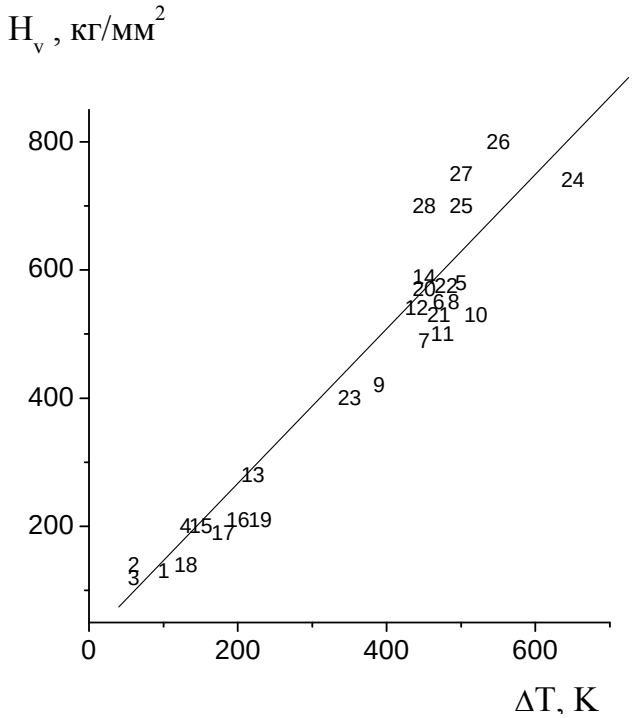


Рис. 2.9. Зависимость микротвердости стекол различной химической природы от разности Δ*T* между температурой стеклования T_c и температурой испытания $T_{исп}$. ПММА (1), ПС (2), ПВХ (3), ПК (4); оптические стекла – К8 (5), БФ12 (6), ТФ3 (7), БК10 (8), ТФ1 (9); листовое стекло (10), калиевосиликатное стекло (11), SiO_2-Al_2O_3-SrO-Li_2O (12), $NaPO_3$-$ZnSO_4$ (13), Na_2O-SiO_2 (14), $NaPO_3$-Li_2SO_4 (15), $NaPO_3$-Na_2SO_4 (16), $NaPO_3$-K_2SO_4 (17), K_2SO_4-$ZnSO_4$ (18), $NaPO_3$ (19), Li_2O-SiO_2 (20), K_2O-SiO_2 (21); металлические стекла - $Ni_{78}Si_{10}B_{12}$ (22), $Pd_{80}Si_{20}$ (23), $Ni_{50}Nb_{50}$ (24), $Fe_{80}P_{13}C_7$ (25), $Fe_{78}Si_{12}B_{10}$ (26), $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ (27), FeNiB (28).

Для изученных полимеров универсальные температурные зависимости механических параметров, аналогичные приведенной на Рис. 2.6, были получены при различных скоростях деформирования. Это позволило построить температурно-скоростные диаграммы основных механических характеристик, таких как модуль упругости E_0, напряжение $\sigma_{в.э.}$ и деформация $\varepsilon_{в.э.}$ предела вынужденной эластичности. В качестве примера на Рис. 2.10 приведена универсальная температурно-скоростная диаграмма предела вынужденной эластичности для карбоцепных пластиков винилового и метакрилового рядов. В общем случае, область применимости этой диаграммы по температурной оси ограничивается снизу величинами $\Delta T \approx 40^o$, а сверху – разностью между температурой стеклования и температурой хрупкости полимера, причем последняя зависит от скорости и режима деформирования.

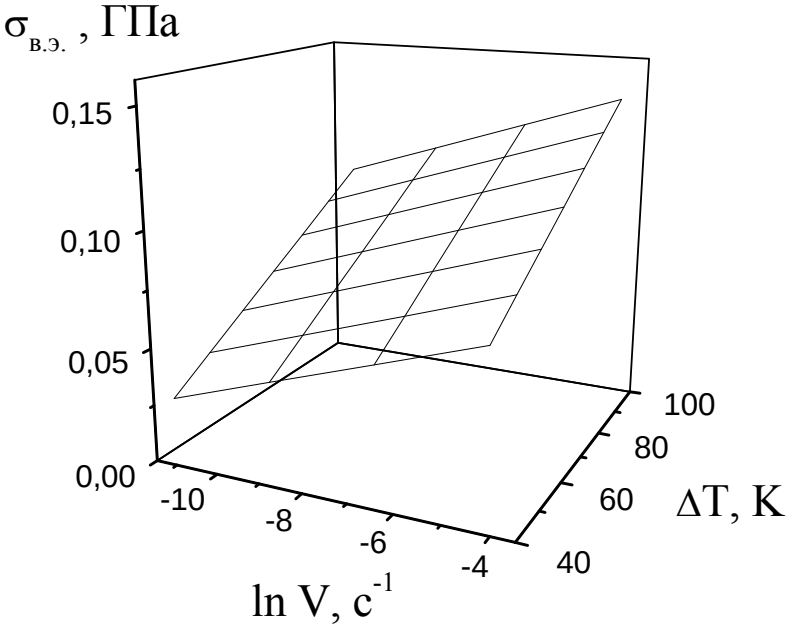


Рис. 2.10. Универсальная температурно-скоростная диаграмма предела вынужденной эластичности для карбоцепных пластиков. Одноосное сжатие.

2.3. Универсальный характер механического поведения пластиков

В предыдущих разделах предложен аппарат унификации физико-механического поведения пластиков как класса материалов при произвольных режимах деформирования.

Данный аппарат включает универсальную деформационную кривую (Рис. 2.2), ряд соотношений (2.1) - (2.4) и универсальные температурно-скоростные диаграммы (Рис. 2.10).

Проанализируем эти результаты с точки зрения одного из наиболее важных свойств полимеров, а, именно, их способности к развитию пластической деформации.

Особо обратим внимание на соотношение (2.4): $\dfrac{\varepsilon_{в.э.}}{\varepsilon_{лин}} = 1.6 \pm 0.1$.

Для полимеров независимо от режима деформирования переход к вынужденно-эластической (в общем случае, пластической) деформации наблюдается, когда приложенное напряжение σ достигает величины напряжения предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ при соответствующей деформации $\varepsilon_{в.э.}$ (Рис. 2.1).

Соотношение (2.4) универсальным образом определяет меру отклонения предела вынужденной эластичности от линейности и является постоянной, указывающей на общность закономерностей развития пластической деформации.

Для пластиков развитие вынужденно-эластической или пластической деформации происходит при отклонении текущей деформации от линейной в **1.6** раза.

Значение этой константы определено из анализа экспериментальных данных для полимеров различной химической природы, каждый из которых испытан в широком диапазоне температур и скоростей при различных видах деформирования по сдвиговому механизму.

Универсальные температурно-скоростные диаграммы, полученные для модуля упругости E_0, напряжения $\sigma_{\text{в.э.}}$ и деформации $\varepsilon_{\text{в.э.}}$ предела вынужденной эластичности (Рис. 2.10), позволяют следующим образом связать механические параметры полимеров с относительной температурой деформирования ΔT и скоростью деформации V:

$$(\textit{параметр}) = A\Delta T \ln\left(\frac{V}{V_0}\right), \qquad (2.9)$$

где A – коэффициент, описывающий изменение механической характеристики при изменении ΔT и логарифма скорости деформации на единицу.

Для изученных карбоцепных полимеров (Приложение 1) температурно-скоростная зависимость $\sigma_{\text{в.э.}}$ характеризуется величиной A, равной 0.0675 ± 0.003 МПа с/град. Отметим, что для поликарбонатов данный параметр имеет другую величину, но также является постоянной. Иными словами, коэффициент A является характеристикой того или иного класса полимерных пластиков. При этом во всех случаях V_0 является константой порядка $10^{-12} \div 10^{-13}$ сек$^{-1}$.

Запишем выражение (2.9) для напряжения предела вынужденной эластичности

$$\sigma_{\text{в.э.}} = A\Delta T \ln\left(\frac{V}{V_0}\right). \qquad (2.10)$$

Отсюда получаем

$$V = V_0 \exp\left(\frac{\sigma_{\text{в.э.}}}{A\Delta T}\right). \qquad (2.11)$$

Очевидно, что выражение (2.11), содержащее параметр материала $\sigma_{\text{в.э.}}$, являются частным случаем общего соотношения, связывающего напряжение σ со скоростью пластической деформации:

$$V = V_0 \exp\left(\frac{\sigma}{A\Delta T}\right) \qquad (2.12)$$

Физический смысл параметра V_0 заключается в том, что эта величина представляет собой минимальную скорость деформации, выше которой данный класс материалов проявляет пластические свойства, присущие полимерным стеклам при температурах ниже T_c. При деформации со скоростями ниже V_0 полимерные стекла ведут себя как жидкости, и их деформационное поведение в этом интервале скоростей деформирования не могут быть описаны в рамках данного соотношения.

Для определения физического смысла параметра A проведем сопоставление выражения (2.12) с известным выражением (1.2) (см. раздел 1.1).

В принятых обозначениях указанные уравнения могут быть записаны следующим образом:

$$V = C\exp(\alpha\sigma / RT), \qquad (2.13)$$

где C – предэкспонента с размерностью [1/с] и α - активационный объем.

Приравняв зависящие от напряжения σ члены уравнений (2.12) и (2.13), получаем

$$\frac{\alpha}{RT} = \frac{1}{A(T_c - T)}$$

или

$$\alpha = \frac{R}{A}\left(\frac{T}{T_c - T}\right). \qquad (2.14)$$

Отношение R/A, имеющее для карбоцепных полимеров величину $(6Å)^3 = \Omega_0$, представляет собой активационный объем при $T = ½\ T_c$.

В связи с этим уравнение (2.12) может быть записано как

$$V = V_0 \exp\left(\frac{\Omega_0\sigma}{R\Delta T}\right). \qquad (2.15)$$

Параметр Ω_o для изученных карбоцепных пластиков является постоянной, и, следовательно, для этого класса материалов уравнение (2.15) представляет собой общую и универсальную взаимосвязь между скоростью пластической деформации, температурой и напряжением.

Обобщенное выражение (2.15) полностью основано на экспериментально полученной универсальной температурно-скоростной зависимости напряжения предела вынужденной эластичности, содержит только постоянные параметры и не требует привлечения представлений об эффективных энергии активации и активационном объеме.

Выражение (2.15) может быть использовано для расчета деформационных кривых в предположении аддитивности упругой и пластической компоненты деформации: $V = V_{упр} + V_{пласт}$. В этом случае скорость деформации выразится соотношением:

$$V = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + V_0 \exp\left(\frac{\Omega_0 \sigma}{R\Delta T}\right), \qquad (2.16)$$

где E – модуль упругости материала.

Это соотношение для случая деформации с постоянной скоростью и при постоянной температуре легко интегрируется и его решение после исключения переменного времени может быть представлено в аналитическом виде следующим образом:

$$\sigma(\varepsilon) = -\frac{R\Delta T}{\Omega_0}\ln\left[\left(1-\frac{V_0}{V}\right)\exp\left(-\frac{E\Omega_0\varepsilon}{R\Delta T}\right)+\frac{V_0}{V}\right]. \qquad (2.17)$$

При этом соотношение, описывающее достижение предела вынужденной эластичности,

$$V = \exp\left(\frac{\Omega_0 \sigma_{в.э.}}{R\Delta T}\right) \qquad (2.18)$$

является естественным условием экстремума деформационной кривой $d\sigma/d\varepsilon = 0$. Поскольку в уравнении (2.16) не подразумеваются ограничения на длительность деформации, решение (2.17) на больших деформациях описывает установившийся стационарный процесс с экстремумом асимптотического типа. Спад напряжения после достижения предела вынужденной эластичности, наблюдаемый на экспериментальных деформационных кривых, обусловлен, по-видимому, началом развития процесса по иному механизму, связанному с ориентацией материала.

Соотношения (2.17) и (2.18) позволяют корректно оценить величину постоянной $\varphi = E_0 \dfrac{\varepsilon_{в.э.}}{\sigma_{в.э.}}$, которая упоминалось выше (раздел 2.1) как универсальная взаимосвязь между основными механическими параметрами полимерного стекла.

Асимптотическое поведение решения (2.17) подразумевает, что точное значение $\sigma_{в.э.}$ достигается при $\varepsilon_{в.э.} = \infty$. Поэтому значение φ удобно определить в точке $\sigma^*_{в.э.}=(1-\lambda)\sigma_{в.э.}$, где λ - малая по сравнению с единицей величина. Деформацию в этой точке примем за $\varepsilon_{в.э.}$. Тогда, используя (2.17) и (2.18) получим:

$$\varphi = \frac{E\varepsilon_{в.э.}}{\sigma_{в.э.}}\left[\frac{(1-\lambda)^{-1}}{\ln\frac{V_0}{V}}\right]\ln\left[\frac{\frac{V_0}{V}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{-\lambda}-1}{1-\frac{V_0}{V}}\right]. \qquad (2.19)$$

Таким образом, φ оказывается слабой функцией только скорости деформации V. При варьировании λ от 10^{-5} до 10^{-7} и скорости деформации от 10^{-5} $с^{-1}$ до 10^{-1} $с^{-1}$ расчетная величина φ изменяется в пределах 1.606 ± 0.15, что количественно соответствует полученным ранее экспериментальным данным (выражение (2.3)). В выполненной оценке значение λ имеет смысл точности экспериментального определения величины $\sigma_{в.э.}$.

Уравнение (2.17) может быть использовано для описания универсальной деформационной кривой (Рис. 2.2) в аналитическом виде. Определим приведенные координаты как $\bar{\sigma} = \sigma / \sigma_{в.э.}$ и $\bar{\varepsilon} = \varepsilon / \varepsilon_{в.э.}$ и запишем выражение (2.10) в виде $\sigma_{в.э.} = -\frac{R\Delta T}{\Omega_0}\ln\frac{V_0}{V}$.

После подстановок этих соотношений в (2.17) получим аналитическую запись для деформационной кривой в координатах $\bar{\sigma} = f(\bar{\varepsilon})$:

$$\bar{\sigma} = \frac{\ln\left(\left(1-\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\varphi\bar{\varepsilon}}+\frac{V_0}{V}\right)}{\ln\left(\frac{V_0}{V}\right)}. \qquad (2.20)$$

Как видно из данного соотношения, форм-фактор деформационной кривой определяется отношением V_0/V и параметром φ, и, следовательно, полученная функция не является строго универсальной. Однако в интервале скоростей деформации $10^2 \div 10^{-12}$ $с^{-1}$ заметное изменение формы кривых наблюдается только при приближении к скорости 10^{-12} $с^{-1}$. Иными словами, в широком диапазоне доступных скоростей деформации зависимость $\bar{\sigma} = f(\bar{\varepsilon})$ неизменна и отражает универсальность экспериментальной деформационной кривой (Рис. 2.2).

Введем приведенную скорость деформации $\overline{V} = V / V_0$ и запишем универсальное уравнение деформации полностью в безразмерном виде

$$\overline{\sigma}(\overline{\varepsilon}) = 1 - \frac{\ln\left((\overline{V} - 1)\overline{V}^{-\varphi\overline{\varepsilon}} + 1\right)}{\ln \overline{V}} . \qquad (2.21)$$

Вычисление производной $d\overline{\sigma} / d\overline{\varepsilon}$ приводит к дифференциальному закону развития деформации

$$\frac{d\overline{\sigma}}{d\overline{\varepsilon}} = \varphi \frac{(\overline{V} - 1)\overline{V}^{-\varphi\overline{\varepsilon}}}{(\overline{V} - 1)\overline{V}^{-\varphi\overline{\varepsilon}} + 1} \qquad (2.22)$$

с очевидными асимптотическими свойствами

$$d\overline{\sigma} / d\overline{\varepsilon}\Big|_{\overline{\varepsilon}=o} = \varphi \frac{\overline{V} - 1}{\overline{V}}$$

и

$$d\overline{\sigma} / d\overline{\varepsilon}\Big|_{\overline{\varepsilon}\to\infty} = 0 .$$

Таким образом

экспериментальные результаты, приведенные в этой главе, позволяют решить методологические задачи, поставленные в разделе 1.3.

Напомним, что круг проблем в данной области сводится к поиску путей универсального описания деформационного поведения полимерных стекол вне зависимости от химической природы материала, температурно-скоростных параметров и режима деформирования.

Решение этих задач возможно с использованием

1. универсальной деформационной кривой (Рис. 2.2);
2. обобщенных соотношений (2.1) – (2.4);
3. универсальной температурно-временной зависимости (Рис. 2.10) и обобщенного соотношения (2.9);
4. универсальной взаимосвязи между скоростью пластической деформации, температурой и напряжением (2.15);
5. универсальных аналитических выражений функции $\sigma = f(\varepsilon)$ (2.17) и (2.21).

Предложенная методология полностью основана на экспериментальных результатах и не требует привлечения структурных моделей, детерминированных механизмов деформации, представлений об элементарных носителях деформации и т.д.

Глава 3. МЕТОДОЛОГИЯ И АЛГОРИТМ УНИФИЦИРОВАННОГО ОПИСАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИКОВ

Подытожим приведенные в предыдущих главах основные результаты.

1. В широком температурно-скоростном интервале деформация полимерных стекол различной химической природы описана универсальной деформационной кривой (Рис. 2.2).
2. Взаимосвязь основных механических параметров пластичного полимера (модуль упругости E_0, напряжение $\sigma_{пр}$ и деформация $\varepsilon_{пр}$ предела упругости, напряжение $\sigma_{в.э.}$ и деформация $\varepsilon_{в.э.}$ предела вынужденной эластичности, деформация $\varepsilon_{лин}$ линейного отклика при $\sigma = \sigma_{в.э.}$) определена соотношениями (2.1) - (2.4)
3. Функция $\sigma = f(\varepsilon)$ в нативных и приведенных координатах описана универсальными аналитическими выражениями (2.17) и (2.21), соответственно.
4. Температурно-скоростные зависимости механических свойств полимера определены универсальной диаграммой (Рис. 2.10) и соответствующим соотношением (2.9).
5. Установлена универсальная взаимосвязь между скоростью пластической деформации, температурой и напряжением (2.15).

Таким образом

сформулирована система закономерностей, соотношений и выражений, универсальным образом описывающая весь комплекс физико-механического поведения пластиков как единого класса материалов независимо от их химической структуры, температурно-временных параметров и режимов деформирования. Данная система полностью основана на экспериментальных результатах и не требует привлечения структурных моделей, детерминированных механизмов деформации, представлений об элементарных носителях деформации и т.д.

С методологической точки зрения предложенный подход позволяет решить задачи, поставленные в разделе 1.3. Напомним, что круг проблем в данной области сводится к поиску универсального аппарата описания физико-механического поведения полимеров, исключающего характеристики индивидуального материала и влияние конкретных условий испытания.

Основой разработанного подхода является использование в качестве параметров приведения физически обоснованных и экспериментально определяемых характеристик, зависящих от режимов деформации, а также, что наиболее существенно, использование не абсолютной, а относительной температуры деформации $\Delta T = T_{\text{с}} - T_{\text{деф}}$.

Данная методология имеет ярко выраженный предсказательный характер. ***Приведенный ниже***

алгоритм оценки и прогнозирования эксплуатационного поведения известного или нового представителя пластиков в произвольно заданных условиях требует лишь независимого определения его температуры стеклования.

С использованием экспериментально полученной температуры стеклования материала универсальная температурно-временная диаграмма (Рис. 2.10) или вытекающее из нее соотношение (2.9) позволяют оценить при заданных температурно-скоростных режимах механические параметры $\sigma_{\text{в.э.}}$ и $\varepsilon_{\text{в.э.}}$ материала.

Подстановка этих характеристик в универсальную деформационную кривую (Рис. 2.2) воспроизводит полную и реальную картину деформационного поведения данного полимера при заданной температуре и скорости деформации.

Предложенный подход позволяет решить и обратную задачу, а, именно, оценку $T_{\text{с}}$ полимера по его механическому поведению при подстановке той или иной механической характеристики (E_0, $\sigma_{\text{в.э.}}$ или $\varepsilon_{\text{в.э.}}$), экспериментально определенной при заданной температуре и скорости деформирования, в универсальные температурно-скоростные диаграммы (Рис. 2.10) или в соотношения (2.9). Эта процедура представляется весьма важной в случаях, когда прямое определение температуры стеклования материала невозможно. Примером таких ситуаций может служить кристаллизация или деструкция в окрестности температуры стеклования.

Разработанная методология представляет собой аппарат полного описания физико-механического поведения данного полимерного стекла при произвольных условиях эксплуатации.

Полученные результаты свидетельствуют, что полимеры различной химической природы могут быть сведены в единый класс материалов, обладающий фундаментальным подобием физико-механического поведения. Критериями подобия служат суммированные выше универсальные закономерности и соотношения.

Вышеизложенное с неизбежностью ставит вопрос:

специфична ли предложенная методология для полимерных материалов?

Как уже было отмечено, в основе данного подхода лежит, во-первых, использование относительной температуры деформации $\Delta T = T_с - T_{деф}$, где температура стеклования $T_с$ служит температурой сравнения. Во-вторых, для универсализации деформационного поведения полимерных стекол использованы приведенные механические характеристики, такие как $\bar{\sigma} = \sigma / \sigma_{в.э.}$ и $\bar{\varepsilon} = \varepsilon / \varepsilon_{в.э.}$, где координаты предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ и $\varepsilon_{в.э.}$ являются параметрами приведения.

В разделе 2.2 упомянуто, что шкала относительных температур $\Delta T = T_с - T_{деф}$ позволяет универсальным образом описать температурную зависимость микротвердости как полимерных, так и низкомолекулярных органических, неорганических и металлических стекол. В случае кристаллических тел в качестве температуры сравнения разумно использовать температуру плавления $T_{пл}$ и записать относительную температуру как $\Delta T = T_{пл} - T_{деф}$.

Предпринятый нами анализ литературных данных по физико-механическому поведению материалов различной природы свидетельствует, что в шкале относительных температур $\Delta T = T_{пл} - T_{деф}$ удается универсально описать температурные зависимости механических характеристик для ряда простых металлов (медь, олово, мягкое железо), сталей, сплавов, монокристаллов TlBr/TlI и построить соответствующие температурно-скоростные зависимости, аналогичные приведенной на Рис. 2.10.

Таким образом, предложенный подход применим для описания физико-механического поведения широкого круга аморфных, слабоупорядоченных и поликристаллических материалов, а также монокристаллов. Вопрос заключается лишь в выборе температуры сравнения, в качестве которой могут выступать температуры релаксационных и фазовых переходов. При этом описание указанных механических и физико-химических характеристик в часто используемой шкале приведенных температур, например, $T / T_{пл}$ или $T / T_с$, как правило, не обладает универсальным характером.

Для универсализации деформационного поведения неполимерных тел в качестве параметров приведения могут быть использованы предел текучести, условный предел текучести и предел прочности материала.

Для образцов армко-железа, сплавов TiNi, К17Н9М14, $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ и композитов на их основе универсальная деформационная кривая в приведенных координатах $\sigma / \sigma_Т = f\left(\varepsilon / \varepsilon_Т \right)$, где $\sigma_Т$ и $\varepsilon_Т$ – напряжение и деформация предела текучести, совпадает в пределах экспериментальной погрешности с кривой, полученной для полимерных стекол (Рис. 2.2).

Для ряда сталей и монокристаллов универсальные деформационные кривые количественно отличаются от указанной зависимости. Однако и в этом случае профиль универсальной деформационной кривой и соответствующие соотношения типа (2.1) - (2.4) являются устойчивыми характеристиками, не зависящими от химического состава материала, способов получения, переработки и модификации, а также режимов деформирования. Естественным

исключением из этого правила являются материалы, претерпевающие фазовые или полиморфные превращения в процессе деформации.

Таким образом, разработанная методология применима к материалам, для которых возможно построение универсальных деформационных кривых и температурно-скоростных диаграмм, аналогичных приведенным на Рис. 2.2 и 2.10. Количественные коэффициенты и соотношения, описывающие эти универсальные зависимости, могут служить признаками подобия и критериями классификации пластичных тел по их физико-механическому поведению. Вытекающие отсюда выражения (2.17), (2.21) и (2.15) являются основой для разработки методов численного описания поведения материала в произвольных условиях эксплуатации.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Исследованные полимеры, условия их испытаний и температуры стеклования

№	Полимер	T_c, °C	Режим деформации	$T_{деф}$, °C
1	ПММА	118	Одноосное растяжение	20 ÷ 110
			Одноосное сжатие	-150 ÷ 110
			Компрессионное сжатие	-150 ÷ 110
2 3 4	ПММА, пластифицированный 5 масс.% ДБФ 10 20	109 98 70	Одноосное растяжение	-20 ÷ 80
			Одноосное сжатие	-150 ÷ 80
			Компрессионное сжатие	-150 ÷ 80
5	ПВХ	92	Одноосное сжатие	-40 ÷ 80
			Компрессионное сжатие	-80 ÷ 60,
6 7 8	ПВХ, пластифицированный 5 масс.% ДОФ 9 16	78 73 55	Одноосное сжатие	-80 ÷ 40
			Компрессионное сжатие	-80 ÷ 40
9	ПС	80	Одноосное сжатие	-20 ÷ 70
10	Сополимер стирол/акрилонитрил 40-60 (мольн.)	110	Одноосное сжатие	20 ÷ 80
11 12 13	Сополимер ММА/БМА 80-20 (мольн.) 70-30 50-50	90 82 63	Одноосное сжатие	20 20 20
14 15 16	Сополимер ММА/ОМА 95-5 (мольн.) 90-10 80-20	105 90 72	Одноосное сжатие	20 20 20
17 18 19	Сополимер ММА/ЛМА 95-5 (мольн.) 90-10 85-15	95 80 65	Одноосное сжатие	20 20 -40 ÷ 50
20	Сополимер ММА/МАК 75-25 (масс.)	147	Одноосное сжатие	20
21	ПК	153	Одноосное сжатие	20 ÷ 110
			Компрессионное сжатие	-150 ÷ 120

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Неэкспоненциальные релаксационные процессы в механике пластичных тел

Характерным признаком универсальных соотношений и закономерностей, приведенных в Гл. 2 и 3, является то, что все они могут быть сформулированы только в шкале относительных температур $\Delta T = T_c - T$, где T_c – температура стеклования материала. Одним из таких соотношений, базирующейся на относительных температурах, является универсальное кинетическое уравнение пластической деформации (выражение (2.16)):

$$v = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + v_0 \exp\left(\frac{\Omega_0 \sigma}{R\Delta T}\right).$$

Это уравнение может быть использовано для расчета деформационных кривых в предположении аддитивности упругой и пластической компоненты деформации: $v_{\text{полн}} = v_{\text{упр}} + v_{\text{пласт}} = v$.

Деформационные процессы, подчиняющиеся выражению (2.16), относятся к классу явлений описываемых обобщенным двухпараметрическим дифференциальным законом:

$$\frac{d\Xi(x)}{dx} = a\frac{(b-1)b^{-ax}}{(b-1)b^{-ax}+1} \qquad \text{(П-1)}$$

с общим решением:

$$\Xi(x) = 1 - \frac{\ln\left((b-1)b^{-ax}+1\right)}{\ln b}, \qquad \text{(П-2)}$$

где a и b – параметры процесса.

Переменные в выражениях (П-1) и (П-2) также как и их параметры не имеют физической размерности. Принципиальным следствием этого закона является независимость параметров a и b, в частности, от температуры, которая проявляется в реальном процессе только через факторы приведения уравнения к безразмерному виду. По-видимому, это является указанием на то, что уравнение (П-1) описывает более широкий круг явлений, чем деформационные процессы и, соответственно, функциональные зависимости реальных переменных не только от температуры. Однако природа этого класса явлений пока не установлена.

Вместе с тем получена возможность проанализировать типы процессов, описываемых решением (П-2), в зависимости от значений параметров уравнения (по физическому смыслу рассматриваются только положительные значения x). Отметим, прежде всего, что при $b \to 1$ решение обращается в 0 при любых значениях x и параметра a. Таким образом,

$$\Xi(x)\big|_{b=1} \equiv 0 .$$

При b отличающемся от 1 выделим следующие базовые решения:

1. $a < 0$; $b > 1$

В этом случае (Рис.1А) функция $\Xi(x)$, за исключением весьма малой окрестности около $x = 0$, описывает развитие процесса по линейному закону вида:

$$\Xi(x) = ax$$

2. $a > 0$; $b > 1$

Этому случаю подчиняются, в частности, деформационные процессы. На Рис.1Б показана эволюция функции $\Xi(x)$ при возрастании параметра b. Предельная форма функции при неограниченном возрастании b может быть определена следующими соотношениями:

$$\Xi(x) = ax \qquad \text{при } x \le 1/a$$

и

$$\Xi(x)=1 \qquad \text{при } x > 1/a.$$

3. $a < 0$; $b < 1$

На Рис.1В представлена картина изменения функции $\Xi(x)$ при уменьшении параметра b. Видно, что по мере его уменьшения функция весьма быстро сходится к ступенчатой форме и, следовательно ее предельным видом при $b \to 0$ является Θ – функция

$$\Xi(x) = \Theta(x).$$

4. $a > 0$; $b < 1$

Рисунок 1Г демонстрирует эволюцию функции $\Xi(x)$ для данного сочетания параметров. В этом случае линейное развитие процесса в некоторой области значений x при критическом значении аргумента $x_{\text{кр}} = a^{-1}\dfrac{\ln(1-b)}{\ln b}$ сменяется неограниченным ростом функции.

По мере уменьшения b развитие процесса стягивается к точке $x = 0$ и предельная форма соответствует δ – функции:

$$\Xi(x) = \delta(x).$$

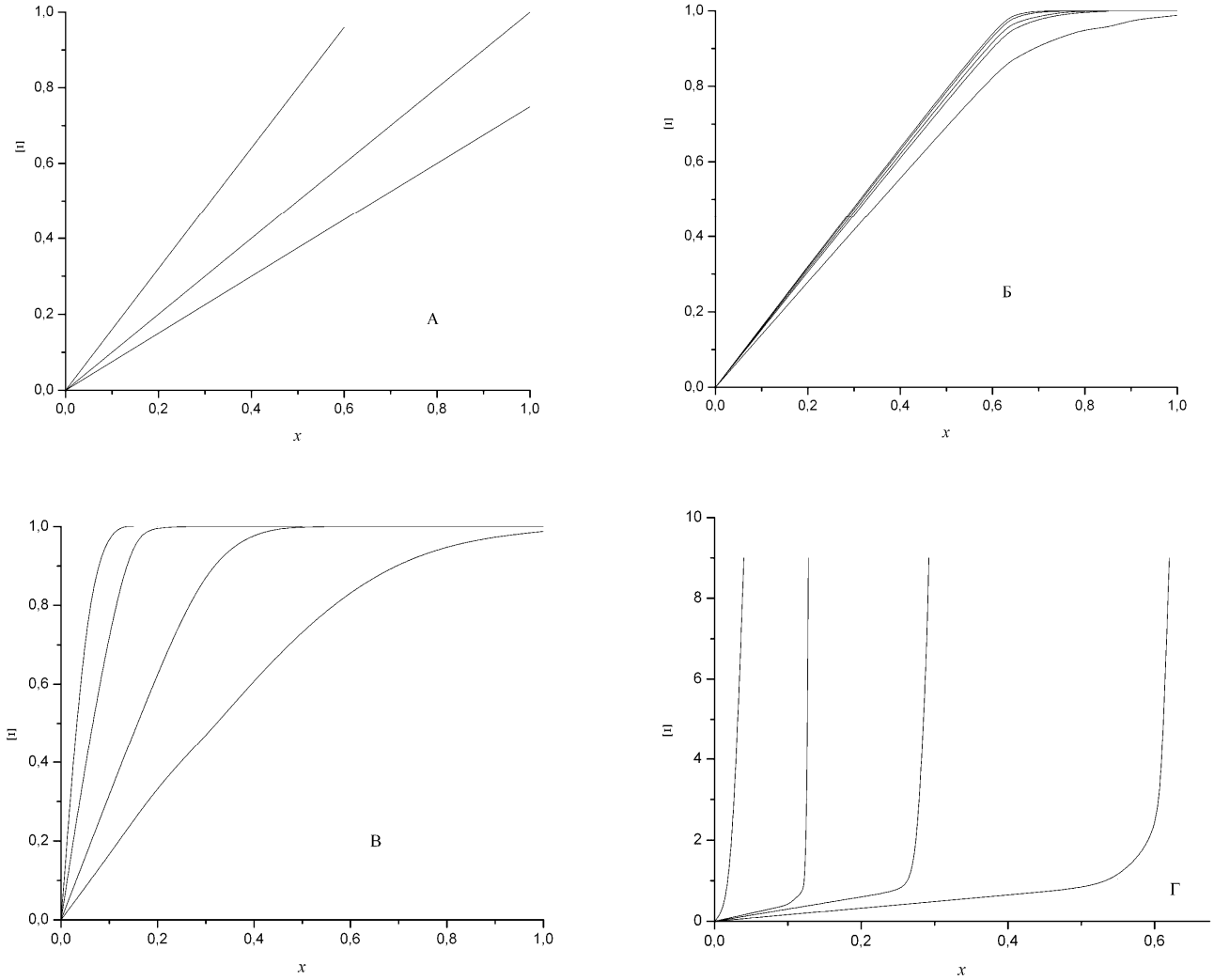


Рис. П-1. Базовые решения функции $\Xi(x)$

Таким образом функция $\Xi(x)$, в зависимости от значений параметров a и b описывает практически все известные типы переходных процессов релаксационного типа, начиная от линейного закона (Рис. 1А) и заканчивая процессами, заканчивающимися "катастрофой" (Рис. 1Г). Однако ни один из рассмотренных вариантов не сводятся к классическим экспоненциальным зависимостям, при которых выполнялось бы исходное соотношение:

$$\frac{d\Xi(x)}{dx} = k\Xi(x), \qquad \text{(П-3)}$$

решением которого являются линейные комбинации экспоненты e^{kx}.

Используя потенцированную форму выражения (П-2) при подстановке ее в выражение (П-1) легко убедиться, что найденная функция $\Xi(x)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению:

$$\frac{d\Xi(x)}{dx} = a\left(1 - b^{\Xi(x)-1}\right). \qquad \text{(П-4)}$$

Таким образом

принципиальное отличие выражения (П-4) от классического экспоненциального закона заключается в том, что случай $b=e$ следует рассматривать как частный. В реальности возможно существование переходных процессов, для которых b может меняться в широких пределах.

По существу параметр b является одной из переменных процесса. В этом смысле выражение (П-4) следует рассматривать как обобщенный закон, описывающий переходные процессы более широко по сравнению с простой экспоненциальной формой.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

К вопросу о признаках подобия, критериях новизны и принципах классификации конструкционных материалов

В настоящее время понятия ***«новизна»*** материала и ***«новый»*** материал трактуют достаточно широко по признакам

- молекулярной (химической) структуры;
- состава;
- надмолекулярной структуры;
- эксплуатационной характеристики.

Любой образец, отличающийся от существующих молекулярной и надмолекулярной структурой, составом, а также имеющий хотя бы незначительное изменение эксплуатационных характеристик в нужную сторону, может быть представлен как «новый» материал.

Для того чтобы понять, чем вновь полученный материал отличается от аналогичных, необходимо сначала понять, чем известные материалы похожи друг на друга.

Таким образом

систематизация признаков ***«новизны»*** требует поиска признаков ***«подобия»***.

Отметим, что тестирование и спецификацию вновь полученных материалов проводят при стандартных температурно-скоростных режимах согласно существующим ГОСТам. Очевидно, что методами химической, физической и физико-химической модификации можно в широких пределах варьировать абсолютные величины механических параметров, измеренных в строго заданных «гостовских» условиях. Эту ситуацию наглядно иллюстрирует Рис. 1.1А – изменение молекулярной (химической) структуры полимера за счет выбора определенных (со)мономеров позволяет кардинально менять эксплуатационные свойства пластиков при фиксированных температуре и скорости деформирования.

В приведенных или соответственных состояниях

все изученные пластики характеризуются единым комплексом свойств, который задан

1. универсальной деформационной кривой (Рис. 2.2);
2. взаимосвязью основных механических характеристик материала (выражения (2.3) и (2.4));
3. универсальными температурно-скоростными диаграммами того или иного механического параметра пластика (Рис. 2.10).

Из факта существования универсальной деформационной кривой и унифицированной взаимосвязи механических характеристик следует, что

пластики характеризуются фиксированным балансом «жесткость-пластичность», изменить который при использовании традиционных методов химической и физикохимической модификации *невозможно*. Увеличение жесткости достигается за счет снижения пластичности и наоборот.

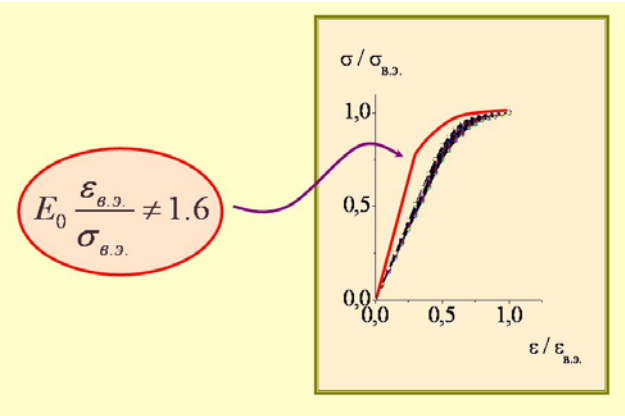
Существование универсальной температурно-скоростной диаграммы свидетельствует, что

1. При температурах, равноотстоящих от температуры стеклования, механические свойства пластиков различной химической структуры одинаковы
2. Химическая структура пластика определяет только его температуру стеклования

Вышеперечисленные закономерности и выражения могут служить ***признаками подобия*** физико-механического поведения пластиков.
Если вновь полученный пластик удовлетворяет универсальным зависимостям, приведенным на Рис. 2.2 и 2.10, и выражениям (2.3) и (2.4), то он не ***«нов»***, а ***«подобен»*** уже существующим.

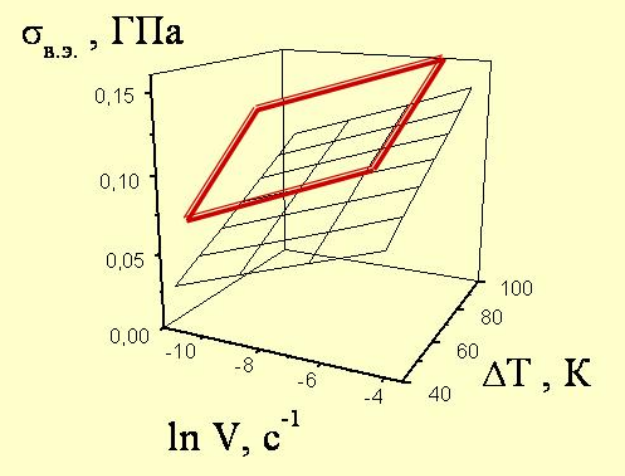
Критерий «новизны» материала

отклонение от выявленных признаков подобия.

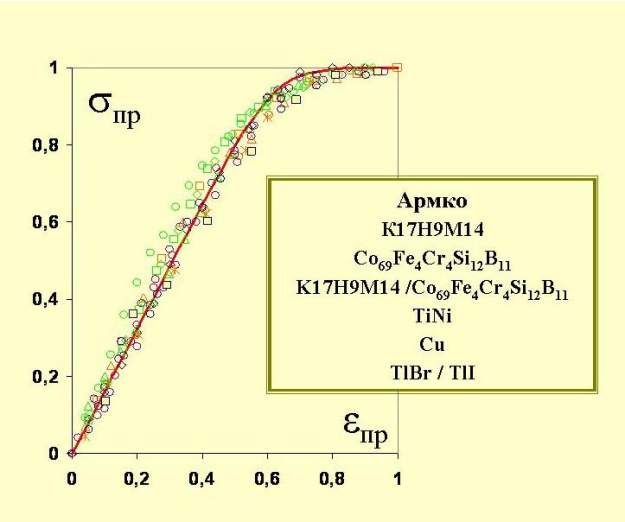


А. Деформационная кривая в приведенных координатах для *нового* материала (красная кривая на рисунке слева) отклоняется от универсальной.

Б. Количественная корреляция механических параметров *нового* материала, выраженная в терминах соотношений типа (2.3) и (2.4), отличается от унифицированной величины, равной 1.6.



В. Температурно-скоростная диаграмма, построенная для *нового* материал с использованием шкалы относительных температур (красная плоскость на рисунке слева), отклоняется от универсальной.



Разработанный подход для оценки новизны материала по признакам подобия не является специфическим для пластиков на основе полимерных стекол.

Для ряда простых металлов, сплавов и металлических стекол деформационная кривая в приведенных координатах количественно соответствует таковой, полученной для полимеров (красна кривая на рисунке слева).

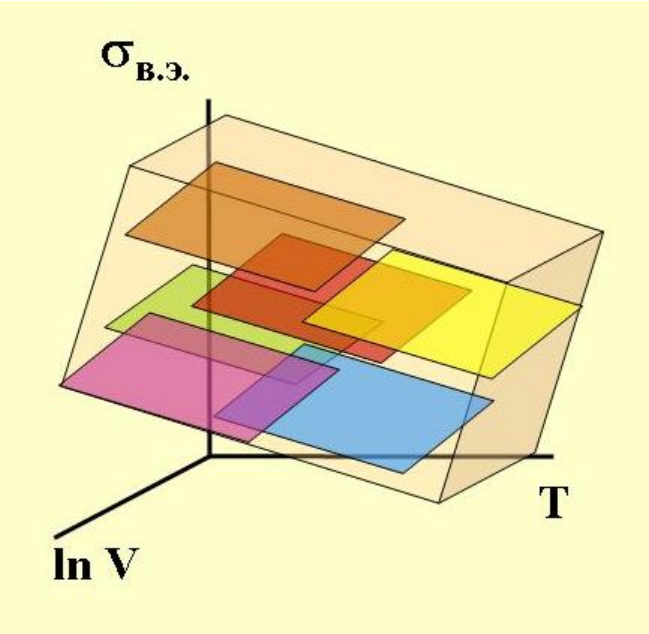
Однако деформационное поведение металлов и низкомолекулярных кристаллов намного разнообразнее, чем для пластичных полимеров. Тем не менее, и для указанных материалов существование аналогичных признаков подобия не вызывает сомнения. Основная задача в этом случае сводится к поиску физически обоснованных и экспериментально определяемых параметров приведения

К вопросу о классификации пластиков и конструкционных материалов

В настоящее время пластики подразделяют на отдельные классы по признакам

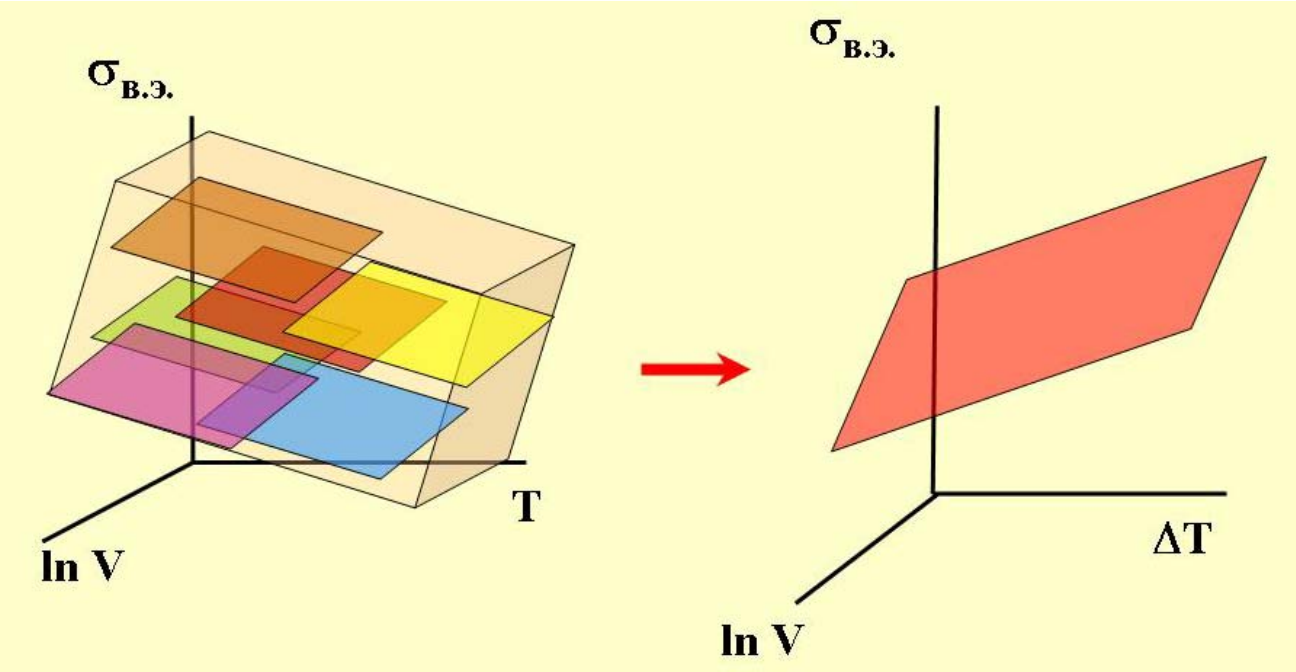
- химической структуры (акриловые, виниловые, полиолефины, полиамиды, полиэфиры и т.п.);
- способа синтеза (полимеризационные и поликонденсационные);
- способа переработки (термопласты и реактопласты);
- структуры и фазового состояния (аморфные и полукристаллические).

Результаты, полученные в данной работе, позволяют предложить следующий принцип классификации пластиков и, в общем случае, конструкционных материалов.

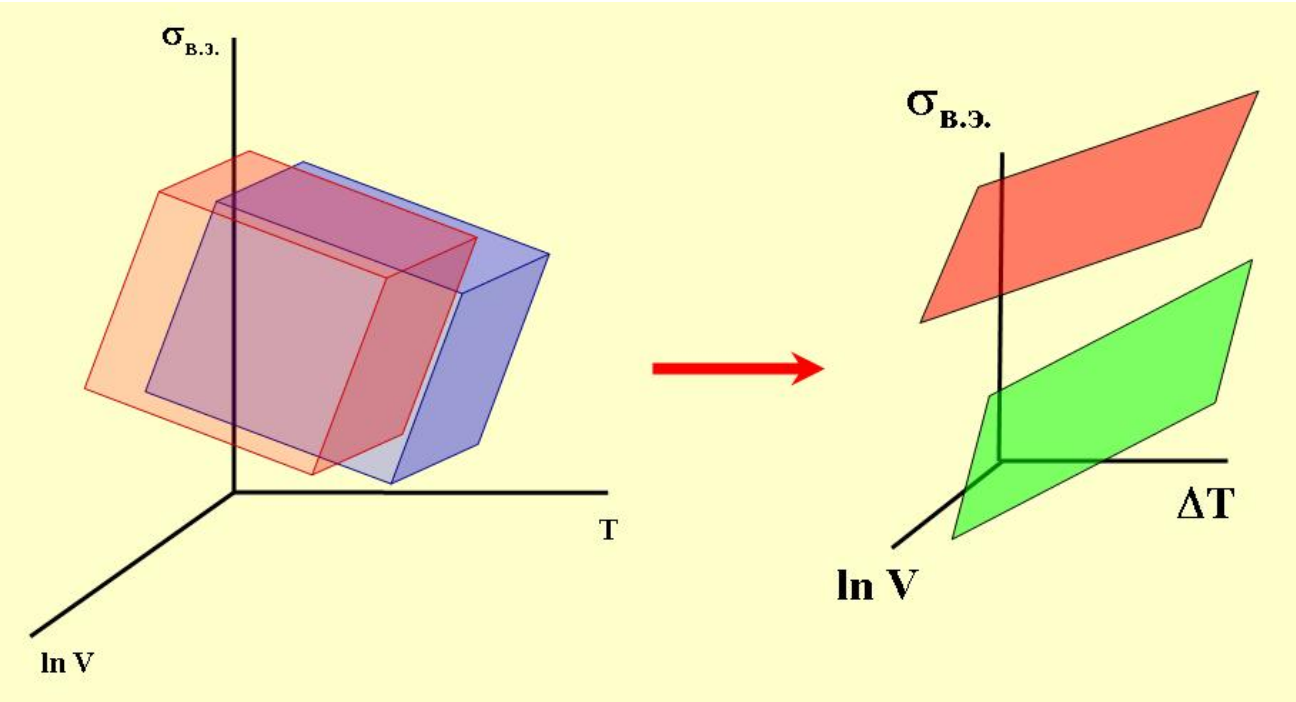


Рассмотрим поведение пластика в координатах (*параметр*) = f (V, T), взяв в качестве параметра предел вынужденной эластичности как меру пластичности материала (рисунок слева). Для индивидуального пластика (плоскости разного цвета) пластичность реализуется в пределах *поверхности.* Для данного класса пластичность реализуется в пределах объема, заданного набором поверхностей для индивидуальных представителей класса.

При этом переход с поверхности на поверхность в пределах данного объема ***«разрешен»*** и легко осуществляется за счет химической и физико-химической модификации пластика, например, сополимеризация и пластификация.



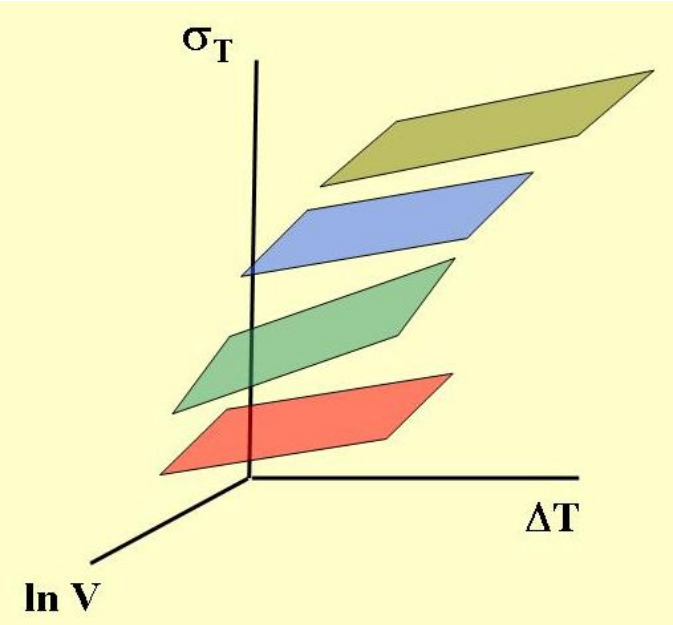
Замена T на ΔT = $T_c - T_{деф}$
приводит к вырождению «объема» пластичности данного класса в поверхность.



Для двух или более классов пластиков «объемы» пластичности взаимопроникают. Примерами таких классов могут служить (мет)акриловые и виниловые полимеры и их сополимеры (образцы 1 – 20, Приложение 1) (i) и поликарбонаты (ii).

Замена T на ΔT
приводит к вырождению «объемов» пластичности данных классов в дискретные поверхности.

При этом переход с поверхности на поверхность ***«запрещен»*** и не может быть реализован известными методами модификации.



Следует ожидать, что в указанных координатах для базовых и строго определенных классов пластичных тел (*пластиков, металлических стекол, металлов, кристаллов*) их механические параметры (например, предел текучести σ_T) будут меняться в пределах ряда дискретных плоскостей.

Иными словами,

температурно-временные зависимости механических характеристик известных пластичных материалов, классифицированных по признаку подобия, сводятся к набору дискретных поверхностей.

Схематически эта ситуация изображена на рисунке слева.

Возникает закономерный вопрос о природе и принципах получения материалов, лежащих вне этих плоскостей. Использование известных методов структурной модификации, легирования, сплавления и т.п., как правило, не приводят к выходу за рамки упомянутых выше признаков подобия и, следовательно, не приводят к производству материалов, заполняющих нишу между приведенными базовыми плоскостями. Очевидно, методология производства принципиально новых материалов лежит в области получения гибридных композитов и нанокомпозитов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Список использованных сокращений

БМА	бутилметакрилат
ДБФ	дибутилфталат
ДОФ	диоктилфталат
ЛМА	лаурилметакрилат
МАК	метакриловая кислота
ММА	метилметакрилат
ОМА	октилметакрилат
ПБМА	полибутилметакрилат
ПВА	поливинилацетат
ПВХ	поливинилхлорид
ПК	поликарбонат
ПЛМА	полилаурилметакрилат
ПММА	полиметилметакрилат
ПОМА	полиоктилметакрилат
ПС	полистирол