

Максим Сергеевич Аржаков

# Релаксационные явления в полимерах



**Аржаков Максим Сергеевич**

*доктор химических наук*

*профессор кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета*

*Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова*

**Релаксационные явления в полимерах**

С единых позиций, основанных на температурно-временной эквивалентности, рассмотрены природа и структурно-физическая картина релаксационных явлений в полимерах, а также их роль, определяющая формирование требуемого комплекса эксплуатационных свойств полимерных материалов и оптимальные режимы переработки термопластов.

Книга снабжена рядом приложений, детализирующих методологию экспериментальных исследований релаксационных явлений, особенности структурной организации полимеров, а также подходы к унифицированному описанию деформационных процессов, вытекающие из релаксационного характера физико-механического поведения материалов.

Для специалистов и научных сотрудников, профессиональная деятельность которых связана с изучением различных аспектов физической химии, физики и механики полимеров, а также для студентов и аспирантов естественнонаучных факультетов университетов, колледжей и ВУЗов.

104 рис.; Библиография: 188 ссылок; 136 с.; 10.46 усл. печ. л.

ISBN 978-1-77192-391-0

Издательство Accent Graphics Communications, Montreal, 2018

# Оглавление

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Введение</b>  | <b>5</b>  |
| <b>Глава 1. Вязкоупругость и релаксация</b>                                      | <b>9</b>  |
| 1.1. Механические модели вязкоупругого тела                                      | 10        |
| 1.2. Молекулярно-кинетические основы физико-механического поведения аморфных тел | 16        |
| 1.3. Вязкоупругость и релаксационные свойства аморфных полимеров                 | 20        |
| 1.4. Принцип температурно-временной суперпозиции                                 | 28        |
| <b>Глава 2. Релаксационные переходы в некоторых классах полимеров</b>            | <b>32</b> |
| 2.1. Аморфные полимеры   | 33        |
| 2.1.1. Релаксационный $\beta$ -переход   | 35        |
| 2.1.2. Релаксационный $\alpha$ -переход и стеклование                            | 37        |
| 2.1.3. Релаксационный переход «жидкость – жидкость» ( $\Pi$ -переход )           | 41        |
| 2.1.4. О взаимосвязи $\beta$ -, $\alpha$ - и $\Pi$ -переходов                    | 43        |
| 2.2. Пластифицированные полимеры   | 44        |
| 2.2.1. Внутримолекулярная (молекулярная) пластификация                           | 44        |
| 2.2.2. Межструктурная пластификация  | 48        |
| 2.3. Полукристаллические полимеры  | 51        |
| <b>Глава 3. Релаксационный характер фазовых превращений полимеров</b>            | <b>55</b> |
| <b>Глава 4. Релаксационные аспекты пластической деформации полимеров</b>         | <b>67</b> |
| 4.1. Полимерные стекла   | 68        |
| 4.2. Полукристаллические полимеры  | 73        |
| <b>Глава 5. Релаксация деформированных полимеров</b>                             | <b>77</b> |
| 5.1. Релаксация латентной энергии деформированных полимерных стекол              | 79        |
| 5.2. Релаксация размеров деформированных полимерных стекол                       | 82        |
| 5.3. Физическое старение деформированных полимерных стекол                       | 86        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Глава 6. Переход «хрупкость – пластичность» и<br/>низкотемпературная граница пластичности полимеров</b> | <b>89</b>  |
| <b>Глава 7. Релаксационные процессы при переработке<br/>термопластичных полимеров</b>                      | <b>98</b>  |
| <i>(Совместно с С.А. Аржаковым)</i>  |            |
| <b>7.1. Монолитизация порошков в режиме «<math>P-T</math>»</b>   | <b>100</b> |
| <b>7.2. Монолитизация порошков в режиме «<math>T-P</math>»</b>   | <b>105</b> |
| <b>Приложение 1. Термомеханический анализ</b>  | <b>108</b> |
| <b>1. Статический термомеханический анализ</b>   | <b>108</b> |
| <b>2. Динамический термомеханический анализ</b>  | <b>109</b> |
| <b>Приложение 2. Структура аморфных полимеров</b>  | <b>115</b> |
| <b>Приложение 3. Структура полукристаллических<br/>полимеров</b>   | <b>118</b> |
| <b>Приложение 4. К вопросу об унификации<br/>деформационного поведения полимерных стекол</b>               | <b>122</b> |
| <i>(Совместно с С.А. Аржаковым и Г.М. Луковкиным)</i>  |            |
| <b>Литература</b>  | <b>130</b> |

# Глава 1.

## Вязкоупругость и релаксация

Механические свойства физических тел, в том числе и полимеров, определяют их отклик на внешнее силовое воздействие.

Под действием *напряжения*  $\sigma = F / S_{\text{п.с}}$ , где  $F$  – приложенная сила,  $S_{\text{п.с}}$  – площадь поперечного сечения образца, физическое тело деформируется, меняя при этом форму и размеры.

Величину *деформации* оценивают как относительное изменение размеров тела. Например, в случае одноосного растяжения деформацию определяют как  $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$ , где  $l$  – линейный размер деформированного тела;

$l_0$  – исходный линейный размер.

*Взаимосвязь напряжения и деформации описывается двумя базовыми законами:*

для идеально упругих тел – *законом Гука*

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (1.1)$$

где  $E$  – модуль упругости или модуль Юнга.

для идеальных жидкостей – *законом Ньютона*

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (1.2)$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости;  $d\varepsilon / dt$  – скорость деформации или скорость вязкого течения.

В подавляющем большинстве случаев *поведение реальных конденсированных тел, особенно полимеров, является комбинацией упругости и вязкого течения. Такое поведение обозначают как вязкоупругость, а подобные тела называют вязкоупругими.*

Релаксационная природа вязкоупругости проявляется как зависимость механического поведения материала от времени наблюдения или от времени силового воздействия.

Например, если наблюдать за куском битума в течение часа, то за этот промежуток времени он полностью сохранит свой объем и форму, что является признаком твердого тела. Растекание битума при комнатной температуре под действием собственного веса, т.е. жидкоподобное поведение при сохранении объема, но не формы, становится заметным лишь при увеличении времени наблюдения до нескольких недель. Тот же битум при очень быстром (ударном) нагружении демонстрирует отклик, типичный для упругого твердого тела и описываемый законом Гука. При силовом воздействии, приложенном к образцу в течение длительного времени, битум течет, как вязкая жидкость, в соответствии с законом Ньютона.

Еще в XIX в. для объяснения зависящего от времени отклика вязкоупругих природных смол (гудрон, битум, деготь и т.д.) были предложены механические модели, поведение которых рассмотрено ниже.

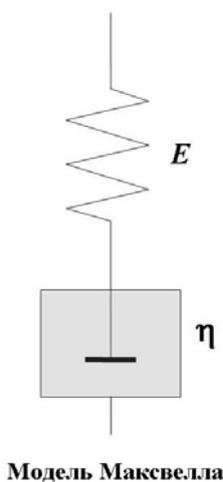
## 1.1. Механические модели вязкоупругого тела

Базовыми элементами механических моделей являются пружина и поршень в вязкой жидкости [1 – 7].

Деформация пружины с модулем упругости  $E$  подчиняется закону Гука (выражение (1.1)), причем при разгрузке пружина упруго релаксирует, возвращаясь в исходное состояние, т.е. принимая исходные размеры. Иными словами, в режиме «нагрузка – разгрузка» остаточная деформация пружины  $\epsilon_{ост}$  равна нулю ( $\epsilon_{ост} = 0$ ).

Движение поршня в жидкой среде с вязкостью  $\eta$  подчиняется закону Ньютона (выражение (1.2)). При разгрузке поршень не возвращается в исходную позицию, и остаточная деформация системы  $\epsilon_{ост}$  равна заданной деформации  $\epsilon$  ( $\epsilon_{ост} = \epsilon$ ).

**Механическая модель Максвелла** представляет собой последовательно соединенные упругий элемент (пружина с модулем упругости  $E$ ) и вязкостный элемент (поршень в жидкости с вязкостью  $\eta$ ).



Модель Максвелла

При растяжении общая деформация модели Максвелла складывается из упругой деформации пружины  $\epsilon_{упр}$  и деформации  $\epsilon_{\eta}$ , обусловленной движением поршня в вязкой среде:

$$\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{\eta} \quad (1.3)$$

После дифференцирования и соответствующей подстановки с учетом законов Гука и Ньютона получим

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.4a)$$

или

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\epsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\eta/E} \quad (1.4б)$$

При мгновенном растяжении до заданной величины деформации  $\varepsilon$  в модели возникает мгновенное напряжение  $\sigma_0$ , вызванное деформированием упругой пружины. Если заданную деформацию поддерживать постоянной, то пружина стремится упруго возвратиться в исходное состояние. Это требует перемещения поршня в вязкой жидкости, что определяет замедленный характер релаксации модели. Такое поведение отслеживать по временной зависимости  $\sigma = f(t)$  (рис. 1.1a) или, иными словами, по **релаксации напряжения**.

В условиях эксперимента по релаксации напряжения  $\varepsilon = \text{const}$  и  $d\varepsilon/dt = 0$ . В этом случае выражение (1.4б) записывают как

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\eta/E}.$$

После интегрирования получаем

$$\ln \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = -\frac{t}{\eta/E}$$

или

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\eta/E}}, \quad (1.5a)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma_t$  – начальное и текущее напряжение, соответственно.

Выражение (1.5a) диктует экспоненциальное уменьшение напряжения за счет упругого отклика пружины, заторможенного перемещением поршня в вязкой среде.

Отношение  $\eta/E$  в показателе степени выражения (1.5a) является константой, контролирующей скорость релаксации. Это отношение имеет размерность времени, и было названо временем релаксации модели  $\tau$ . С учетом этого фактора выражение (1.5a) записывают в виде

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (1.5б)$$

С физической точки зрения, величина  $\tau = \eta/E$  отражает соотношение между вязким и упругим откликом системы. Чем больше вязкость жидкости и чем ниже модуль упругости пружины, тем больше значение  $\tau$ .

В эксперименте по **ползучести** или релаксации деформации систему в момент времени  $t = 0$  мгновенно нагружают напряжением  $\sigma$ , которое поддерживают постоянным в течение всего эксперимента. В этих условиях  $\sigma = \text{const}$ ,  $d\sigma/dt = 0$ , и выражение (1.4a) принимает вид

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad \text{или} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{E\tau}.$$

После интегрирования получаем

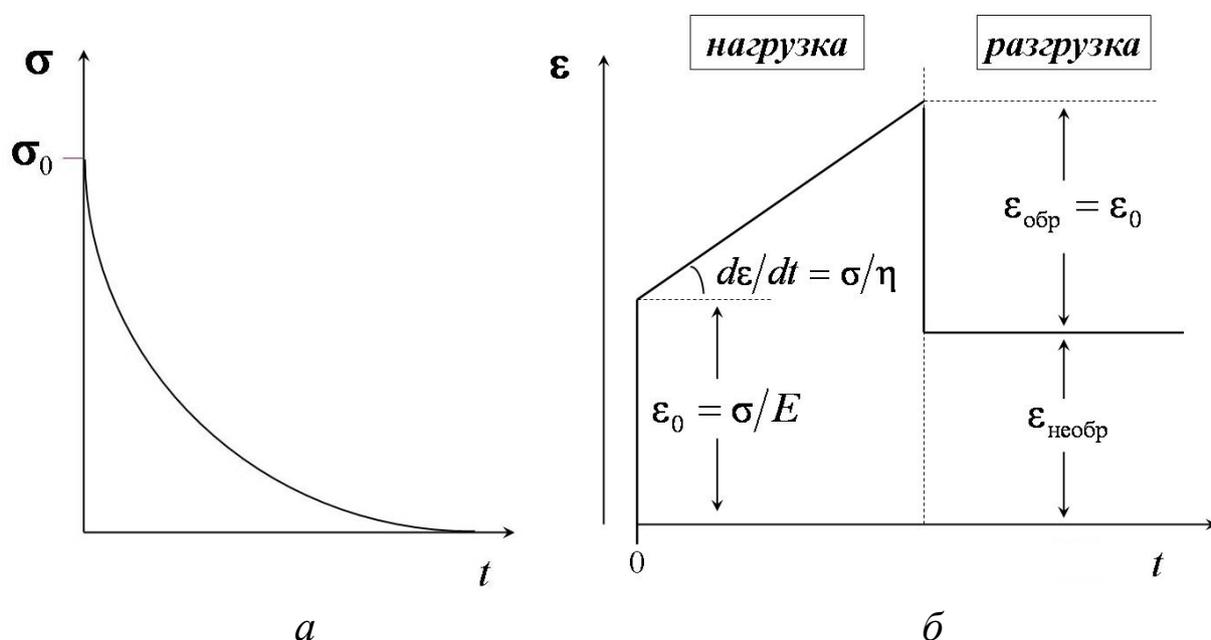
$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \frac{\sigma}{\eta} t \quad (1.6a)$$

или

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 + \frac{\sigma}{E\tau} t. \quad (1.6b)$$

Выражения (1.6a) и (1.6b) свидетельствуют, что при постоянной нагрузке деформация модели Максвелла развивается по линейному закону,

причем скорость деформации  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  прямо пропорциональна приложенному напряжению  $\sigma$  и обратно пропорциональна вязкости жидкости  $\eta$ , модулю упругости пружины  $E$  и времени релаксации  $\tau$ . Подобное поведение показано на рис. 1.1б.



**Рис. 1.1. Типичное поведение модели Максвелла в эксперименте по релаксации напряжения (a) и по ползучести (б)**

В условиях эксперимента в начальный момент времени модель мгновенно откликается на воздействие упругим растяжением пружины на величину  $\varepsilon_0 = \frac{\sigma}{E}$ . Дальнейшая деформация обусловлена движением поршня в вязкой жидкости со скоростью, равной  $\frac{\sigma}{\eta}$  (рис. 1.1б).

При разгрузке, т.е. при обнулении напряжения модель мгновенно релаксирует за счет сжатия пружины, причем величина обратимой деформации  $\varepsilon_{\text{обр}}$  в точности соответствует упругой деформации –  $\varepsilon_{\text{обр}} = \varepsilon_0$ .

Остаточная деформация  $\varepsilon_{\text{ост}}$  или, что то же самое, необратимая часть полной деформации модели  $\varepsilon_{\text{необр}}$ , определяется перемещением поршня в вязкой жидкости.

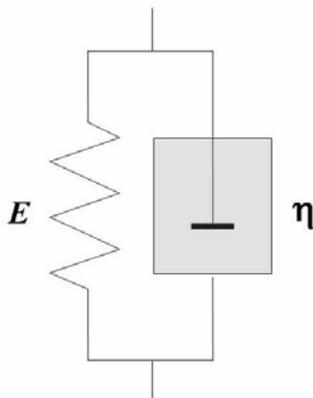
Следовательно, **модель Максвелла предсказывает сосуществование обратимой и необратимой составляющих деформации**, причем очевидно, что общая деформация является их суммой:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{обр}} + \varepsilon_{\text{необр}}.$$

Отметим, что соотношение  $\varepsilon_{\text{обр}}/\varepsilon_{\text{необр}}$  уменьшается по мере роста времени нагружения  $t$ : при  $t \rightarrow 0$  наблюдается только упругая, обратимая деформация, а при достаточно больших величинах  $t$  превалирует вклад необратимой составляющей.

Наблюдаемое поведение следует связать с соотношением времени нагружения  $t$  и временем релаксации модели  $\tau = \eta/E$ , которое можно варьировать изменением модуля упругости пружины и вязкости жидкости. При  $\tau \ll t$  (жесткая пружина и жидкость с небольшой вязкостью) для модели характерны необратимые деформации. Обратный случай (мягкая пружина и жидкость с высокой вязкостью) связан с преимущественным упругим откликом модели.

В **механической модели Фойгта-Кельвина** те же элементы соединены параллельно, и общая деформация модели при ее растяжении равна упругой и вязкостной составляющим:



Модель Фойгта-Кельвина

$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} = \varepsilon_{\eta}$ , а общее напряжение является суммой напряжения  $\sigma_{\text{упр}}$ , необходимого для деформации пружины, и напряжения  $\sigma_{\eta}$ , требуемого для перемещения поршня в вязкой жидкости:

$$\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\eta}.$$

Принимая во внимание законы Гука и Ньютона, получаем

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.7a)$$

или

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma - E\varepsilon}{\eta}. \quad (1.7б)$$

В условиях деформации под действием постоянного напряжения  $\sigma = \text{const}$  (ползучесть) интегрирование выражения (1.7б) дает следующее выражение для временной зависимости развивающейся деформации:

$$\varepsilon_t = \frac{\sigma}{E} \left[ 1 - e^{-\frac{E}{\eta}t} \right] = \frac{\sigma}{E} \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right]. \quad (1.8)$$

Для этого деформационного поведения, показанного на рис. 1.2 (кривая «нагрузка»), характерно снижение скорости деформации с течением времени.

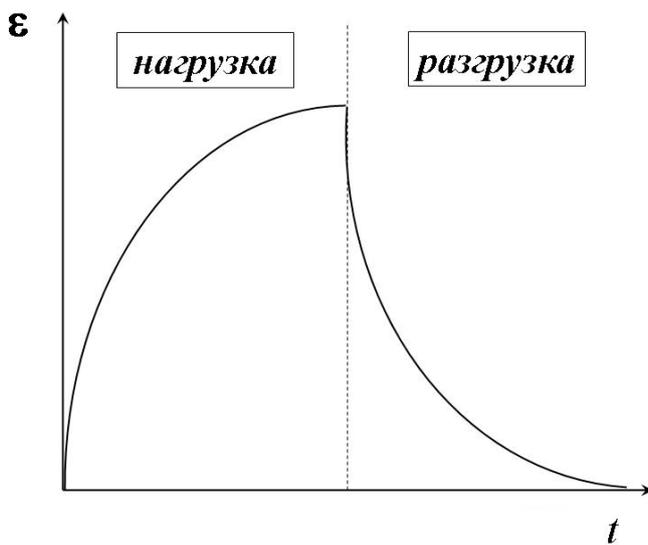
При разгрузке модели, когда напряжение становится равным нулю, выражение (1.7б) записывают как

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

После интегрирования получаем следующее выражение для релаксации деформации:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 e^{-\frac{E}{\eta}t} = \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.9)$$

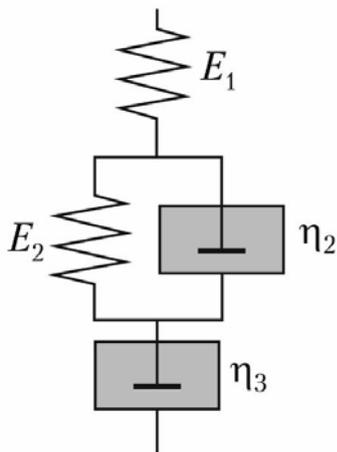
Таким образом, **модель Фойгта-Кельвина предсказывает протекающий во времени, т.е. релаксационный характер обратимой деформации** в отличие от модели Максвелла, в рамках которой обратимая деформация развивается и релаксирует мгновенно.



Подчеркнем, что модель Фойгта-Кельвина не описывает релаксацию напряжения, т.к. когда заданную деформацию поддерживают постоянной ( $d\varepsilon/dt = 0$ ) выражение (1.7а) соответствует закону Гука, и наблюдается только линейный упругий отклик.

**Рис. 1.2. Типичное поведение модели Фойгта-Кельвина в условиях ползучести**

**Более сложные механические модели** представляют собой различные комбинации упругого и вязкостного элементов. Один из наиболее удачных вариантов комбинированных моделей приведен слева.



**Комбинированная модель**

- Общая деформация этой модели является суммой
- упругой (гуковской) деформации  $\varepsilon_{упр}$ , которая задается пружиной с модулем упругости  $E_1$ ;
  - замедленной обратимой деформации  $\varepsilon_{ФК}$  за счет растяжения элемента Фойгта-Кельвина с модулем упругости  $E_2$  и вязкостью  $\eta_2$ ;
  - вязкостной компоненты  $\varepsilon_{\eta}$ , обусловленной перемещением поршня в жидкости с вязкостью  $\eta_3$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_{упр} + \varepsilon_{ФК} + \varepsilon_{\eta} \quad (1.10)$$

После соответствующих подстановок с учетом выражений (1.6a) и (1.8) получаем для временной зависимости деформации:

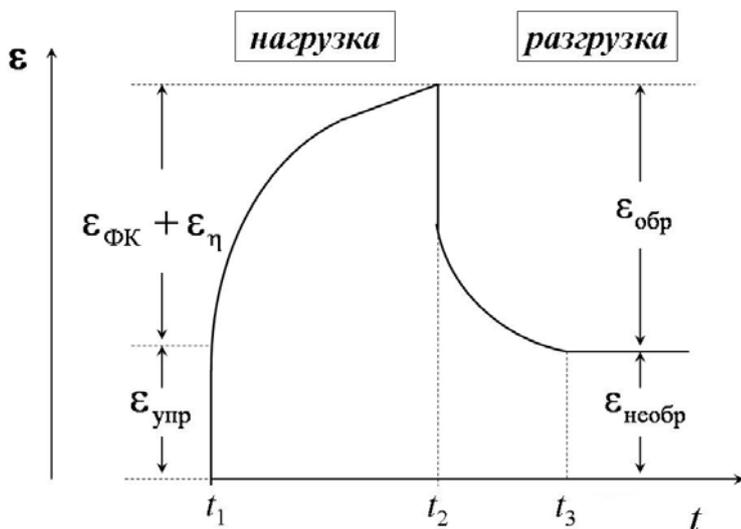
$$\varepsilon_t = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] + \sigma \frac{t}{\eta_3}. \quad (1.11)$$

В эксперименте по ползучести ( $\sigma = \text{const}$ ) нагружение комбинированной модели в момент времени  $t_1$  сопровождается ее мгновенной деформацией за счет растяжения пружины с модулем упругости  $E_1$  на величину  $\varepsilon_{\text{упр}} = \sigma/E_1$  (рис. 1.3)..

С увеличением времени нагружения до  $t_2$  деформация модели определяется растяжением элемента Фойгта-Кельвина и движением поршня в жидкости с вязкостью  $\eta_3$ :

$$\varepsilon_{\text{ФК}} + \varepsilon_{\eta} = \frac{\sigma}{E_2} \left[ 1 - e^{-\frac{(t_2-t_1)}{\tau}} \right] + \sigma \frac{t_2 - t_1}{\eta_3}.$$

При разгрузке модели в момент времени  $t_2$  ( $\sigma \rightarrow 0$ ) наблюдается мгновенный упругий возврат или релаксация составляющей  $\varepsilon_{\text{упр}}$  общей деформации (выражение (1.10)) за счет сокращения пружины с модулем  $E_1$ . Замедленная релаксация обратимой деформации  $\varepsilon_{\text{ФК}}$ , задаваемая элементом Фойгта-Кельвина, происходит в период времени  $t_3 - t_2$ . Иными словами, обратимая часть деформации модели  $\varepsilon_{\text{обр}} = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{ФК}}$ .



Очевидно, что остаточная деформация  $\varepsilon_{\text{ост}}$  или необратимая часть полной деформации  $\varepsilon_{\text{необр}}$  связана с перемещением поршня в вязкостном элементе с вязкостью  $\eta_3$ :

$$\varepsilon_{\text{ост}} = \varepsilon_{\text{необр}} = \varepsilon_{\eta_3}.$$

Рис. 1.3. Типичное поведение комбинированной модели в условиях ползучести

\*\*\*

**Суммируя вышесказанное,** отметим, что рассмотренные механические модели описывают следующие аспекты вязкоупругого поведения физических тел:

1. сосуществование обратимой и необратимой компонент деформации;
2. влияние времени нагружения на их соотношение, т.е. зависящий от времени релаксационный характер деформации;

3. сосуществование двух типов обратимой деформации – гуковская упругая деформация, развитие и сброс (релаксация) которой протекает мгновенно (1) и замедленная обратимая деформация, развивающаяся и релаксирующая во времени (2);
4. релаксацию напряжения и деформации.

Перечисленные аспекты адекватно отражают и предсказывают протекающий во времени, т.е. релаксационный характер деформации системы, а также позволяют ввести количественный параметр процесса, а именно «время релаксации». При этом активационные характеристики и времена релаксации моделей не зависят от внешних факторов (в первую очередь, напряжения и деформации) и не изменяются при испытании. Такое поведение носит название «линейной вязкоупругости», а соответствующие модели обозначают как «линейные механические модели».

Реальные физические тела демонстрируют линейную вязкоупругость при небольших величинах напряжения и деформации. При увеличении данных параметров наблюдается заметное отклонение от линейного вязкоупругого поведения. Для выяснения причины этого явления рассмотрим молекулярно-кинетическую природу деформации и релаксации аморфных тел.

## 1.2. Молекулярно-кинетические основы физико-механического поведения аморфных тел

Макроскопическая деформация физических тел, т.е. изменение их размеров и формы, обусловлена взаимными перемещениями микроскопических *кинетических единиц* – структурных элементов, составляющих данное тело и обладающих колебательными и поступательными степенями свободы. Очевидно, что для низкомолекулярных аморфных соединений кинетической единицей является молекула.

При данной температуре  $T$  в твердом теле молекулы способны совершать лишь колебания около положения равновесия. Амплитуда этих колебаний определяется тепловой энергией  $kT$ . При повышении температуры амплитуда колебаний закономерно возрастает, и при условии  $kT \geq E_a$  становится возможным переход молекул из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера  $E_a$ . Подобный переход представляет собой элементарный акт течения жидкости под действием собственного веса.

Граничную температуру, начиная с которой проявляется течение низкомолекулярного аморфного тела, обозначают как температуру текучести

$T_T$  (температура перехода из твердого агрегатного состояния в жидкое) либо как температуру стеклования  $T_C$  (температура перехода из стеклообразного в вязкотекучее состояние) (рис. 1.4). Для низкомолекулярных аморфных тел эти температуры совпадают, т.е.  $T_C = T_T$ .

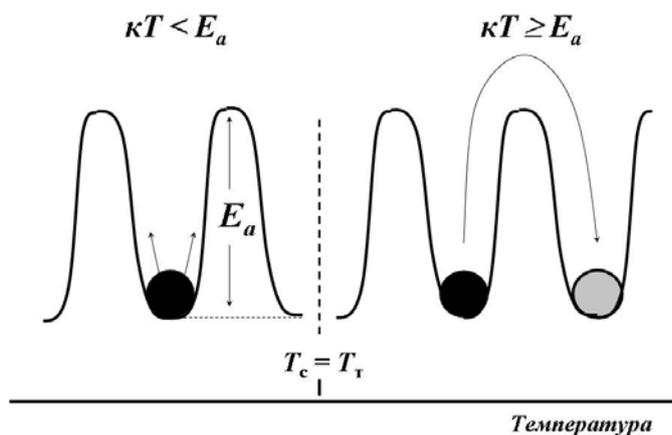


Рис. 1.4. Молекулярный механизм течения

Переход кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую (элементарный акт течения) происходит не мгновенно, а требует определенного времени  $\tau$ . В связи с этим проявление процесса течения определяется соотношением времени наблюдения  $t$  и временем  $\tau$  поступательного перемещения кинетической единицы.

Если  $t \gg \tau$ , то за время наблюдения успевает развиться ярко выраженное течение, и мы воспринимаем данное тело как жидкость, сохраняющую свой объем, но не форму. В противном случае, когда  $t \ll \tau$ , времени для элементарных актов перехода кинетических единиц из одного положения в другое недостаточно, и мы воспринимаем данный объект как твердое тело, сохраняющее и объем, и форму.

Рассмотрим деформацию твердого, стеклообразного тела под действием приложенного напряжения при температуре, много меньшей температуры стеклования или температуры текучести. В этом температурном интервале для кинетических единиц термически активированы лишь колебания около положения равновесия. В условиях внешнего силового воздействия твердое тело находится под действием двух полей – теплового  $kT$  и механического  $\gamma\sigma$ , где  $\gamma$  – коэффициент, имеющий размерность объема.

Если сумма термической и механической энергий меньше величины активационного барьера ( $kT + \gamma\sigma < E_a$ ), наблюдается лишь взаимное смещение кинетических единиц относительно положения равновесия, что, тем не менее, приводит к появлению определенной деформации  $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$  (рис. 1.5).

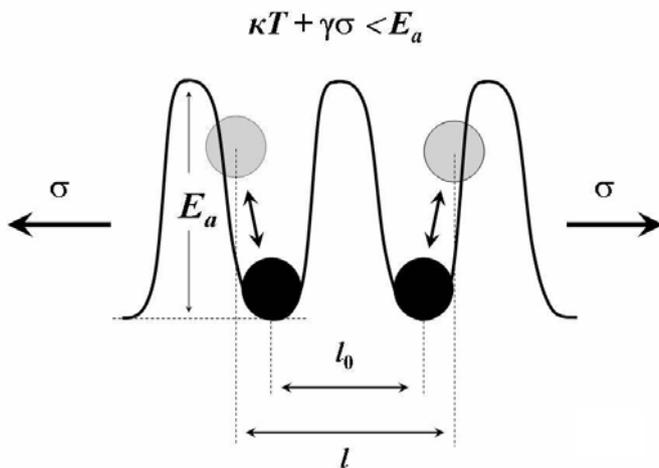


Рис. 1.5. Молекулярный механизм упругой деформации

При этом механическая работа тратится на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия. При разгрузке кинетические единицы возвращаются в исходное положение, что обуславливает обратимый характер деформаций.

Подобное деформационное поведение является упругим и подчиняется закону Гука.

Очевидно, что упругие деформации имеют энергетическую природу, так как определяются энергией межмолекулярного взаимодействия, а мерой упругого сопротивления тела внешним нагрузкам является модуль упругости  $E$ . По мере роста температуры амплитуда колебаний кинетических единиц увеличивается, межмолекулярное взаимодействие ослабевает, и модуль упругости тела уменьшается, что диктует экспериментально наблюдаемую обратную пропорциональность  $E \sim \frac{1}{T}$ .

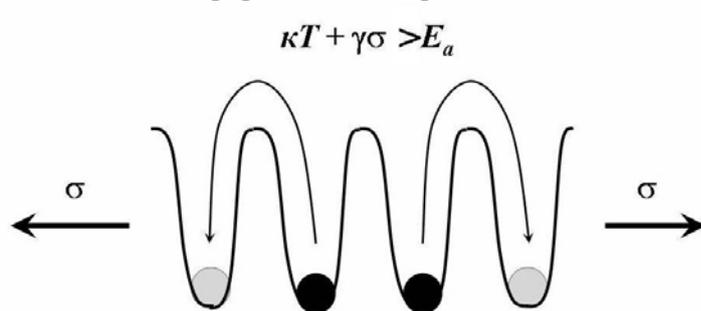
Если сумма термической и механической энергий больше величины активационного барьера ( $kT + \gamma\sigma > E_a$ ), то становятся возможными взаимные смещения кинетических единиц за счет их переходов в соседние потенциальные ямы, т.е. деформация течения, которая для твердых тел называется пластической деформацией. Пластическая деформация необратима, так как при разгрузке кинетические единицы не возвращаются в исходные положения (рис. 1.6).

По мере роста температуры пластическая деформация реализуется при меньшем напряжении. Эти молекулярно-кинетические закономерности были формализованы американским физикохимиком Г. Эйрингом (для течения вязких жидкостей) /8, 9/ и советским физиком А. П. Александровым (для пластической деформации полимеров) /10/ в виде выражения

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{E_a - \gamma\sigma}{kT}\right),$$

где  $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$  – скорость течения или скорость деформирования;  $\dot{\epsilon}_0$  – предэкспонента.

Переходы кинетических единиц из одной потенциальной ямы в другую, определяющие пластическую деформацию, происходят не мгновенно, а в течение определенного времени  $\tau$ . В связи с этим развитие пластической деформации определяется соотношением времени  $\tau$  и временем



деформирования или временем приложения напряжения  $t$ , обратно пропорциональным скорости деформирования.

Рис. 1.6. Молекулярный механизм пластической деформации

Даже при условии  $kT + \gamma\sigma > E_a$ , при больших скоростях воздействия, когда  $t \ll \tau$ , пластическая деформация не успевает развиваться, и наблюдается чисто упругий отклик материала на внешнее воздействие. Пластическая деформация реализуется только при условии  $t \gg \tau$  при соответствующей скорости деформирования.

Взаимосвязь между временем наблюдения или временем механического воздействия  $t$  и временем поступательного перемещения кинетической единицы  $\tau$  определяется числом Деборы, введенным австрийским инженером М. Рэйнером:  $De = \tau/t$  /11/.

Материал считается идеально упругим, если  $De \rightarrow \infty$  ( $t \ll \tau$ ). Для идеальной жидкости  $De \rightarrow 0$  ( $t \gg \tau$ ), а для вязкоупругих тел (в первую очередь, для полимеров)  $De \sim 1$  ( $t \sim \tau$ ).

\* \* \*

**Таким образом,** для низкомолекулярных тел существует два базовых вида деформаций – упругие и пластические. Природа упругих обратимых деформаций связана с колебательными перемещениями кинетической единицы (молекулы) около положения равновесия. Деформации течения или пластические деформации развиваются за счет поступательных перемещений кинетической единицы из одной потенциальной ямы в другую с преодолением активационного барьера.

В рамках релаксационного подхода критерием перехода от упругих деформаций к течению (или пластичности) является условие  $t \sim \tau$ . Время  $t$  определяется скоростью деформирования, при увеличении которой  $t$  уменьшается. Время  $\tau$  зависит от температуры деформации и уменьшается по мере ее роста.

*Критерий упругости*

$$\left( t \sim \frac{1}{V} \right) \ll \left( \tau \sim \frac{1}{T} \right)$$

*Критерий пластичности*

$$\left( t \sim \frac{1}{V} \right) \gg \left( \tau \sim \frac{1}{T} \right)$$

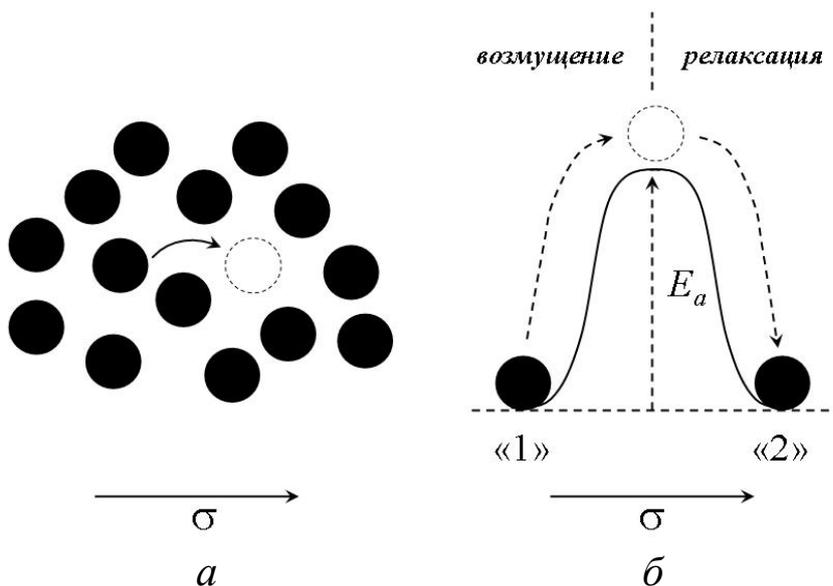
$V$  – скорость деформирования,  
 $T$  – температура деформации.

В общем случае вязкоупругое поведение аморфных тел является комбинацией упругости и течения. Течение (пластичность) начинает превалировать, когда при фиксированной температуре снижают скорость деформирования или при фиксированной скорости увеличивают температуру деформации. И наоборот, вязкоупругое тело проявляет упругие свойства при обратных изменениях температурно-скоростных режимов деформирования.

Иными словами, увеличение температуры деформации эквивалентно снижению скорости деформирования. Это заключение лежит в основе принципа температурно-временной суперпозиции, подробно рассмотренного в разделе 1.4.

Приведенные выше молекулярно-кинетические соображения не учитывают тот факт, что переход кинетической единицы в соседнюю потенциальную яму

требует наличия полости или поры свободного объема (рис. 1.7а).



**Рис. 1.7.** Схематическое представление элементарного акта течения как перехода кинетической единицы в соседнюю полость свободного объема (а) с преодолением активационного барьера (б)

Преодоление активационного барьера, обусловленного реакцией соседних кинетических единиц, включает

- «возмущение» системы, т.е. вывод ее из исходного равновесного состояния (потенциальная яма «1»);
- последующий сброс или релаксацию «возмущения» за счет перехода частицы в другое равновесное состояние (потенциальная яма «2»).