

ТЕРМОМЕХАНИКА ПОЛИМЕРОВ

**АРЖАКОВ
МАКСИМ СЕРГЕЕВИЧ**

**Аржаков
Максим Сергеевич**

Термомеханика полимеров

Аржаков Максим Сергеевич

доктор химических наук

профессор кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Термомеханика полимеров

Рассмотрены фундаментальные и прикладные аспекты термомеханики аморфных и полукристаллических полимеров, а также реакционноспособных полимерных систем. Изложены принципы и методология основных инструментальных вариантов термомеханического анализа.

Книга снабжена рядом приложений, детализирующих затронутые в монографии научные проблемы и вопросы.

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

119 рис.; Библиография: 159 ссылок; 150 с.; 11.5 усл. печ. л.

ISBN 978-1-77192-515-0

Издательство Accent Graphics Communications, Montreal, 2019



Оглавление

Введение	5
Глава 1. Термомеханика: основные понятия, положения и определения	9
Глава 2. Принципы, методология и возможности термомеханического анализа	19
2.1. Дилатометрия	20
2.1.1. <i>Исследования физических переходов и фазовых превращений в материалах</i>	21
2.1.2. <i>Исследования термостимулированной релаксации деформированных и ориентированных полимеров</i>	25
2.1.3. <i>Структурно-механические исследования полимеров</i>	28
2.1.4. <i>Исследование кинетики полимеризации</i>	30
2.2. Статический термомеханический анализ	31
2.2.1. <i>Исследование физико-механического поведения полимеров</i>	31
2.2.2. <i>Исследование химических и физических превращений в лабильных полимерных системах</i>	33
2.3. Динамический термомеханический анализ	35
Глава 3. Аморфные полимеры	43
3.1. Физические состояния аморфных полимеров	44
3.2. Релаксационные переходы в аморфных полимерах	48
3.2.1. <i>Релаксационный β-переход</i>	50
3.2.2. <i>Релаксационный α-переход</i>	52
3.2.3. <i>Релаксационный переход «жидкость – жидкость» (II-переход)</i>	53
3.3. Структурные аспекты термомеханического поведения аморфных полимеров в условиях всестороннего сжатия	54
3.3.1. <i>Всестороннее сжатие блочных термопластов</i>	55
3.3.2. <i>Всестороннее сжатие порошков термопластичных полимеров</i>	61
Глава 4. Полукристаллические полимеры	68
4.1. Особенности кристаллического состояния полимеров	69
4.2. Статический термомеханический анализ полукристаллических полимеров	72
4.3. Релаксационные переходы в полукристаллических полимерах	73
4.4. Кристаллизующиеся полимеры	76
4.5. Роль аморфной фазы в формировании термомеханических свойств полукристаллических полимеров	82
Глава 5. Реакционноспособные полимерные системы	92
Заключение	99

Приложение 1. Молекулярно-кинетические основы деформационных процессов	101
1. Упругость	101
2. Вязкое течение и пластичность	104
3. Вязкоупругость	106
4. Особенности деформационного поведения полимеров	107
4.1. Деформационное поведение изолированного макромолекулярного клубка	108
4.2. Деформационное поведение модели, включающей два изолированных макромолекулярных клубка	110
4.3. Вязкоупругое поведение аморфных полимеров	111
4.4. Высокоэластичность	112
Приложение 2. Принцип температурно-временной суперпозиции	116
Приложение 3. О соответствии понятий «релаксационный α-переход» и «стеклование»	120
Приложение 4. О температуре плавления полукристаллических полимеров	130
Приложение 5. Структурные аспекты взаимодействия полимеров с низкомолекулярными соединениями	136
Приложение 6. О некоторых характеристических температурах, определяющих термомеханическое поведение полимеров	141
Литература	145

Введение

Одна из насущных проблем современного материаловедения связана с разработкой методологии и научно-инструментальных основ прогнозирования надежности использования различных конструкций в заданных условиях эксплуатации, а также, что даже более важно, при тех или иных изменениях данных условий. Табулированные силовые характеристики, такие как предел текучести и прочность, измеренные в стандартизированных и квазистационарных режимах растяжения, сжатия и изгиба, не могут быть использованы для решения этих задач, так как в подавляющем большинстве случаев изделия подвергаются проектируемым «рабочим» нагрузкам, намного (до порядка величины) меньшим, чем их сертификационные прочностные показатели. Здесь также следует принимать во внимание сложный, а, зачастую, и непредсказуемый характер реальных неразрушающих воздействий, включающих суперпозицию статических, циклических, знакопеременных, вибрационных и т.п. режимов. Очевидно, что совокупность этих факторов значительно усложняет процедуру прогнозирования износа, а значит, и срока стабильной службы материала в данных условиях.

В отличие от металлов и керамики свойства полимерных материалов чрезвычайно чувствительны к изменению температуры даже в достаточно узком (несколько десятков градусов) интервале сезонных и климатических колебаний. Использование полимеров для специальных нужд, требующих высокой температуро- и теплостойкости в пределах двух–трех сотен градусов, до сих пор представляется проблематичным.

Спецификой полимерных материалов также является ярко выраженный релаксационный характер их физико-механического поведения, что диктует заметную зависимость их отклика на изменение времени или частоты температурно-силового воздействия.

Таким образом, для полимерных материалов прогнозирование и контроль их эксплуатационного поведения требует обязательного учета множества взаимосвязанных параметров в рамках парадигмы «нагрузка – температура – время», основные аспекты которой относят к предмету термомеханики.

Помимо отмеченной материаловедческой направленности данная дисциплина позволяет решать фундаментальные вопросы физической химии и физической механики веществ и материалов, связанные с исследованием природы и механизмов деформационных процессов, фазовых и релаксационных переходов, их структурно-механических особенностей, закономерностей молекулярной динамики, термодинамики и кинетики физических и химических превращений, структурообразования и т.д.

Инструментальной базой термомеханики служит термомеханический анализ, включающий различные варианты и схемы внешнего воздействия на тестовый образец. Это позволяет в широких пределах моделировать деформационные процессы, развивающиеся в материале в реальных условиях. Отметим, что данная методика также находит широкое применение в сертификационной практике, для контроля качества изделий и т.п.

Совокупность отмеченных выше фундаментальных и прикладных направлений позволяет рассматривать термомеханику как базовую дисциплину для перспективного развития физической и структурной механики материалов и их промышленного производства.

Важность этой области знаний демонстрирует огромное количество монографий, посвященных теории и практике термомеханического поведения веществ и материалов¹. Цель данного издания – краткий анализ и обзор существующего положения дел в достаточно узкой, но от того не менее важной области, связанной с термомеханикой полимеров и полимерных материалов на основе одного полимерного компонента. В книге осознанно не затронуты вопросы термомеханики смесей полимеров, композиционных и гибридных материалов, так как соответствующий пласт теоретических и экспериментальных результатов, накопленный к настоящему времени, настолько велик, что требует самостоятельного изложения.

Структура монографии позволяет рассматривать и воспринимать каждую главу как самостоятельный и самодостаточный раздел затронутой тематики в отрыве от общего контекста, не нарушая при этом линейности изложения по схеме:

«основные положения – постановка задачи – общая методология решения – решение конкретной задачи для конкретной системы – перспективы развития».

В **Главе 1** очерчена проблематика данной монографии, связанная с местом термомеханики полимеров в общей теории и практике физической механики твердых тел. На основании анализа эксплуатационного поведения полимерных материалов в динамических, статических и циклических режимах нагружения определены силовые, деформационные и временные интервалы механического воздействия, пределами которых ограничены исследования, изложенные в последующих главах.

¹ см., например: **D.W. Nicholson**, Finite Element Analysis. Thermomechanics of Solids, Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2008; **H. Ziegler**, An Introduction to Thermomechanics, Amsterdam, Oxford, New York: North-Holland Publishing Company, 1983; **G.A. Maugin et al**, Continuum Thermomechanics, New York, Boston, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002; **В.П. Матвеев** и др., Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода, Москва: Физматлит, 2009; **А.А. Маркин**, М.Ю. Соколова, Термомеханика упругопластического деформирования, Москва: Физматлит, 2013; **В.И. Кондауров**, В.Е. Фортов, Основы термомеханики конденсированной среды, Москва: Изд-во МФТИ, 2002.

Глава 2 представляет собой краткий обзор принципов и методологии базовых типов термомеханических исследований, а именно дилатометрии, статического и динамического термомеханического анализа. Возможности той или иной методики проиллюстрированы рядом примеров, некоторые из которых более подробно рассмотрены в дальнейших главах.

Глава 3 охватывает практически весь круг проблем, относящихся к термомеханике аморфных полимеров – особенности физико-механического поведения данного класса высокомолекулярных соединений в интервале температур вплоть до температуры термического разложения вещества, релаксационная природа, молекулярно-кинетические механизмы и структурные аспекты термостимулированных переходов полимера из одного физического состояния в другое. Особое внимание уделено структурно-механическим исследованиям блочных неупорядоченных полимерных тел и порошкообразных термопластов с использованием оригинального варианта объемной дилатометрии, включающего прогрев образца в условиях всестороннего сжатия.

Глава 4 посвящена анализу термомеханической картины фазовых и релаксационных переходов в полукристаллических полимерах, кинетики кристаллизации, поведения метастабильных кристаллизующихся тел, включая вопросы их структурной релаксации, а также проблемам модификации полукристаллических полимерных материалов.

В **Главе 5** рассмотрены результаты термомеханического анализа лабильных реакционноспособных полимерных систем, представляющих собой, по сути дела, прекурсоры для производства широкого круга полимерных материалов – вулканизатов, смол, ориентационно-упрочненных стекол и т.п. Особый упор сделан на поведение метастабильных полимер-мономерных композиций в условиях температурно-силового воздействия, а также обосновано их использование для производства изделий с уникальным комплексом свойств. Термомеханические исследования подобных «заготовок» обеспечивают глубокое понимание механизмов и закономерностей физических, физико-химических и химических превращений, протекающих при их переработке и формирующих эксплуатационные показатели конечного материала. Этот аспект термомеханики является неотъемлемой составляющей разработки опытно-промышленных регламентов, перспективных технологий и процессов.

В **Заключении** систематизированы описанные в основных главах аспекты и разделы термомеханики полимеров и выделены две траектории развития данной научно-технической дисциплины. Первая из них связана с исследованиями «готового» полимерного материала в рамках физической и структурной механики, а вторая – с разработкой принципов направленного формирования материала на стадиях синтеза вещества и его переработки в конечное изделие. Отмечен также ряд перспективных подходов, позволяющих значительно расширить возможности термомеханического анализа.

Для сохранения целостности изложения основного материала необходимая детальная информация вынесена в Приложения, которые представляют собой краткие обзоры по соответствующим вопросам.

Так, в **Приложении 1** подробно рассмотрены молекулярно-кинетические основы упругих и вязкоупругих деформаций, деформаций вязкого течения или пластических деформаций, а также критические величины совокупности внешних воздействий «нагрузка – температура – время», определяющие переход от одного вида деформационного процесса к другому.

Особое внимание уделено специфическим чертам деформационного поведения полимеров, вытекающим из цепной молекулярной природы данного класса соединений.

В **Приложении 2** обсуждают принцип температурно-временной суперпозиции и его возможности для прогнозирования термомеханического поведения физических тел в условиях, недостижимых для прямого экспериментального исследования. Описан подход, позволяющий унифицировать результаты, полученные для веществ и материалов различной химической природы.

Приложение 3 посвящено молекулярно-кинетическим и структурным аспектам стеклования полимеров, совокупность которых определяет дуалистическую природу данного релаксационного перехода. На основе этих представлений обосновано влияние химической структуры на температуру стеклования и сформулированы физико-химические основы пластификации полимеров. Рассмотрены также случаи изотермического стеклования полимерных систем, активированного механическими воздействиями, а также химическими реакциями сшивания и полимеризации.

В **Приложении 4** затронуты вопросы, касающиеся температуры плавления полукристаллических полимеров. Важность этой характеристики определяется тем, что данный параметр представляет собой верхнюю температурную границу целевого использования данного класса материалов. На основании структурно-физического анализа процесса плавления полукристаллических полимеров введены понятия об экспериментальной, физической (истинной) и равновесной температурах плавления, рассмотрена взаимосвязь между ними, приведены методы их оценки и факторы, определяющие их величины.

Приложение 5 детализирует структурные аспекты образования комплексов с участием низкомолекулярных соединений в твердом полимере. Закономерности данного явления поясняют результаты, приведенные в разделе 4.5 и касающиеся возможностей модификации полукристаллических полимеров за счет физико-химических воздействий на его аморфную фазу. В основе этих представлений лежит тезис о структурной неоднородности аморфной составляющей полимерного материала – наличии, по крайней мере, двух типов некристаллических структурных образований, различающихся по плотности упаковки.

В **Приложении 6** речь идет о некоторых гипотетических, эмпирических и экспериментально определяемых температурах, которые интерпретируют либо как низкотемпературный порог пластичности полимеров, связанный с переходом к хрупкому разрушению, либо как температурную границу перехода от диффузионного механизма пластичности к твердотельному.

Глава 1.

Термомеханика: основные понятия, положения и определения

Как следует из самого термина, предметом термомеханики является изучение механического отклика материала при совместном воздействии на него термического и силового полей. Тепловую энергию выражают как kT , где k – константа Больцмана, а механическую – как $\gamma\sigma$, где σ – механическое напряжение, γ – коэффициент, имеющий размерность объема.

В рамках **схемы «нагрузка – температура»** физико-механическое поведение тела определяется как величиной суммы $(kT + \gamma\sigma)$, так и соотношением $kT/\gamma\sigma$. Так, при низких температурах и небольших

напряжениях, когда сумма $(kT + \gamma\sigma)$ мала, в материале превалируют упругие деформации, а при увеличении этого температурно-силового фактора наблюдается переход к пластическим деформациям или деформациям течения. При постоянстве $(kT + \gamma\sigma)$ важную роль приобретает отмеченное выше соотношение $kT/\gamma\sigma$ – при низких температурах и высоких напряжениях происходит упругое деформирование с тенденцией к хрупкому разрушению и, наоборот, при высоких температурах и низких напряжениях в конденсированном теле развивается пластичность или текучесть.

Для полноты картины термомеханического поведения материала следует учитывать временной фактор, а именно время t , скорость $V \sim 1/t$ или частоту $\omega \sim 1/t$ температурно-силового воздействия (**схема «нагрузка – температура – время»**). При этом реакция системы на внешнее возмущение

определяется временем релаксации τ , которое экспоненциально зависит от температуры:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.1)$$

где E_a – энергия активации.

Макроскопический отклик материала диктуется соотношением указанных временных параметров, которое обозначают как число Деборы /1/:

$$De = \tau/t. \quad (1.2)$$

При $t \ll \tau$ ($De \rightarrow \infty$) в образце превалируют упругие деформации с тенденцией к хрупкому разрушению. Когда $t \gg \tau$ ($De \rightarrow 0$), характерно развитие пластических деформаций или деформаций течения¹.

Очевидно, что на практике соотношение τ/t , а значит и деформационное поведение материала можно варьировать

1. изменением времени t , скорости $V \sim 1/t$ или частоты механического воздействия $\omega \sim 1/t$ при постоянной температуре, т.е. при $\tau = \text{const}$;
2. изменением τ за счет изменения температуры при постоянных временных параметрах нагружения, т.е. при $t = \text{const}$.

Приведенные корреляции лежат в основе принципа температурно-временной суперпозиции (см. Приложение 2), согласно которому понижение температуры деформирования аналогично повышению скорости или частоты механического воздействия и наоборот /2, 3/.

Таким образом, в рамках приведенной схемы «нагрузка – температура – время» термомеханика охватывает все мыслимые аспекты физической механики. Для более детального определения «ниши» термомеханических явлений и, собственно, предмета настоящей монографии обратимся к следующим закономерностям механического поведения твердых тел.

* * *

Безусловно, основным эксплуатационным параметром материала является его **прочность**. Проблемам разрушения и прочности полимеров посвящено огромное количество публикаций. Сошлемся лишь на ряд монографий и учебников /4 – 9/.

Несмотря на кажущуюся однозначность этого понятия, на практике используют различные физические, инженерные и эксплуатационные критерии оценки прочностных характеристик изделия.

С наиболее простой точки зрения

прочность – это критическая нагрузка или усилие f , вызывающее макроскопическое разрушение материала с потерей целостности конкретного изделия или элемента конструкции.

¹ Молекулярно-кинетическая интерпретация наблюдаемого поведения приведена в Приложении 1.

Для учета масштабного фактора величину f нормируют на площадь поперечного сечения образца $S_{п.с.}$ и выражают прочность как напряжение разрушения материала $\sigma_p = \frac{f}{S_{п.с.}}$.

В этом случае прочность является физически обоснованным параметром, величина которого определяется энергией когезии материала и, следовательно, его химической структурой и составом, дефектностью, фазовым состоянием и т.п. Табулированные значения σ_p получают с использованием стандартизированных методик механических испытаний.

При проектировании конструкции вводят коэффициент запаса прочности $n = \frac{\sigma_p}{\sigma_{max}}$, где σ_{max} – инженерное, расчетное напряжение, максимально допустимое в условиях эксплуатации. Нормативы, регламентирующие запас прочности, определяются целевым назначением конструкции. Наиболее жесткие требования ($n = 4 \div 6$) предъявляют к грузоподъемному оборудованию, используемому для перевозки людей, а для тросов пассажирских лифтов закладывают десятикратный запас прочности.

Для более детального понимания подходов, описывающих прочностные и эксплуатационные характеристики материала, рассмотрим следующие базовые режимы силового воздействия.

Деформация с постоянной скоростью ($V = d\varepsilon/dt = \text{const}$)

Графически результаты данного механического испытания выражают в виде деформационной или динамометрической кривой – зависимости напряжения σ от деформации ε (рис. 1.1).

Хрупкие материалы разрушаются в области линейного (или близкого к линейному) участка кривой (рис. 1.1, кривая 1). В данном случае параметрами разрушения, обозначенного полым кружком, являются отмеченная выше прочность σ_p и соответствующая ей величина деформации ε_p .

Теория хрупкого разрушения материалов развита Гриффитом [10]. В основе этого теоретического подхода лежит концепция «дефекта», представляющего собой поверхностную и объемную микротрещину. Данные микротрещины имеют две поверхности, в результате чего возникает нескомпенсированность сил межмолекулярного взаимодействия. В результате, при приложении внешнего напряжения σ в устье дефекта или микротрещины происходит концентрация напряжения, и локализованное в этой зоне напряжение σ^* может превышать приложенное в несколько раз.

Величина перенапряжения σ^* определяется геометрией дефекта. Так, для эллипсоидального объемного дефекта этот параметр выражают следующим образом:

$$\sigma^* = \sigma \left(1 + 2 \frac{a}{b} \right), \quad (1.3)$$

где a и b – большая и малая оси эллипса, соответственно.

Локализованное перенапряжение σ^* вызывает диссоциацию физических и химических связей и инициирует образование магистральной трещины, прорастание которой через поперечное сечение образца приводит к макроскопическому разрушению материала.

В рамках теории Гриффита выражение для макроскопического разрушающего напряжения σ_p , т.е. прочности записывают следующим образом:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi l_0}}, \quad (1.4)$$

где α — поверхностная энергия, E — модуль упругости, l_0 — длина исходного дефекта.

Для пластичных тел деформационная картина имеет более сложный характер (рис. 1.1, кривые 2 – 4).

В этом случае макроскопическая пластичность материала проявляется в точке a деформационной кривой при достижении характерных величин напряжения σ_a и деформации ε_a .

При $\varepsilon > \varepsilon_a$ деформационное поведение пластичных материалов описывается либо кривой с перегибом (рис. 1.1, кривая 2), либо кривыми с выходом на стадию стационарного развития деформации, когда деформация протекает при постоянной значении напряжения (рис. 1.1, кривые 3 – 4).

Переход к стационарному развитию деформации может сопровождаться появлением пика перенапряжения (кривая 4). Дальнейшее увеличение деформации ведет к ориентационному упрочнению образца, что обуславливает заметный рост σ по мере роста ε (рис. 1.1, кривые 3 и 4), за которым следует разрушение (кривые 2 – 4, полые кружки).

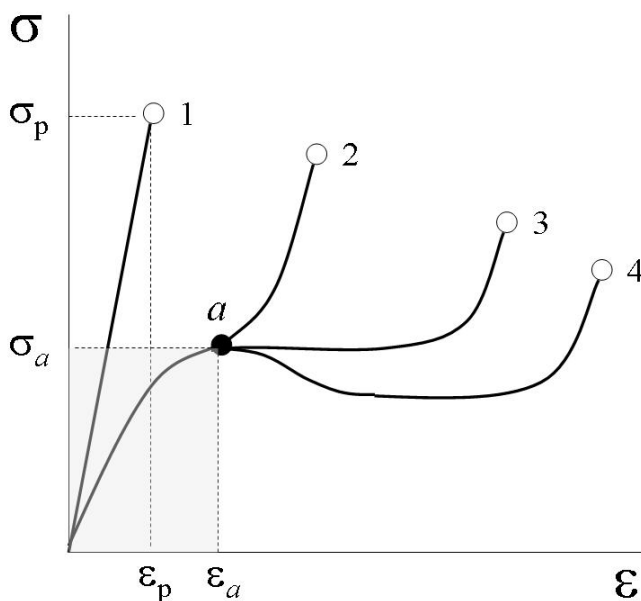


Рис. 1.1.
Типичные деформационные кривые хрупкого (1) и пластичных материалов (2 – 4)

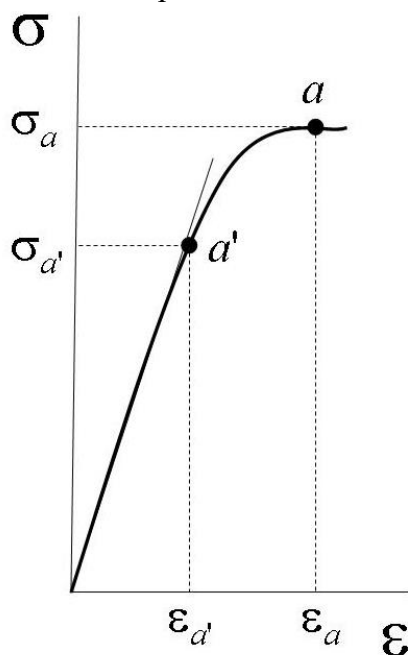
Пластическая деформация твердых тел определяется механически активированными поступательными перемещениями или механически активированным «течением» определенных кинетических единиц. В связи с этим, в физической механике низкомолекулярных материалов точку a на деформационной кривой (рис. 1.1) обозначают как предел текучести материала. В механике полимеров приняты термины «предел вынужденной эластичности» (для аморфных полимерных стекол) и «предел рекристаллизации» (для полукристаллических полимеров).

Как для низкомолекулярных, так и для полимерных пластичных тел при достижении величины ε_a деформирование образца сопровождается появлением макроскопической, визуально наблюдаемой «шейки» или

макроскопических полос сдвига. На стадии стационарного развития (при $\varepsilon > \varepsilon_a$) деформация локализована в указанных структурных образованиях.

С эксплуатационной точки зрения появление и эволюция макроскопических зон локализованной пластической деформации означает потерю стабильности свойств и устойчивости формы изделия, что делает невозможным его дальнейшее использование. Иными словами, «рабочий» интервал изотропного пластичного тела ограничен парой механических параметров σ_a и ε_a (выделенная область на рис. 1.1). С этих позиций в инженерной практике точку a на деформационной кривой трактуют как предел прочности материала, несмотря на то, что макроскопического разрушения при этом не происходит. Рассмотрим более подробно деформационное поведение пластичного материала в указанной области напряжений и деформаций.

На рис. 1.2 показан интересующий нас фрагмент деформационной кривой. На начальном участке диаграммы, ограниченном пределом упругости



a' с координатами $\sigma_{a'}$ и $\varepsilon_{a'}$, наблюдается линейная зависимость напряжения от деформации, тангенс угла которой определяет модуль Юнга материала. При увеличении деформации выше $\varepsilon_{a'}$ наблюдается отклонение от линейности. Такое поведение обусловлено появлением микроскопических сдвиговых или пластически деформированных зон, развитие и накопление которых приводит в точке a к образованию макроскопических полос сдвига и «шейки». На основании этого в инженерной терминологии пределом текучести материала называют точку a' .

Рис. 1.2.
Типичная деформационная кривая пластичного
материала при $\varepsilon < \varepsilon_a$.
Пояснения в тексте

Режимы эксплуатации материала в условиях деформации с постоянной скоростью	
$\varepsilon < \varepsilon_{a'}, \sigma < \sigma_{a'}$	сохранение как устойчивости формы, так и стабильности свойств
$\varepsilon_{a'} < \varepsilon < \varepsilon_a$ $\sigma_{a'} < \sigma < \sigma_a$	сохранение устойчивости формы, но не стабильности свойств
$\varepsilon > \varepsilon_a$	потеря как устойчивости формы, так и стабильности свойств

Таким образом, с точки зрения практического применения изотропного материала к его «прочностным» характеристикам следует отнести координаты точки a (рис. 1.1). При выходе за пределы данного интервала напряжений или деформаций изделие или элемент конструкции теряют устойчивость формы и стабильность эксплуатационных свойств, несмотря на то, что потери целостности образца или изделия не наблюдается.

Надежное и безопасное использование изделия возможно лишь при напряжениях и деформациях, не превышающих значения $\sigma_{a'}$ и $\varepsilon_{a'}$, соответственно. Эта область соответствует псевдо-упругому поведению, когда в материале развиваются лишь обратимые деформации, которые практически мгновенно исчезают, т.е. релаксируют при снятии нагрузки. Иными словами, при эксплуатации в данной области изделие сохраняет как устойчивость формы, так и стабильность механических характеристик.

В интервале напряжений и деформаций между точками a' и a в образце появляются и накапливаются микроскопические необратимые, сдвиговые дефекты, полной релаксации которых при разгрузке не происходит. В этом случае изделие сохраняет устойчивость формы, но не стабильность свойств.

* * *

Очевидно, что напряжение и деформации, соответствующие точкам a' и a , зависят от температурно-временного режима эксплуатации. Эти параметры растут при уменьшении температуры деформации или при увеличении скорости деформирования.

В цикле работ /11 – 19/ на основании унифицированного анализа деформационного поведения полимерных стекол обнаружены следующие универсальные корреляции указанных параметров:

$$\frac{\varepsilon_{a'}}{\varepsilon_a} = 0.5 \pm 0.05 \quad (1.5)$$

$$\frac{\sigma_{a'}}{\sigma_a} = 0.8 \pm 0.05. \quad (1.6)$$

Аналогичные соотношения выполняются также и в случае деформирования низкомолекулярных пластичных тел (металлы, сплавы и металлические стекла), не претерпевающих в процессе деформирования структурных, фазовых и физических превращений.

Нагружение постоянно действующим напряжением ($\sigma = \text{const}$)

Прежде всего, отметим прочностные аспекты данного типа механического воздействия. Рассмотренная выше теория Гриффита предсказывает разрушение материала при достижении критической величины напряжения σ_p (выражение (1.4)). Иными словами, согласно Гриффиту, при более низких напряжениях $\sigma < \sigma_p$ разрушение не происходит ни при каких условиях. Этот вывод противоречит реально наблюдаемому поведению, когда с течением времени тело разрушается под действием нагрузок, гораздо меньших, чем предсказаны теорией хрупкого разрушения. Данное явление носит название «усталость» материала и описывается термокинетической теорией разрушения Журкова /20/. Основопологающим понятием теории Журкова является *долговечность* – время от момента приложения нагрузки до момента разрушения материала.

Пусть при данной температуре T к телу приложено напряжение σ , много меньшее, чем прочность материала. Очевидно, что в этих условиях мгновенного разрушения не происходит, но, однако, тело разрушается через определенный промежуток времени. Природа такого поведения заключается в следующем.