

ISSN 2308-1147

Том 66, Номер 2

Декабрь 2024



Высокомолекулярные соединения

Серия С
Обзоры

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 2, серия С, 2024

ОБЗОРЫ

Кинетические особенности радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла

M. Ю. Заремский, Э. Э. Алиев

135

Особенности поведения вязкоупругопластических материалов, модели и система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для комплексного изучения их свойств и выбора и идентификации определяющих соотношений

A. В. Хохлов

157

ОБЗОРЫ

УДК 541(127+515+64):542.952

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КЕТЕНАЦЕТАЛЕЙ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

© 2024 г. М. Ю. Заремский^{a,*}, Э. Э. Алиев^a

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова. Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

*e-mail: zaremski@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

После доработки 25.10.2024 г.

Принята к публикации 15.11.2024 г.

Настоящая статья – первое обобщение материала, накопленного в исследовании кинетики радикальной полимеризации с раскрытием цикла циклических кетенацеталей. Основное внимание удалено отличию кинетики радикальной полимеризации указанных мономеров от кинетики полимеризации виниловых мономеров. Отмечено различие в механизме элементарных актов инициирования и ограничения цепи. Рассмотрены кинетические особенности контролируемой полимеризации циклических кетенацеталей по механизму обратимого ингибиования, переноса атома и обратимой передачи цепи.

DOI: 10.31857/S2308114724020019, EDN: NCBVPQ

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних семи лет вышли уже четыре обзора по радикальной полимеризации циклических кетенацеталей с раскрытием цикла [1–4]. Это свидетельствует о большом интересе химиков к данному процессу. Прежде всего он обусловлен тем, что радикальная полимеризация с участием названных мономеров по мнению многих ученых – это один из путей синтеза биодеградируемых полимеров, поскольку при раскрытии цикла кетенацетала формируется сложноэфирная связь. Немаловажен и тот аспект, что радикальная полимеризация кетенацеталей может происходить по механизму обратимой деактивации цепи, включая обратимое ингибиование, полимеризацию с переносом атома и с обратимой передачей цепи (**ОПЩ**).

В первом фундаментальном обзоре [1], посвященном радикальной полимеризации циклических мономеров, основное внимание уделяется полноте раскрытия цикла кетенацеталей и особенностям их сополимеризации с виниловыми мономерами. Второй краткий обзор [2] представляет собой дополнение первого. В третьей работе [3] главным образом обсуждаются вопросы синтеза новых кетенацеталей и полимеров на их основе. Также вышел миниобзор (так его назвали сами авторы), посвященный контролируемому

синтезу разлагаемых и перерабатываемых полимеров [4], в котором основное внимание удалено разложению полимеров, в том числе на основе кетенацеталей.

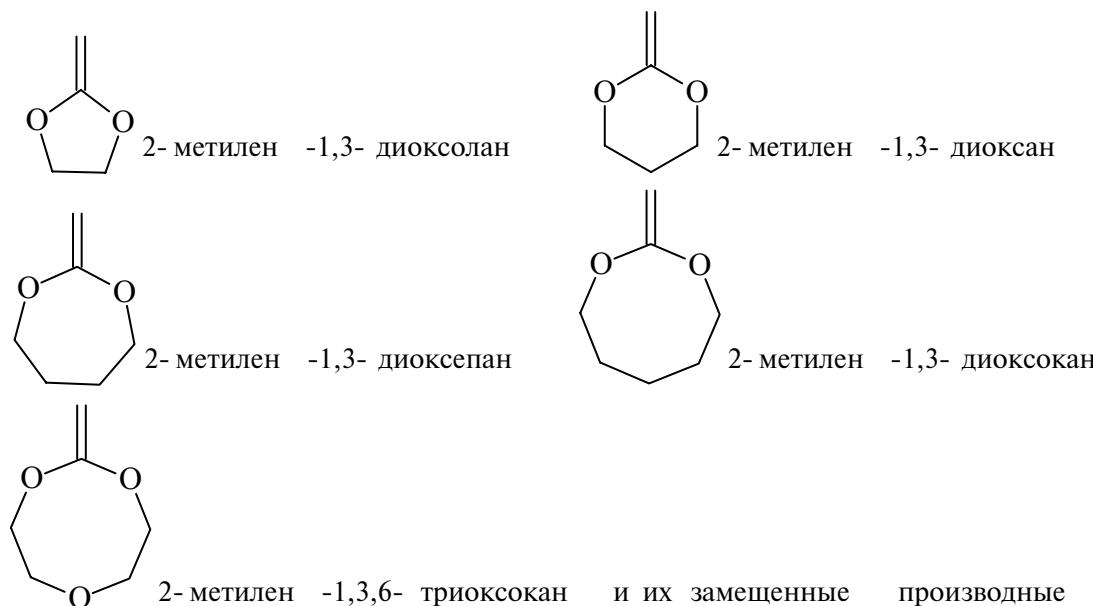
Во всех названных обзорах подробно рассмотрены вопросы полноты раскрытия цикла, однако сведений о кинетических особенностях радикальной полимеризации кетенацеталей крайне мало. Кроме того, описание контролируемой радикальной полимеризации кетенацеталей, к сожалению, не отражает всей совокупности результатов в данной области.

В связи с этим в настоящей работе своей целью мы поставили подробно рассмотреть кинетику и механизм классической радикальной полимеризации циклических кетенацеталей, а также возможность их полимеризации по радикальному механизму с обратимой деактивацией цепи. Мы представляем не только литературные данные, но и наши собственные результаты¹.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТЕНАЦЕТАЛЕЙ

В радикальную полимеризацию с раскрытием цикла вступают 5–8-членные кетенацетали:

¹ Последнее всегда оговаривается словами “по нашим данным” и т.п.



Первое, что бросается в глаза при анализе литературных данных, — невоспроизводимость, казалось бы, самых простых результатов — выхода полимера во времени (табл. 1). Это удобнее всего проиллюстрировать на примере полимеризации наиболее изученного мономера 2-метилен-1,3-диоксепана (**МДО**). Достаточно сравнить данные работ [5, 6]. То же наблюдение характерно и для данных по конверсии 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана (**БМДО**): практически в одних условиях значения разнятся от почти полного отрицания полимеризации до выхода в 56% за 8 ч.

Большая часть особенностей кинетики радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла связана с их предельно низкой активностью. Это относится и к отмеченной выше невоспроизводимости, поскольку при низкой активности мономеров большую роль играет аккуратность его очистки от всевозможных активирующих и ингибирующих примесей².

Хорошо известно, что об активности мономеров в радикальной полимеризации свидетельствуют константы сополимеризации. В табл. 2 представлены значения r_1 и r_2 при сополимеризации кетенацеталей с тремя типичными виниловыми мономерами — стиролом, ММА и винилацетатом. Видно, что активность кетенацеталей на один–три порядка уступает активным мономерам, таким как стирол и ММА, и даже в несколько раз ниже, чем неактивного винилацетата.

² Не исключено, что невоспроизводимость в измерениях выхода полимера связана с тем, что выделение полимеров во всех случаях осуществляли путем осаждения, что чревато большими потерями, особенно низкомолекулярной фракции (см. ниже).

Вторым доказательством низкой активности кетенацеталей служит высокое значение теплоты полимеризации. Для МДО в интервале 70–125°C величина ΔH составляет -130 ± 10 кДж/моль [7], что на 35–40 кДж выше, чем для таких неактивных виниловых мономеров, как этилен и винилацетат. По законам реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации высокое значение теплового эффекта полимеризации означает высокую активность радикалов роста и соответственно очень низкую активность самого мономера.

Иницирование

Естественным следствием низкой реакционной способности кетенацеталей в радикальной полимеризации является необходимость предельно высокой концентрации инициатора. Обычно она составляет от 1 до 3 мол. % (чаще всего 2.0–2.5 мол. %), что в пересчете на принятые в химической кинетике размерности составляет примерно 0.1–0.3 моль/л. Описана даже полимеризация МДО под действием 20 мол. % (≈ 2 моль/л!) ДАК. Такие количества на один–два порядка выше, чем используют при полимеризации виниловых мономеров.

Иницирование полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла проводят под действием обычных радикальных инициаторов: при умеренных температурах (50–80°C) используют ДАК, при повышенных (120–140°C) — ди-*трет*-бутилпероксид

Таблица 1. Конверсия МДО и БМДО в радикальной полимеризации в различных условиях

Мономер	Инициатор	[I], мол. %	T, °C	Время, ч	Конверсия, %	Литература
МДО	ДАК	2.0	50	48	70	[69]
				72	59	[70]
		0.1	60	48	87	[71]
		2.0	60	3	99	[8]
				68	18	[5]
		20.0				
		1.0	65	24	86	[6]
		2.5	70	12	80	[1]
	ДТБП	1.2	85	24	97	[2]
		0.5–3.0	120	6	90	[23]
		2.0	120	72	86	[31]
		2.0	125	15	64	[71]
		2.5	120	15	43	[72]
БМДО	ДТБП	3.0	120	24	<5	[31]
		1.6	120	48	39	[72]
		1.0 (мас.%)	120	18	40	[57]
		2.0	120	8	56	[73]

Таблица 2. Константы сополимеризации ЦКА с виниловыми мономерами

M1	M2 = стирол			M2 = MMA			M2 = ViAc		
	r ₁	r ₂	литература	r ₁	r ₂	литература	r ₁	r ₂	литература
МФДЛ*				0.01	4.0	[74]	—	—	—
МДО	0.021	23	[44]	0.04 0.057	3.5 34	[75] [76]	0.93 0.47 0.43	1.71 1.53 3.25	[33] [77] [78]
БМДО	1.08	8.5	[79]**	0.53	1.96	[27]**	—	—	—

*2-метилен-4-фенил-1,3-диоксолан. ** Данные получены в ATRP.

(ДТБП). В качестве инициаторов полимеризации кетенацеталей практически не применяются ацильные перекиси за исключением единичных упоминаний перекиси бензоила [8]. Описано также фотоинициирование полимеризации под действием Irgacure 184, бензоиновых эфиров и других фотоинициаторов [8, 9].

Влияние концентрации инициатора на скорость полимеризации кетенацеталей было изучено в работе [10] на примере системы ДАК–МДО (65°C) в интервале концентраций ДАК 0.04–0.36 моль/л. Наблюдалась четкая тенденция возрастания скорости полимеризации с увеличением концентрации инициатора, однако разброс данных не позволяет сделать однозначный вывод о значении порядка скорости по инициатору.

По нашим данным, порядок скорости полимеризации по инициатору ДАК при 70°C равен 0.75 ± 0.06 , а по ДТБП – 0.61 ± 0.08 (рис. 1). Дробное значение параметра указывает на сложный механизм полимеризации.

Для определения скорости и эффективности инициирования мы использовали стандартную методику ингибирования. Измеряли величину индукционного периода при полимеризации МДО под действием ДАК в массе, 25- и 50%-ном растворе бензола в присутствии различных концентраций ТЕМПО. Оказалось, что скорость инициирования при низких концентрациях МДО не зависит от концентрации мономера (рис. 2а). При повышении концентрации инициатора до 0.2 моль/л величина

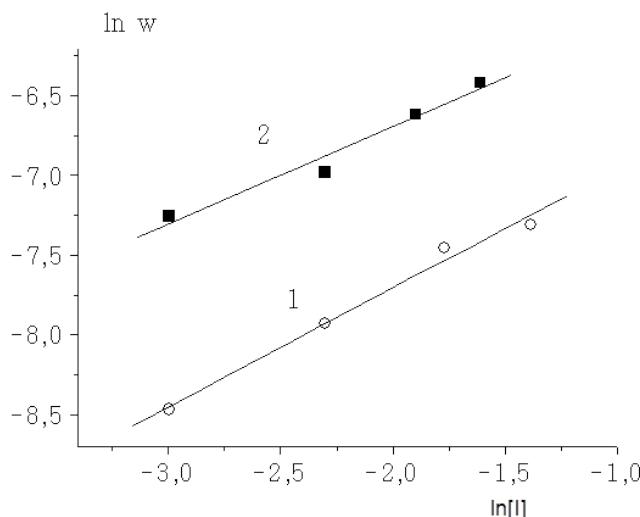


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации МДО от концентрации ДАК при 70°C (1) и ДТБП при 125°C (2) в логарифмических координатах.

индукционного периода (а следовательно, и скорость инициирования) становятся зависимыми от концентрации мономера (рис. 2б). Эффективность инициирования при 70°C, рассчитанная как отношение скорости инициирования к скорости распада ДАК [11], составляет 0.39–0.40 при $[ДАК] = 0.01$ моль/л, и 0.37, 0.32, 0.22 при $[ДАК] = 0.2$ моль/л при полимеризации в массе, 50- и 25%-ном растворе бензола соответственно. Последнее означает, что скорость инициирования определяется не столько скоростью распада ДАК, сколько скоростью присоединения первичных радикалов к мономеру. Этот результат вполне согласуется с тем, что кетенацетали – неактивные мономеры.

Оцененная нами энергия активации инициирования полимеризации в системе МДО–ДАК в интервале 60–80°C составила 140 ± 10 кДж/моль, что на 15 кДж/моль больше, чем энергия активации распада ДАК [11]. Такое завышение естественно связать с вкладом в энергию активации инициирования энергии активации присоединения радикалов инициатора к мономеру. Это еще раз подтверждает наше предположение о том, что скорость инициирования определяется не только скоростью распада ДАК, но и скоростью присоединения первичных радикалов к мономеру.

Низкая эффективность инициирования является, по-видимому, основной причиной использования высокой концентрации инициаторов полимеризации кетенацеталей. В противном случае полимеризация переходит в режим “dead end” (когда инициатор распадается прежде, чем успеет заполимеризоваться весь мономер). В качестве примера приведем наши данные.

Если концентрация ДТБП равна 0.18 моль/л, то полимеризация МДО при 125°C достигает полного превращения. Если она составляет 0.05 и 0.015 моль/л, то предельная конверсия не превышает 55 и 35% соответственно.

Рост цепи

Как уже говорилось, основное внимание исследователей полимеризации кетенацеталей было уделено степени раскрытия ацетального цикла. В отличие от катионной полимеризации, где в подавляющем большинстве случаев происходит исключительно виниловая полимеризация без раскрытия цикла, и только при температурах 130–180°C реализуется его частичное раскрытие [1], в радикальном процессе возможны три типа полимеризации – с нулевым, частичным и полным раскрытием цикла.

Подробно эти вопросы рассмотрены в обзоре 2017 г. [1]. Здесь же мы ограничимся приведением сводной таблицы полученных результатов (табл. 3) и формулировкой общих закономерностей, которые можно наблюдать при радикальном раскрытии циклов кетенацеталей.

Полнота раскрытия ацетального цикла зависит прежде всего от природы мономера (размера цикла, наличия и строения заместителей в цикле) и во вторую очередь – от температуры и других условий полимеризации.

Полуземпирический квантово-химический расчет методом молекулярных орбиталей предсказывает полное раскрытие цикла МФДЛ и МДО и частичное раскрытие 5- и 6-членных незамещенных кетенацеталей 2-метилен-1,3-диоксолана и 2-метилен-1,3-диоксана [12]. Результаты ЯМР-анализа полученных полимеров это полностью подтверждают (табл. 3).

Пятичленный незамещенный 2-метилен-1,3-диоксолан полностью раскрывается лишь при 160°C, но уже введение в положение 4 фенильного заместителя обеспечивает полное раскрытие цикла в интервале температур 60–150°C. Интересно, что при переходе от обычной радикальной полимеризации МФДЛ при 85–120°C к полимеризации с переносом атома в том же интервале температур степень раскрытия цикла резко падает от 100 до 30–60%, причем чем выше температура, тем это падение заметнее [13] (см. ниже).

При замене фенильного заместителя в диоксолановом цикле на алкильный, полное его раскрытие происходит только при полимеризации в растворе. Дизамещенные 4,5-диалкил- или диарилметилендиоксоланы по радикальному механизму вообще не полимеризуются [14].

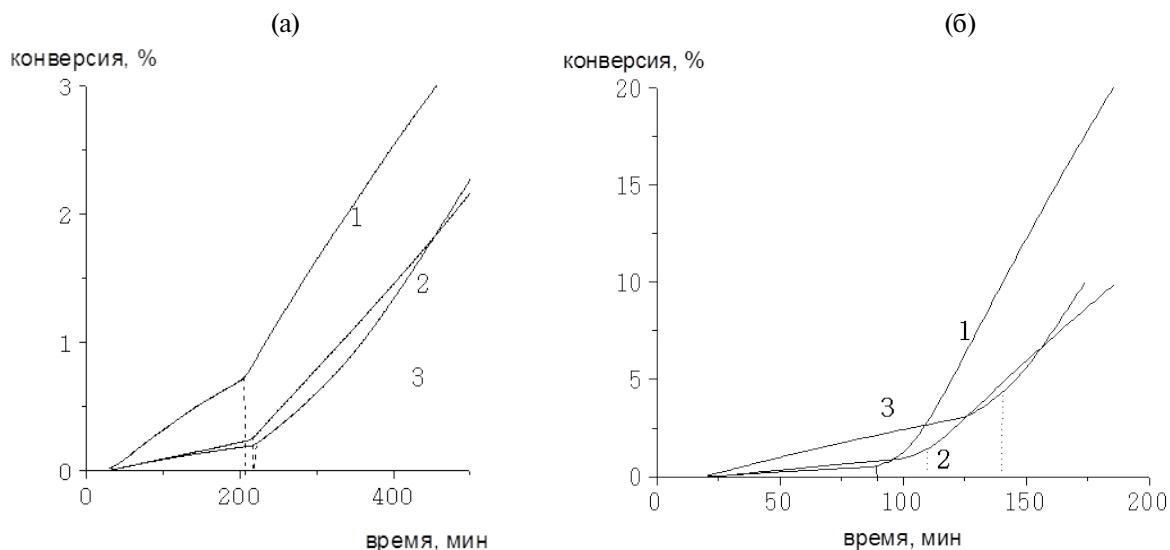


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации МДО в присутствии ингибитора ТЕМПО в массе (1), а также в 50% (2) и 25%-ном растворе бензола (3). [ДАК] = 0.01 (а) и 0.2 моль/л (б), [ТЕМПО] = 0.0038 (а) и 0.032 моль/л (б), $T = 70^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Степень раскрытия цикла кетенацеталей в различных условиях

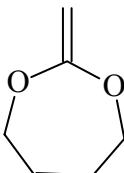
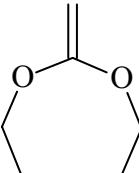
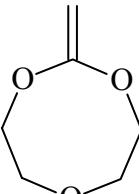
ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
Размер цикла 5			
	50°C, в массе 60°C 65°C, в ТГФ 70°C, в массе 120°C, в массе 120°C, в массе 125°C, в <i>t</i> -BuOH 150°C, в массе 160°C, в массе	51 50 49 61 87 75 83 83 100	[28] [37] [23] [37] [80] [37] [71] [37] [80]
	Фотополимеризация при 30°C 70°C, в массе 120°C, в массе 60–150°C, в массе 124°C, в массе 124°C, 39% раствор в бензоле	100 100 100 100 100 100	[80] [81] [81] [81] [18] [82]
	60°C, в массе 80°C, в массе 90°C, в массе 110°C, в массе 110°C, 50% раствор в бензоле	50 63 67 78 100	[82] [30] [30] [30] [30]

Продолжение табл. 3

ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
	60°C, в массе 80°C, в массе 90°C, в массе 110°C, в массе 110°C, 50% раствор в бензоле	55 65 74 88 100	[30] [30] [30] [30] [30]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 80°C, в массе 120-160°C, в массе	0 0 0	[30] [83] [37]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 80°C, в массе	0 0	[83] [84]
Размер цикла 6			
	50°C, в массе 65°C, в ТГФ 70°C 100°C, в массе 130°C, в Ру 150°C, в массе	32 9 36 47 85 61	[37] [23] [1] [37] [71] [37]
	50°C 120°C	62 89	[1] [1]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 80°C, в массе 120°C, в массе	0 0 0	[84] [15] [15]
	Фотополимеризация при $T_{\text{комн}}$ 110°C, в массе 110°C, в диоксане	0 0	[15] [15] [15]

Продолжение табл. 3

ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
	120°C, разбавленный раствор в бензоле	100	[1]
	110°C	80	[1]
	110°C	78	[1]
Размер цикла 7			
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ То же 50°C, в масце 50°C, в масце 65°C, в ТГФ 85°C, в масце 85°C, в масце+УЗ 120°C 125°C, в масце 50–150°C, в масце	100 88 99.6 100 100 99.4 97 89 100 100 100	[8] [2] [9] [15] [71] [23] [2] [2] [80] [71] [37]
	60°C, в масце 65°C, в масце	100 100	[15] [15]
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ 85°C, в масце 85°C, в масце+УЗ 120°C в масце	67 95 60 ≈100	[2] [2] [2] [72]
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ 80–120°C, ATRP 85°C, в масце 85°C, в масце +УЗ 120°C, в масце	76 100 45 46 100	[2] [15] [2] [2] [72]
БМДО			

ЦКА	Условия получения полимера	Степень раскрытия цикла, %	Литература
	50°C, в массе 150°C, в массе	“Частично” 100	[15] [22]
Размер цикла 8			
	65°C, в ТГФ	99.8	[23]
	Фотополимеризация при $T_{комн}$ 65–85°C, в <i>t</i> -BuOH 70°C, в хлорбензоле 85°C, в массе 85°C, в массе +УЗ	94 98–99.5 100 80 94	[2] [15] [15] [2] [2]

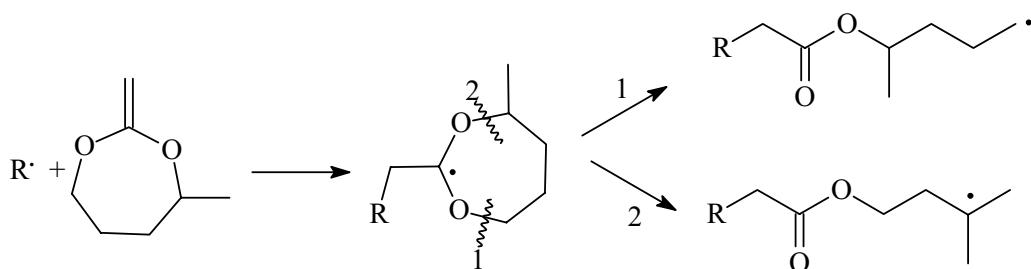
4,5-циклизированные диоксоланы (например, 3-метилен-2,4-диокса-бицикло [4.3.0] нонан) полимеризуются исключительно с раскрытием двойной связи.

Шестичленные циклы кетенацеталей практически не раскрываются по радикальному механизму. Раскрытие становится возможным лишь при наличии двух алкильных заместителей одновременно в положении 3 или двух алкильных заместителей в положениях 4 и 6. В последнем случае при полимеризации 2-метилен-4,6-диметилдиоксана в разбавленном растворе при 120°C удалось наблюдать полное раскрытие цикла. Странно, но фенильные заместители, наоборот, делают раскрытие диоксанового цикла невозможным [15].

Общепринятым считается, что 7- и 8-членные циклы кетенацеталей раскрываются в ходе полимеризации полностью. Однако в работе [2] приводятся существенно меньшие доли раскрывающихся циклов.

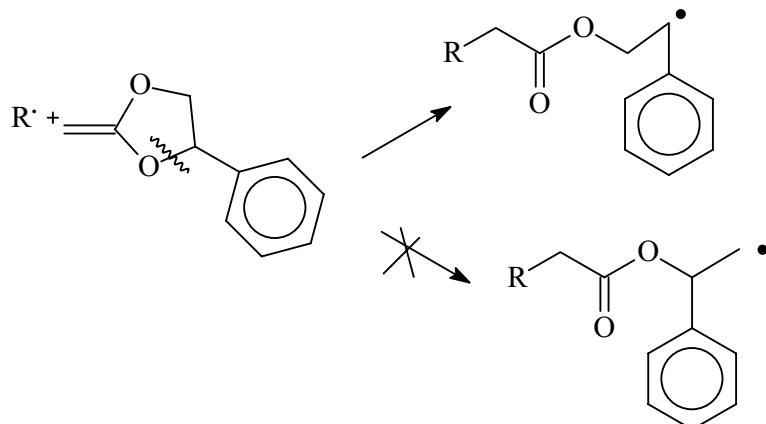
Раскрытие цикла 99% и более характерно для сополимеризации МДО с акрилатами [16]. Полное раскрытие цикла наблюдается и при сополимеризации БМДО с различными мономерами; именно это обстоятельство обеспечивает данному мономеру “лидерующую позицию” в синтезе легко- и биоразлагаемых сополимеров в настоящее время [1].

При полимеризации замещенных 7-членных несимметричных циклических кетенацеталей возможно два пути раскрытия цикла, например, для 4-метилпроизводного – с формированием первичного (1) или вторичного (2) радикала роста [17]:



причем 85% радикалов образуется по второму пути, что естественно в силу большей стабильности вторичных радикалов.

Напротив, для несимметричного 5-членного МФДЛ возможен только один путь раскрытия с формированием вторичного радикала [18]:



Насколько нам известно, кинетическая константа раскрытия цикла была определена только для 2-метил-4-диметилдиоксолильного радикала



Она составила $7.6 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ при 75°C [19].

Поскольку получить прямые экспериментальные данные об энергии активации роста цепи кетенацеталей с раскрытием цикла и без него до сих пор не удается, предпринимались попытки оценить эти величины с помощью квантово-химических расчетов (табл. 4). Видно, что для 7-, 8- и 9-членных циклических мономеров эти величины сопоставимы. Напротив, для 5 и 6-членных энергия активации циклического роста соответственно в два и три раза ниже чем, с раскрытием цикла. Авторы связывали это с энергетически более предпочтительным взаимодействием *p*-орбитали планарного радикального

центра и *s**-разрыхляющей орбитали связи C—O в 5–6-членном цикле, чем в 7–9-членном.

Внутримолекулярный перенос атома водорода

Высокая активность первичного CH₂-радикала, образующегося при раскрытии цикла незамещенных кетенацеталей, приводит к протеканию побочных реакций изомеризации активного центра в различные вторичные радикалы. Поясним механизм данного процесса на примере полимеризации МДО.

В принципе для этого радикала роста возможны несколько реакций H-переноса 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- и 1,8-, так как все они, согласно квантово-химическим расчетам [20], имеют примерно одинаковую энергию активации. Запрет налагается только на реакции 1,2- и 1,3-переноса. Однако на практике с помощью анализа продуктов полимеризации методом спектроскопии ЯМР ¹H достоверно подтверждено лишь протекание реакции 1,7-переноса [10, 21]:

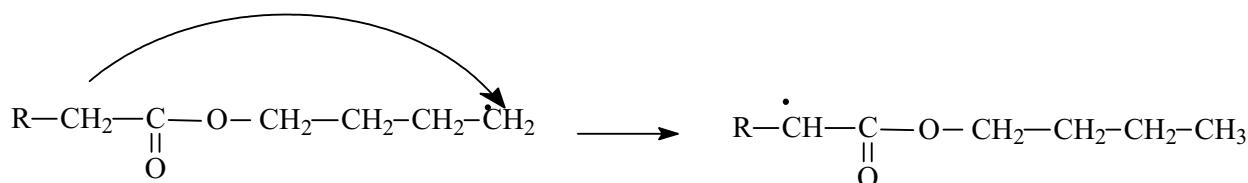
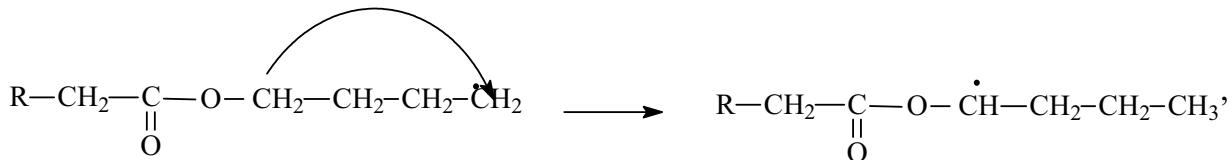


Таблица 4. Квантово-химические расчеты энергии активации роста цепи циклических кетенацеталей [23]

Число атомов в цикле	<i>E</i> , кДж/моль	
	с раскрытием цикла	без раскрытия цикла
5	59	29
6	72	24
7	42	31
8	43	42
9	42	46

По одним данным степень разветвления полимера вследствие описанной реакции достаточно высока 20% (65°C) [21] и 29% (50°C) [22]. По другим она ниже – от 5% на средних конверсиях до 10% на глубоких (65°C) [9, 23]. По третьим – еще ниже: от 0.5 до 3% при 65°C [10]. Данная реакция приводит к образованию боковых сложноэфирных заместителей в цепи. Именно они препятствуют кристаллизации полимера и резко понижают его температуру стеклования.

Также возможна реакция 1,4-переноса [21]:

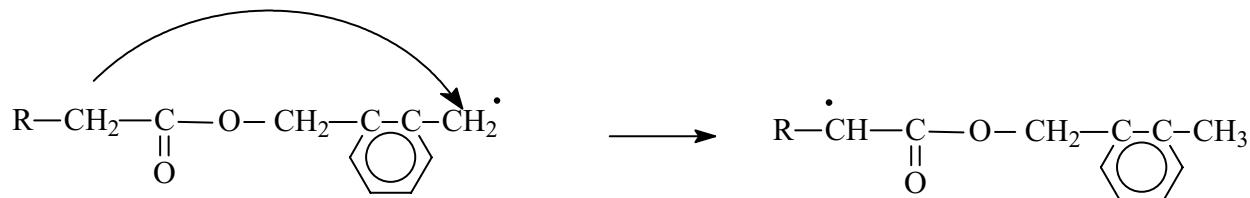


но ее реализация оспаривается [10].

Протекание других реакций Н-переноса в реакции роста МДО экспериментально подтвердить не удалось.

Для полимеризации замещенного 2-метилен-4-метил-1,3-диоксепана также характерно протекание реакции 1,7- и отсутствие реакции 1,4 Н-переноса [24].

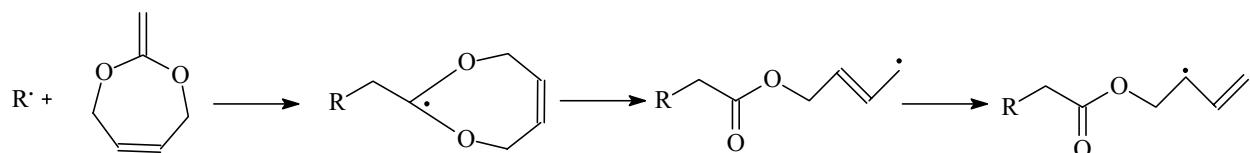
При наличии фенильного заместителя в диоксепановом цикле (БМДО) вероятность аналогичного 1,7-переноса атома водорода



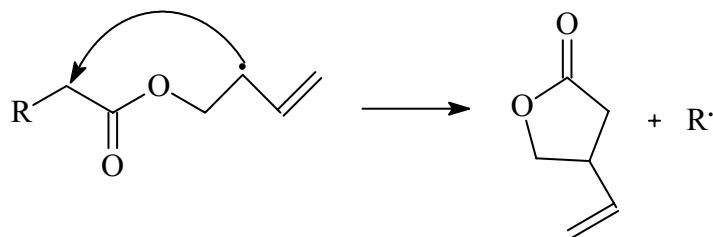
либо вообще отсутствует [25, 26], либо пренебрежимо мала [27, 28]. Также маловероятен 1,7-перенос атома водорода при полимеризации 4-метил-замещенного метилендиоксепана [17].

В работе [16] подробно исследовали долю звеньев с 1,7-переносом Н, образующихся при сополимеризации МДО с различными акрилатами. Она практически линейно возрастает от 2 до 15% с увеличением содержания МДО в мономерной смеси. Природа акрилового сомономера на эту величину влияет слабо.

Особый случай представляет радикальная полимеризация 2-метилен-1,3-диокс-5-пена [22]. При высоких температурах семичленный ацетальныциклический цикл раскрывается полностью. Однако образующийся аллильный радикал неактивен и подвергается 1,3-переносу атома Н:



Продукт перегруппировки деструктирует с отщеплением последнего звена в виде низкомолекулярного 5-членного циклического 3-винил-1,4-бутиrolактона:



При пониженной температуре полимеризации (<50°C) происходит частичное раскрытие цикла с протеканием 1,7-Н-переноса, аналогично описанному выше для МДО.

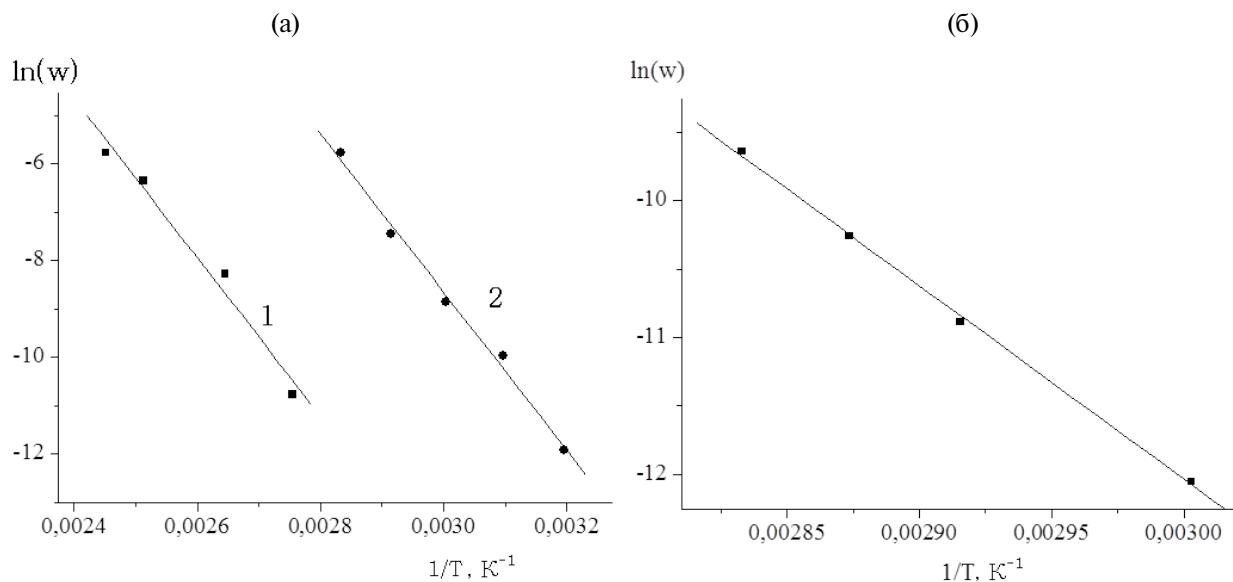


Рис. 3. Температурная зависимость скорости полимеризации МДО (а) и БМДО (б) в аррениусовых координатах. (а): $[DTBP] = 0.2 \text{ моль/л}$, $T = 90\text{--}150^\circ\text{C}$ (1), $[DAP] = 0.173 \text{ моль/л}$, $T = 40\text{--}80^\circ\text{C}$ (2); (б): $[DAP] = 0.12 \text{ моль/л}$, $T = 60\text{--}80^\circ\text{C}$.

В 5- и 6-членных циклических мономерах вероятность роста с изомеризацией концевого CH_2 -радикала мала: она составляет соответственно 7.0 и 1.4% [23].

Напротив, доля звеньев, полученных в результате Н-переноса в 8-членных циклах, в тех же условиях достигает 23 и 15% при полимеризации 2-метилен-1,5-диоксоканы [23] и 2-метилен-1,3,6-триоксокана [29] соответственно. В последнем случае она слабо зависит от концентрации мономера и температуры, но в несколько раз увеличивается по ходу реакции с ростом конверсии.

Интересные данные о степени разветвления были получены при фракционировании поли-2-метилен-1,3,5-триоксоканы по ММ: в высокомолекулярной фракции ($>50 \times 10^3$) она составляла 9–12%, тогда как в низкомолекулярной ($<4 \times 10^3$) повышалась до 15–21% [29].

Необходимо также отметить, что к получению разветвленных полимеров может приводить не только реакция внутримолекулярного, но и межмолекулярного переноса атома водорода (реакция передачи цепи на полимер). Разделить вклад обоих процессов с помощью анализа ЯМР-спектров продуктов довольно сложно [3].

Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации

Ранее мы определили порядок скорости полимеризации МДО по мономеру в двух сериях полимеризаций в бензоле с участием ДАК при 70°C и ДТБП при 125°C в интервале объемных

концентраций мономера 25–100% [7]. В обеих системах порядок скорости полимеризации оказался заметно выше единицы (1.4–1.7). Эти данные хорошо коррелируют со значением “внутреннего” порядка полимеризации по мономеру, т.е. рассчитанного по изменению скорости полимеризации в ходе исчерпания мономера, который составляет 1.7–2.4 и 1.4–1.7 при 70 и 125°C соответственно.

Очевидно, значение порядка скорости полимеризации по мономеру зависит от природы кетенацетала. Для 8-членного цикла 2-метилен-1,3,5-триоксаканы эта величина близка к 0.5, поскольку при уменьшении концентрации мономера от 8 до 2 моль/л скорость полимеризации падает всего в 2.1 раза. Отметим, что приведенные данные не согласуются с установленным в той же работе идеальным спрямлением кинетических кривых полимеризации в координатах уравнения первого порядка по мономеру при 65 и 85°C [29].

Энергия активации полимеризации

Сведений о температурной зависимости скорости полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла крайне мало, и они довольно противоречивы. Так, скорость полимеризации 2-метилен-1,3,6-триоксоканы при повышении температуры реакции от 65 до 85°C при низкой концентрации мономера (2 моль/л) возрастает в 11 раз, а при полимеризации в массе – в 7 раз [29].

По нашим данным, энергия активации полимеризации МДО равна $135 \pm 6 \text{ кДж/моль}$

при инициировании с помощью ДАК и 136 ± 15 кДж/моль при инициировании с помощью ДТБП (рис. 3а). Для полимеризации БМДО эта величина несколько ниже 117 ± 3 кДж/моль (рис. 3б). Найденные значения оказываются заметно выше, чем в случае радикальной полимеризации виниловых мономеров (80–100 кДж/моль) [11].

Влияние растворителя на кинетику полимеризации

Эти сведения пока крайне ограничены. Поскольку раскрытие цикла происходит по внутримолекулярному механизму, D. Colombani [19] высказал предположение, что добавление растворителя может облегчить этот процесс. Действительно, степень раскрытия 5-членного цикла при полимеризации МФДЛ и 4-децил-2-метилен-1,3-диоксолана под действием ДТБП при 110°C составляет соответственно 73 и 90% в массе, но в 50%-ном растворе бензола происходит полное раскрытие цикла [30].

Описана полимеризация МДО в 50 и 75%-ном растворах в хлорбензоле и пиридине [31]. Скорость полимеризации и M_n полимера в хлорбензоле были несколько выше, причем этот эффект был более заметным при увеличении разбавления.

Очевидно, что растворитель оказывает разное действие на полимеризацию различных кетенацеталей. Так, согласно работе [15], при добавлении ТГФ и диоксана в полимеризат, содержащий 2-метилен-5-фенил-1,3-диоксан, полимеризация вообще прекращается.

Реакции ограничения цепи

Вопросы ограничения цепи в радикальной полимеризации циклических кетенацеталей в литературе, насколько нам известно, практически не обсуждаются. Высказывались предположения, что в эти реакции вносит существенный вклад обрыв цепей на первичных радикалах [7]. Данное предположение вполне логично, так как в силу низкой эффективности инициирования часть первичных радикалов уйдет на обрыв радикалов роста.

Кроме того, методом линеаризации числового распределения макромолекул по ММ ($P(M)$) [32] было показано, что при полимеризации МДО большую (но не главную) роль играет передача цепи на мономер [33].

По нашим данным, именно передача цепи на мономер является основной реакцией ограничения цепи, по крайней мере при полимеризации МДО. Мы также воспользовались методом линеаризации ($P(M)$). Известно, что если в реакции ограничения цепи преобладает передача цепи на

мономер, то высокомолекулярная ветвь $\ln P$ хорошо линеаризуется в координатах уравнения $\ln(P) = f(M)$ [34]. В этом случае константа передачи цепи на мономер C_M находится из тангенса угла наклона прямой $\ln(P) = f(M)$ из простого соотношения

$$\frac{d \ln(P)}{d M} = -C_M / m, \quad (1)$$

где m – молекулярная масса звена.

Чтобы получить кривую распределения макромолекул по длине цепи $P(M)$ используют простое преобразование приборных кривых ГПХ полимера в координатах сигнал/время удерживания $G(RT)$ [35]:

$$\ln P(M) = \text{const} + \ln(G(RT)/M^2).$$

Высокомолекулярные участки кривых $\ln(P)$ для образцов полимера, полученных при разных концентрациях инициатора ДАК при 70°C приведены на рис. 4а. Видно, что во всех случаях в высокомолекулярных областях кривых $\ln P$ существуют линейные участки, протяженность которых возрастает с увеличением концентрации инициатора. Рассчитанная величина C_M составила 1.60×10^{-2} , 1.25×10^{-2} и 1.25×10^{-2} при концентрации инициатора 0.17, 0.01 и 0.001 моль/л соответственно, или в среднем $C_M = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$. Аналогичные результаты были получены и для полимеров, полученных с участием ДТБП при 125°C (рис. 4б). Значения C_M равны 0.99×10^{-2} , 1.3×10^{-2} и 1.4×10^{-2} при концентрации [ДТБП] = 0.18, 0.05 и 0.015 моль/л соответственно.

Оказалось, что эти величины совпадают с найденными в предположении, что среднечисленная степень полимеризации полимера P_n определяется только передачей цепи на мономер (табл. 5):

$$P_n = \frac{k_p[M][R]}{k_M[M][R]} = \frac{1}{C_M}. \quad (2)$$

Из приведенных данных можно сделать однозначный вывод о том, что передача цепи на мономер – это преобладающая реакция ограничения цепи в радикальной полимеризации МДО.

Метод линеаризации $\ln P(M)$ позволил найти также значение константы передачи цепи радикалом стирола на МДО. Известно [33], что при радикальной сополимеризации стирола с МДО в условиях избытка стирола МДО практически не вступает в сополимеризацию и служит только растворителем для стирола. По нашим данным, при мольной доле МДО 0.25 в мономерной смеси продукт сополимеризации представляет собой практически чистый ПС. Оказалось, что в этой

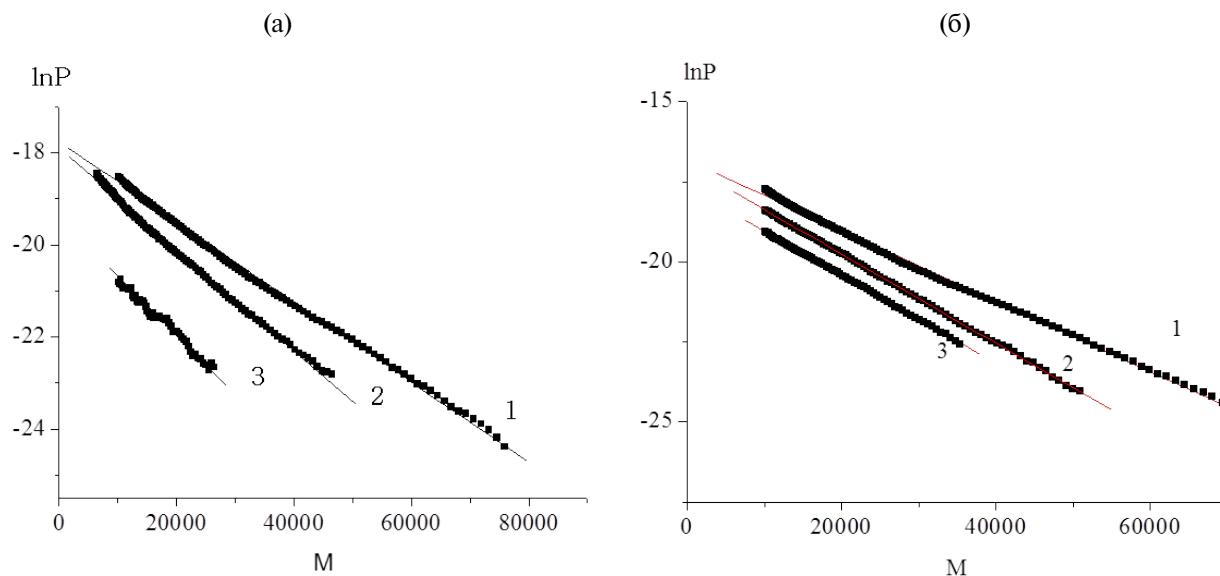


Рис. 4. Линеаризация числового распределения макромолекул поли-МДО по ММ в координатах уравнения (1). (а): [ДАК] = 0.17 (1), 0.01 (2) и 0.001 моль/л (3), $T = 70^\circ\text{C}$; (б): условия получения полимера указаны в табл. 5.

Таблица 5. Значения C_M , определенные по формуле $P_n = 1/C_M$

Образец*	[ДТБП], моль/л	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	P_n	$C_M \times 10^2$
3	0.015	8.2	7.7	67	1.4
2	0.05	10	10.5	92	1.1
1	0.18	17	9.2	81	1.2

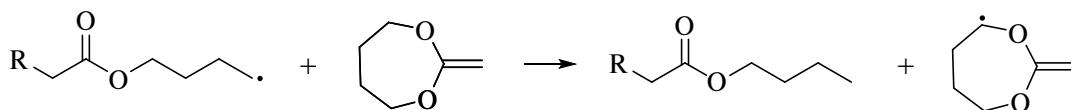
* Номера образцов соответствуют номерам кривых на рис. 6.

системе высокомолекулярная ветвь $\ln P$ также хорошо спрямляется в координатах уравнения (1) (рис. 5). Рассчитанное по формуле

$$\frac{d \ln(P)}{dM} = -C_M \frac{[\text{стирол}]}{[\text{МДО}]} / m \quad (3)$$

значение константы передачи цепи радикалом роста стирола на МДО также оказалось достаточно высоким: $C_M = 1.5 \times 10^{-2}$.

Нам не удалось найти в литературе схемы этой реакции. Логично предположить, что она осуществляется путем отрыва атома водорода от ближайшей к кислороду метиленовой группе:



Сопоставляя значения C_M для МДО с литературными для виниловых мономеров (например, $C_M = 5 \times 10^{-5}$ для стирола и 1×10^{-5} для MMA [11]), можно сделать вывод о том, что передача цепи на МДО идет с вероятностью на три порядка большей, чем на виниловые мономеры. Известно, что в подобного рода процессах ММ и ММР полимера не зависит от концентрации инициатора и мономера, поскольку и скорость роста цепи, и скорость ограничения цепи – обе прямо пропорциональны концентрации мономера. Степень полимеризации полимера определяется только величиной C_M . Такая картина реализуется, например, при полимеризации аллильных мономеров

по механизму деградационной передачи цепи [36], где величина $C_M \approx 10^{-1}$.

Молекуллярно-массовые характеристики поликетенацеталей

Сведения о ММ полимеров, полученных радикульной полимеризацией с раскрытием цикла кетенацеталей, немногочисленны и в основном были получены для полимеризации МДО. Тем не менее, анализируя их, можно обнаружить некоторые необычные особенности, не свойственные полимеризации виниловых соединений.

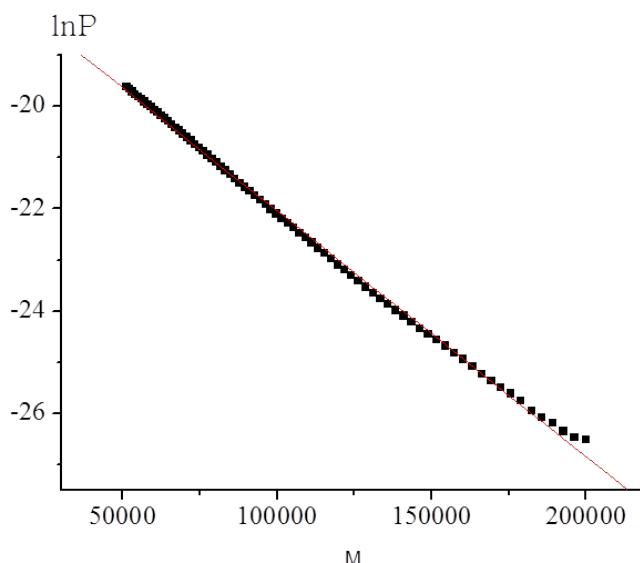


Рис. 5. Линеаризация численного распределения макромолекул ПС по ММ в координатах уравнения (3) при полимеризации стирола в присутствии 25 мол. % МДО. [ДАК] = 0.17 моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$.

Во-первых, средние ММ довольно низки, порядок величины для поли(МДО) составляет 10^3 – 10^4 , для 5- и 6-членных поликетенацеталей M_n не превышает $(3\text{--}5) \times 10^3$ [37]. Во-вторых, они слабо зависят от условий синтеза (температуры, концентрации и природы инициатора). Подтвердить высказанные положения можно на примере радикальной полимеризации МДО (табл. 6). Видно, что с ростом концентрации инициатора ДАК от 0.04 до 0.4 мол. % значения M_n продукта полимеризации произвольным образом попадают в интервал $(7\text{--}13)} \times 10^3$.

Первую из названных особенностей можно объяснить тем, что константа передачи цепи крайне высока, а вторую – тем, что в случае преобладающей реакции ограничения цепи путем передачи цепи на мономер ММ не зависит ни от природы, ни от концентрации инициатора и определяется только величиной C_M . С повышением температуры ММ полимера также меняется слабо [37]. Действительно, как показали наши исследования (рис. 6), кривые ММР полимера, полученного в интервале концентрации ДТБП от

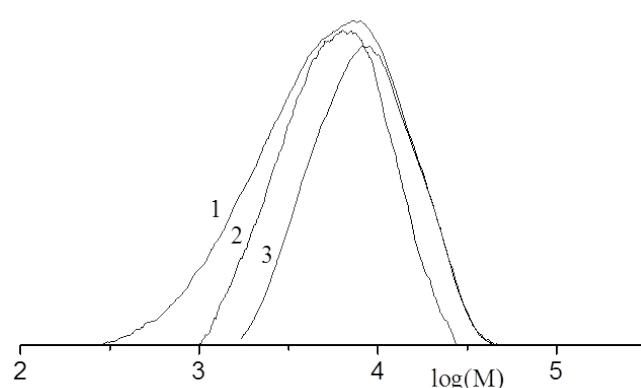
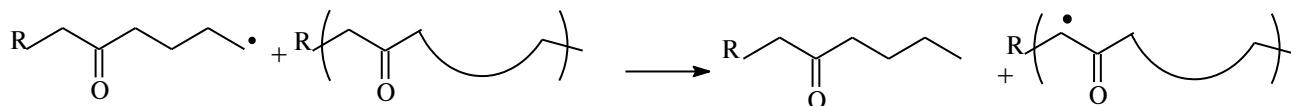


Рис. 6. Кривые ММР поли(МДО). Условия получения полимеров указаны в табл. 5. Пояснения в тексте.

0.015 до 0.18 моль/л, равно как и M_p , практически совпадают.

В-третьих, ММ полимера растет с конверсией, причем с заметным ускорением к концу процесса. При одной и той же концентрации фотоинициатора (0.25 мас. %) четко прослеживается увеличение ММ в ходе полимеризации от 20×10^3 до 90×10^3 (табл. 6). Похожая зависимость наблюдается и при полимеризации МДО с участием ДАК при 65°C [31]. Десятикратный рост ММ обнаружили также при полимеризации 2-метилен-1,3,6-триоксоканы под действием ДАК при 65°C , причем наиболее выраженное повышение ММ отмечали в интервале конверсии 60–90% [29]. Причина такого явления пока непонятна. Авторы отмечают, что это не следствие “живой” полимеризации, поскольку не наблюдается узкого ММР. От себя добавим, что это и не следствие гель-эффекта, который в данных условиях не реализуется (см. ниже). Логично предположить, что в этом “виновата” реакция передачи цепи на полимер (которую иначе называют реакцией интермолекулярного переноса атома водорода), механизм которой предложен в работе [3]:



Автоморождение полимеризации

Хорошо известно, что радикальная полимеризация виниловых мономеров характеризуется

автоускорением (гель-эффектом) на средних и глубоких (а иногда даже на начальных) степенях превращения мономера [38]. Недавно было показано и обосновано, что при радикальной

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики поли(МДО), полученного в разных условиях

Инициатор I	[I], мол.%	T, °C	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	Đ	Литература
Irgacure 184	0,25*	Комн. (УФ)	32 89	22.9 88.5	1.3 1.9	[9]
Диэтилазобисизо- бутират	3.0	50 70	55 69	8.4 8.8	4 6	[37]
ДАК	0.042	65		7.7	1.8	[10]
	0.044			6.7	2.0	
	0.08			7.5	1.6	
	0.13			13.2	1.9	
	0.26			13.2	2.2	
	0.36			7.8	2.7	
ДТБП	1.2	85	97	5.0		[2]
	2.0	50	70	42.0	1.7	[70]
	20	60	18	11.0	2.7	[6]
ДТБП	3.0	120 150	69 97	8.7 9.4	4 20	[37]
	0.5–3.0	120	90	30–35	10–13	[31]
	0.015** 0.05** 0.18**	125	8.2 10 17.5	7.7 10.5 9.2	1.9 1.5 1.9	Наши данные

* Концентрация инициатора указана в мас.% и ** в моль/л.

полимеризации кетенацеталей происходит не автоускорение, а автоторможение полимеризации [7]. Независимо от природы и концентрации инициатора, температуры и концентрации мономера кривая приведенной (отнесенной к текущей концентрации мономера) скорости полимеризации МДО имеет ниспадающий вид.

У этого феномена несколько причин. Во-первых, низкая ММ поликетенацеталей не может обеспечить формирование физической сетки зацепления макромолекул, необходимой для реализации автоускорения полимеризации. Во-вторых, высока вероятность обрыва цепей на первичных радикалах. В-третьих, повышенный порядок скорости полимеризации по мономеру вызывает падение скорости полимеризации по мере его расходования.

Отсутствие гель-эффекта при полимеризации МДО под действием ДАК при 65°C подтверждается и литературными данными [10], правда измерения ограничивались конверсией 20–50%. Это явление типично и для радикальной полимеризации с раскрытием цикла других циклических, поскольку зависимость выхода полимера от времени при полимеризации БМДО и 4,7-диметил-5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана носит явно затухающий вид [31].

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Большинство работ в области радикальной полимеризации кетенацеталей с обратимой деактивацией цепи, сопровождающейся раскрытием цикла, направлено на разработку методов контролируемого синтеза легко разлагаемых сополимеров различной природы. Эта сторона вопроса (синтез и деструкция сополимеров) подробно описана в обзорных статьях последних лет [3, 4, 31, 39]; в настоящем разделе мы сосредоточим основное внимание на специфических особенностях реализации этого механизма при радикальной полимеризации с раскрытием цикла.

Обратимое ингибирование

Первые сведения о “живой” радикальной полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла были получены Y. Wei и сотрудниками в 1996–98 гг. [41–43] на примере полимеризации МДО и других мономеров под действием нитроксила ТЕМПО. Псевдоживой механизм процесса был подтвержден увеличением ММ полимера с конверсией. Авторы предложили механизм “живого” роста с обратимым обрывом, в котором на конце растущей цепи формируется лабильная группа $\sim\text{CH}_2-\text{TEMPO}$:

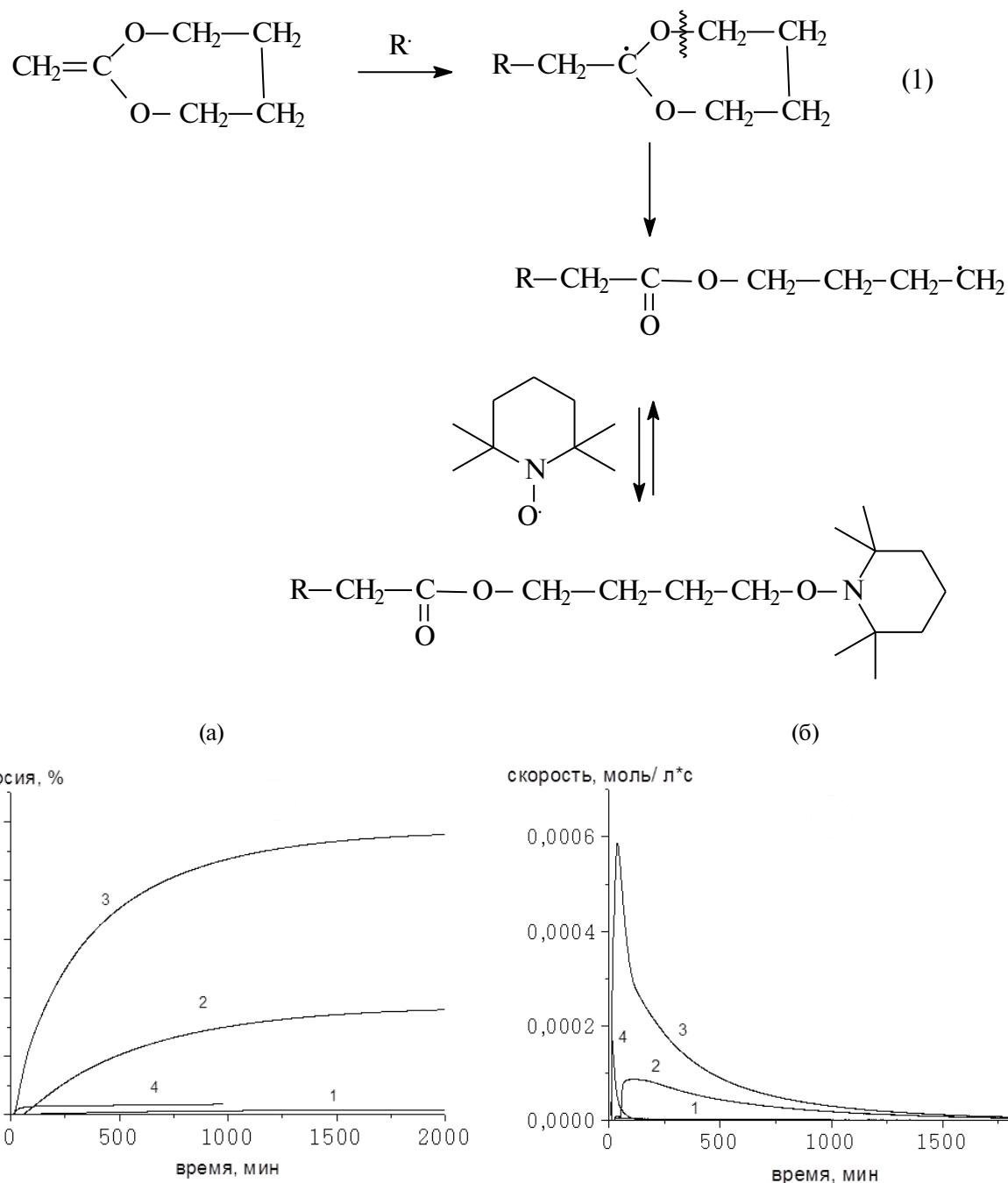


Рис. 7. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации МДО с участием ДАК. [ДАК] = 0.03 (1, 2), 0.0045 (3) и 0.9 моль/л (4); [ТЕМПО] : [ДАК] = 1.0 (1), 0.1 (2), 0 (3) и 1.6 (4); $T = 70$ (1–3) и 120°C (4).

Этот механизм, предложенный в работах Y. Wei [41], противоречит всем известным законам псевдоживой радикальной полимеризации с участием нитроксильов. Связь CH_2 –ТЕМПО настолько прочна, что при 125°C вряд ли способна к диссоциации. В противном случае была бы возможна псевдоживая радикальная полимеризация этилена. На сомнительность результатов Y. Wei указывали и французские ученые [31, 43]. Основным

аргументом за недостоверность этих результатов служит тот факт, что до сих пор их не удалось никому воспроизвести. На наш взгляд, наблюдаемое повышение молекулярной массы полимера в ходе реакции может быть следствием двух причин. Во-первых, как уже говорилось выше, ММ полимера растет и в обычной радикальной полимеризации. Вероятно, это связано с увеличением разветвлений цепи в ходе процесса. Во-вторых,

анализ ММ полимера проводили после его осаждения в 160-кратный (!) избыток гексана. Такое выделение чревато большими потерями низкомолекулярной фракции полимера.

Чтобы подтвердить нашу правоту, мы методом изотермической калориметрии исследовали кинетику полимеризации и проанализировали непосредственно полимеризат, полученный при полимеризации МДО в присутствии и отсутствие ТЕМПО при 70 и 125°C, методом ГПХ.

При низкой температуре полимеризация протекает по законам обычной ингибираванной радикальной полимеризации (рис. 7, кривая 3). В отсутствие ТЕМПО при 70°C с высокой скоростью достигаются предельные конверсии МДО и образуется полимер с $M_n = 13 \times 10^3$ и унимодальным ММР с $D = M_w/M_n = 2.4$ (рис. 8, кривая 1). При добавлении в полимеризат ТЕМПО в количестве 0.1 : 1.0 по отношению к инициатору наблюдается небольшой индукционный период, по окончании которого полимеризация идет с заметно меньшей скоростью (кривая 2). При этом ММР полимера становится бимодальным (рис. 8, кривая 2). По данным ЭПР, низкомолекулярная мода отвечает полимеру, полученному в начале реакции на фоне ТЕМПО, а высокомолекулярная — после его расхода. При увеличении концентрации ТЕМПО на порядок происходит полное ингибиование полимеризации МДО (кривая 1).

При высокой температуре (125°C) и высокой концентрации инициатора в отсутствие ТЕМПО полимеризация МДО достигает конверсии практически 100% за короткое время (основная часть процесса протекает “за кадром” калориметра). Неожиданно оказалось, что полимеризация идет и в присутствии ТЕМПО, причем при мольном соотношении ТЕМПО : инициатор 0.8 ее скорость

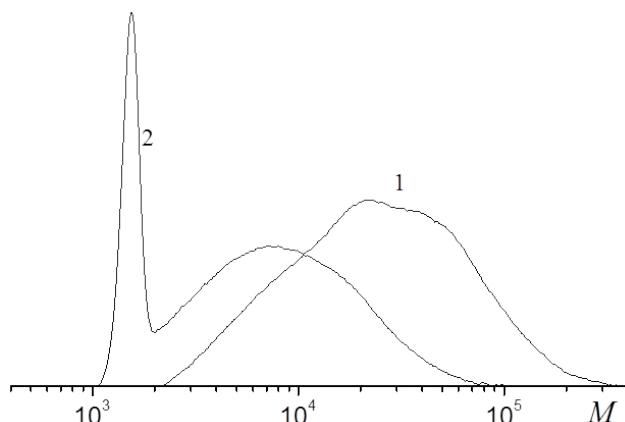


Рис. 8. Кривые ММР полимера (1) и в присутствии ТЕМПО (2). $T = 70^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.045 (1) и 0.03 моль/л (2), [ТЕМПО] = 0 (1) и 0.003 моль/л (2).

достаточно высока (рис. 9, кривая 2). В этом случае образуется олигомер ($M_n = 960$) с очень широким ММР ($M_w/M_n = 22$) (рис. 10, кривая 1). По мере увеличения соотношения ТЕМПО : инициатор скорость полимеризации падает (рис. 9, кривая 3). При этом образуется теломер из 1–3 звеньев (рис. 10, кривая 2). Такая же кинетическая картина повторяется и при полимеризации в условиях меньших абсолютных концентраций инициатора и ТЕМПО (рис. 9, кривые 4 и 5). Интересно, что при двукратном недостатке ТЕМПО (рис. 10, кривая 3) ММР полимера бимодальное.

Из этих данных однозначно следует, что никаких признаков “живой” полимеризации МДО с участием ТЕМПО не наблюдается.

Естественно возникает вопрос: как вообще возможна полимеризация в присутствии ТЕМПО

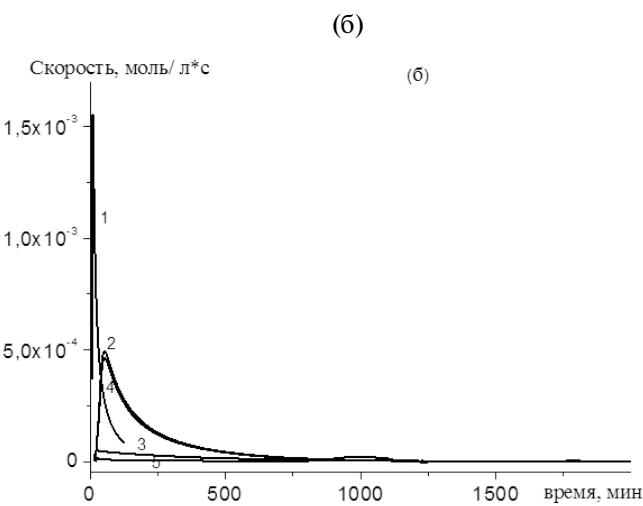
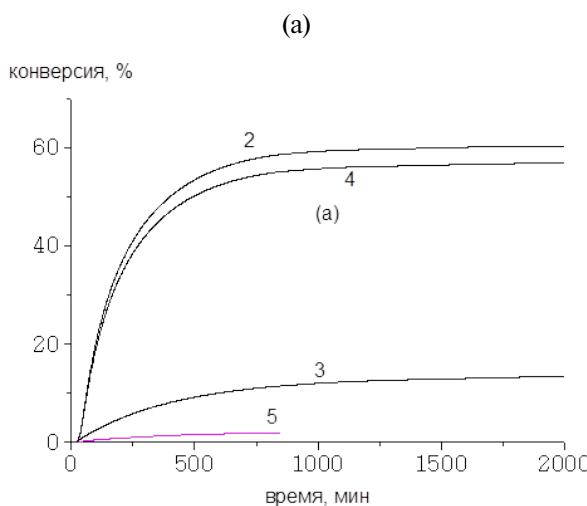


Рис. 9. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации МДО с участием ДТБП при 125°C. [ДТБП] = 0.9 (1–3), 0.03 (4), 0.043 моль/л (5); [ТЕМПО] : [ДТБП] = 0 (1), 0.8 (2), 1.6 (3), 0.1 (4) и 1.0 (5).

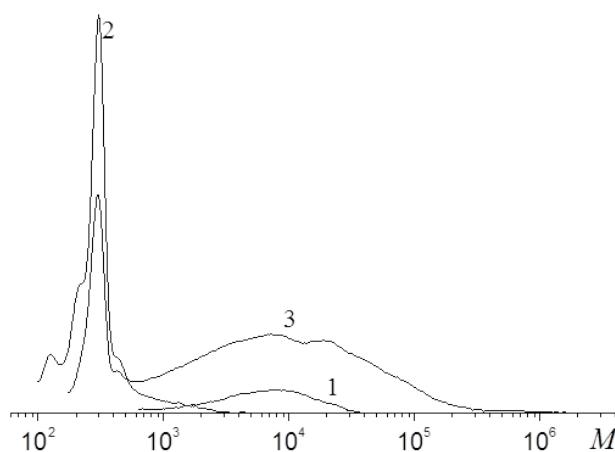
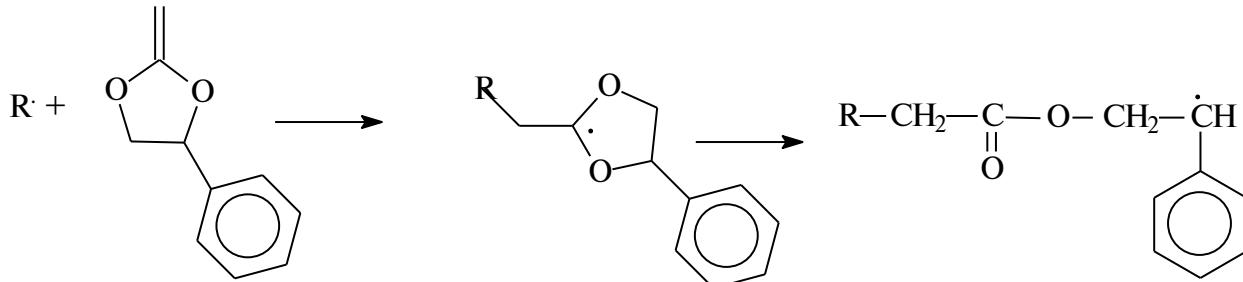
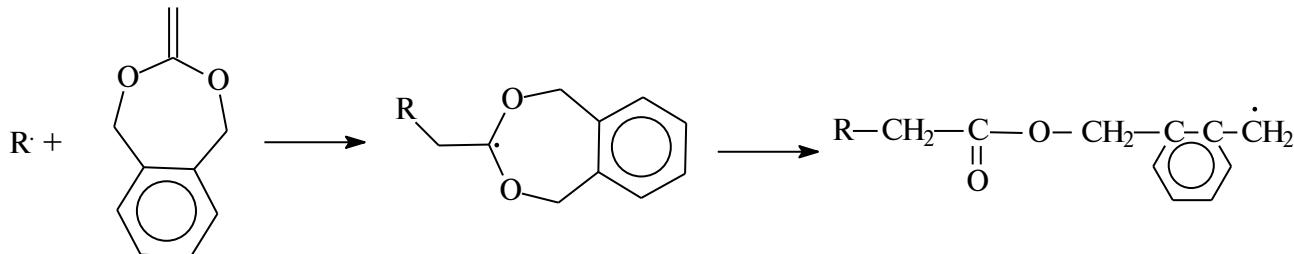


Рис. 10. Кривые ММР поли(МДО), полученного в присутствии ДТБП и ТЕМПО, 125°C, [ДТБП] = 0.9 (1, 2) и 0.006 моль/л (3); [ТЕМПО] = 0.72 (1), 1.4 (2) и 0.003 моль/л (3).



а во втором образуется бензильный радикал:



Наиболее подробно были изучены особенности полимеризации МФДЛ и БМДО с участием нитроксила SG1 в серии работ французских учёных [31, 39, 43–48].

Оказалось, что начальные скорости полимеризации обоих мономеров, инициированной аллоксиамином MONAMS, примерно одинаковы как при 120°C, так и при 140°C, однако выход полимера составляет около 60–70% независимо от температуры.

При полимеризации БМДО под действием четырех аллоксиаминовых инициаторов на основе нитроксила SG1 (BlocBuilder MA, MONAMS, бензил-SG1 и стирил-SG1) выход полимера и его молекулярно-массовые характеристики во всех системах примерно одинаковы. Это свидетельствует о том, что при полимеризации с раскрытием

в концентрации, близкой к 1 моль/л? (Данный факт был впервые отмечен еще в работе [40], правда, без комментариев). По нашему мнению, это связано с высокой активностью радикалов роста МДО. Прежде, чем произойдет обрыв радикала на нитроксиле, он успеет присоединить несколько звеньев, и в случае высокой концентрации инициатора (1 моль/л) конверсия мономера может составить 50–60%.

Можно было ожидать, что направить полимеризацию кетенацетала по псевдоживому радикальному механизму удастся, если концевая нитроксильная группа в полимере будет стабилизирована фенильным заместителем. В данном случае она будет аналогична концевой группе в “живых” аддуктах ПС–нитроксила. Этим требованиям удовлетворяют мономеры МФДЛ и БМДО. В первом случае раскрытие цикла приведет к формированию полного аналога стирольного радикала роста:

цикла кетенацеталей закономерности полимеризации, как и при полимеризации виниловых мономеров, определяются не природой инициирующего радикала, а природой нитроксила.

Сравнительный анализ ММ и ММР полимеров, полученных полимеризацией БМДО и МФДЛ, инициированной перечисленными аллоксиаминами при 120 и 140°C показал, что несмотря на то, что скорость полимеризации в первом случае выше, чем во втором, все значения M_n и D совпадают с точностью до ошибки измерения. Наблюдается повышение M_n с конверсией от 1.5×10^3 до 5×10^3 , причем темп ее роста для обоих кетенацеталей оказывается вдвое ниже расчетанного по закону “живых” цепей. ММР полимеров постоянно уширяется по ходу процесса за счет “мертвой” низкомолекулярной фракции.

Вследствие этого дисперсность меняется от 1.1 в начале полимеризации до 3 в конце.

Таким образом, полимеризация обоих мономеров с участием SG1 протекает в “живом”, но затухающем режиме с накоплением мертвых цепей. Оценка с помощью компьютерного моделирования показала, что доля “живых” цепей по ходу полимеризации к конверсии 50% падает до нуля при полимеризации МФДЛ и до 20–30% при полимеризации БМДО. По мнению авторов, затухание “живого” механизма вызвано двумя причинами: термо-деструкцией нитроксила SG1 и образованием мертвых цепей при захвате нитроксила нераскрытым радикалом роста.

Эти оценки подтверждаются экспериментальными результатами блок-сополимеризации БМДО со стиролом [43]. Если на первой стадии проводить полимеризацию стирола под действием BlocBuilder, а на второй – добавить БМДО, то получается практически чистый блок-сополимер. Но если поменять порядок полимеризации мономеров, то продукт содержит большую долю непрореагированного поли(БМДО).

Менее выраженный затухающий характер наблюдается в бинарной и тройной сополимеризации МФДЛ с акрилонитрилом, MMA, стиролом, олигоэтиленгликольметакрилатом, инициированной алкооксиаминами на основе SG1 [44–46, 48]. Наблюдается линейный рост ММ с увеличением конверсии и дисперсность D составляет 1.3–2.0, что позволяет с высокой степенью достоверности говорить о контролируемом синтезе сополимеров. “Живой” характер сополимеризации подтверждается тем, что выделенные сополимеры инициируют полимеризацию стирола с образованием блок-сополимеров [46]. Важно, что во всех перечисленных полимеризационных процессах с участием БМДО и МФДЛ степень раскрытия их циклов близка к 100%, что значимо с точки зрения синтеза легкоразлагаемых сополимеров.

Полимеризация с переносом атома

Механизм полимеризации с переносом атома в случае циклических кетенацеталей во многом зависит от природы мономера. В отличие от полимеризации с участием нитроксилов, в полимеризации с переносом атома степень раскрытия цикла МФДЛ оказывается существенно ниже (30–60%) [13]. Второе существенное отличие состоит в том, что компонент каталитической системы CuBr выполняет функцию не только катализатора радикальной полимеризации с переносом атома, но и инициирует катионную полимеризацию МФДЛ с раскрытием цикла. В результате в системе 2-этан-2-бромизобутират–CuBr–2,2'-бипиридин при 85–140°C образуется полимер

с бимодальным ММР, высокомолекулярная мода которого, по мнению авторов, относится к продукту катионного процесса. Чтобы избежать катионной полимеризации, в полимеризат добавляют ингибитор – пиридин. При трехкратном (по отношению к CuBr) избытке пиридина содержание высокомолекулярной фракции понижается до долей процента, M_n полимера линейно растет до конверсии 70%, а дисперсность D близка к 1.2. Однако доля нераскрытых циклов в полимере при этом не меняется.

Сополимеризация с переносом атома для МФДЛ с бутилакрилатом и полиэтиленгликольметакрилатом в варианте ICAR также протекает с плохим контролем молекулярно-массовых характеристик [49]. Линейное увеличение M_n наблюдается только до конверсии 20%, а степень раскрытия цикла МФДЛ составляет всего 35–55%.

БМДО в отличие от МФДЛ полимеризуется с полным раскрытием цикла, с формированием полимера с узким ММР и контролируемой ММ [25]. Скорость полимеризации подчиняется закону первого порядка по мономеру. Интересно, что скорость полимеризации БМДО под действием системы 2-этан-2-бромизобутират–CuBr–2,2'-бипиридин при 120°C оказалась вдвое–втрое выше, чем в обычной радикальной полимеризации, инициированной ДТБП. M_n полимера линейно растет с конверсией, однако по абсолютной величине не превышает 8×10^3 . Экспериментальные значения M_n совпадают с рассчитанными по закону “живых” цепей. Величина D уменьшается от начала к концу процесса от 1.4 до 1.2. “Живой” характер полимеризации БМДО реализуется в интервале температур от 80 до 140°C.

Тщательный 1D и 2D анализ ЯМР структуры поли(БМДО), полученного под действием системы бензилбромид–CuBr–1,1,4,7,7-пентаметилдиэтилентриамин, показал что при формировании цепи возможно протекание 1,7-переноса атома водорода с вероятностью 1/28 [28].

При последовательной полимеризации MMA, метилакрилата или стирола на первой стадии и БМДО – на второй образуются блок-сополимеры [26]. При этом степень раскрытия 7-членного цикла равна 100%. Ширина ММР блок-сополимеров определяется шириной ММР первого блока.

В настоящее время полимеризация с переносом атома с участием БМДО широко применяется для контролируемого синтеза самых разных легко- и биоразлагаемых сополимеров [4, 27, 28, 50–55]. При этом степень раскрытия цикла в БМДО близка к 100% [27, 28, 56].

Сообщается о контролируемой сополимеризации с переносом атома 4,7-диметил-2-метилен-1,3-доксепана со стиролом, акрилонитрилом и метилакрилатом, где степень раскрытия диоксепанового цикла составляет 70–80% [56].

Полимеризация с обратимой передачей цепи

Первые попытки заполимеризовать циклические кетенацетали по ОПЦ-механизму были предприняты китайскими учеными в 2002 г. на примере БМДО и ОПЦ-агента – дикумилпероксид-1-(этоксикарбонил)проп-1-илдитиобензоата [57]. Оказалось, что при 90°C полимеризация под действием дитиобензоатного агента вообще не идет. При 120°C и мольном соотношении ОПЦ-агент : инициатор > 10 выход полимера достигает 60–65%, M_n линейно растет с конверсией, однако $D = 2.5\text{--}4.0$ при полимеризации в масле, и только при полимеризации в ТГФ понижается до 1.3. Во всех опытах степень раскрытия БМДО была равна 100%.

Повышенная температура (120°C) требуется и для получения блок-сополимеров ПС–блок–поли(МДО) с участием тритиокарбонатных ОПЦ-агентов [58]. Однако и в этом случае контроль ММ оказывается невысоким.

Интересно, что в отличие от обычной радикальной полимеризации БМДО в ОПЦ-процессе не требуется высоких концентраций инициатора. Полимеризация с выходом до 60% протекает при концентрации инициатора дикумилпероксида всего 0.16 мол. %. Причина этого пока непонятна.

Как уже отмечалось выше, кетенацетали являются крайне неактивными мономерами, поэтому для осуществления их ОПЦ-полимеризации предпочтительно использовать MADIX-агенты (ксантаты), поскольку именно они хорошо зарекомендовали себя в полимеризации таких неактивных мономеров, как винилацетат и *N*-винилпирролидон. Действительно, применение MADIX-агентов позволило осуществить контролируемую радикальную полимеризацию незамещенного МДО [59]. Было выбрано четыре MADIX-агента О-гексил-S-метил-2-пропионилксантат (I), О-*n*-метоксифенил-S-метилацетилксантат (II), О-этил-S-метил-2-пропионилксантат (III) и О-изопоропил-S-метил-2-пропионилксантат (IV). Выход полимера при полимеризации МДО, инициированной ДАК при 60°C в присутствии агентов I, III и IV, был близок и составлял 17–22%, в то время как для агента II он не превышал 2%. В последнем случае происходила фрагментация стабилизирующей группы II, приводящая к образованию карбонодитиоатных групп, что было подтверждено методом ЯМР. Во всех системах экспериментальная M_n оказывалась в несколько

раз выше теоретической, рассчитанной по закону “живых” цепей, а $D = 1.4\text{--}1.9$. Однако именно MADIX-агент II оказался оптимальным для осуществления контролируемой сополимеризации МДО с винилацетатом. Выход сополимера достигал 30–50%, а экспериментальная ММ соответствовала теоретической.

ОПЦ-сополимеризация [60–62], преимущественно в MADIX-варианте [63–66] с участием циклических кетенацеталей активно используется для контролируемого синтеза легко разлагаемых сополимеров. Описана сополимеризация кетенацеталей с винилацетатом, акриламидом, *N*-изопропилакриламидом, винилбромбутаноатом и другими виниловыми мономерами. Во всех системах наблюдается снижение контроля ММ с увеличением доли кетенацетала в полимеризате. M_n сополимеров как правило не превышает несколько тысяч, а дисперсность сополимера всегда выше, чем у гомополимера второго мономера в тех же условиях. Чем выше ММ сополимера, тем шире ММР. Так, при $M_n < 3.5 \times 10^3$ сополимер МДО с винилацетатом имеет $D = 1.2\text{--}1.3$, а при повышении M_n до 11×10^3 величина D возрастает до 1.7 [67]. Как и в случае полимеризации с переносом атома, кетенацетали в ОПЦ-сополимеризации теряют свою способность к раскрытию цикла. Так, МДО, для которого характерно 100%-ное раскрытие, в ОПЦ-сополимеризации с акриламидом раскрывается всего на 50–60% [67]. Менее выраженное сокращение степени раскрытия цикла (до 87–90%) наблюдается при ОПЦ-сополимеризации БМДО с акриламидом.

Интересные результаты были получены при попытке осуществить контролируемую чередующуюся полимеризацию с участием ОПЦ-агента [68]. Из общих соображений, кетенацетали, будучи сильными электронодонорными мономерами, должны легко вступать в чередующуюся сополимеризацию с электроноакцепторными мономерами. На практике оказалось, что это не совсем так. При сополимеризации МФДЛ с малеиновым ангидридом под действием тритиокарбоната 4-циан4-[*(додецилсульфанилилкарбонил)сульфанил*]пентанола получается исключительно гомополимер МФДЛ. Но при сополимеризации в тех же условиях с *N*-этилмалеимидом образуется чередующийся сополимер с контролируемой ММ и узким ММР.

В работе [55] провели сравнение результатов контроля ММ в сополимеризации с переносом атома и с ОПЦ одной и той же мономерной пары – БМДО и изопоропилакриламида. Интервал достигнутых ММ ($(10\text{--}50) \times 10^3$) был примерно одинаковым в обеих системах, но дисперсность по ММ в ОПЦ-процессе ($D = 1.08\text{--}1.03$) заметно ниже, чем в полимеризации с переносом атома ($D = 1.35\text{--}1.75$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей обзорной статье мы попытались впервые обобщить накопленный опыт в исследованиях кинетики радикальной (в том числе контролируемой) полимеризации кетенацеталей с раскрытием цикла. Для этого нам необходимо было привлечь не только литературные, но и наши собственные данные.

В результате удалось сформулировать основные закономерности кинетики радикальной полимеризации циклических кетенацеталей, отличные от таковых в радикальной полимеризации обычных виниловых мономеров. Сформулируем их еще раз:

- завышенный порядок скорости полимеризации по мономеру;
- низкая скорость и эффективность инициирования;
- основной тип ограничения цепи путем передачи цепи на мономер;
- автоторможение полимеризации;
- низкая ММ полимеров.

Все перечисленные особенности обусловлены предельно низкой активностью этих мономеров (и соответственно предельно высокой активностью их радикалов) в радикальной полимеризации.

Как следует из второй части нашего обзора, в последние годы возрос интерес к проведению радикальной полимеризации в контролируемом режиме с использованием методов обратимого ингибирования, обратимого переноса атома и обратимой передачи цепи по механизму присоединения–фрагментации.

Исследования в данной области показали, что радикальная полимеризация кетенацеталей с обратимой деактивацией цепи сопровождается побочными реакциями, которые препятствует реализации “живого” механизма до глубоких конверсий. Решить эту проблему, вероятно, можно будет либо путем разработки мономеров нового поколения, которые были бы более активными, чем МДО, БМДО и МФДЛ, либо путем подбора новых контролирующих агентов. Существенно более важно то, что радикальная сополимеризация с участием указанных циклических кетенацеталей, как показали многочисленные работы, может идти по “живому” радикальному механизму. Это обеспечивает возможность контролируемого синтеза легко деградируемых сополимеров разной химической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tardy A., Nicolas J., Gigmes D., Lefay C., Guilleau Y.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 1319.
2. *Folini J., Murad W., Mehner F., Meier W., Gaitzsch J.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 34. 109851.
3. *Deng Y., Mehner F., Gaitzsch J.* // Macromol. Rapid Commun. 2023. V. 44. 2200941.
4. *Martinez M. R., Matyjaszewski K.* // CCS Chem. 2022. V. 4. P. 2176.
5. *Undin J., Finne-Wistrand A., Albertsson A.* // Biomacromolecules. 2013. V. 14. № 6. P. 2095.
6. *Wu B., Lenz R.W.* // J. Environment. Polym. Degrad. 1998. V. 6. N. 1. P. 23.
7. *Zaremski M.Yu., Aliev E.E., Pukhanova E.V., Goulioukina N. S., Zaitsev M.O.* // Polymer Science B. 2023. V. 65. № 6. P. 755.
8. *Endo T., Okawara M., Bailey W.J., Azuma K., Nate K., Yokono H.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. P. 373.
9. *Mehner F., Geisler M., Arnhold K., Komber H., Gaitzsch J.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2022. V. 4. P. 7891.
10. *Morris L.M.* // PhD Thesis. The University of New South Wales, Sydney, Australia. 2000.
11. *Polymer Handbook* /Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. Fourth Ed. New York: Wiley-Interscience Publ., 1999.
12. *Ochiai B., Endo T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. P. 2827.
13. *Pan C.-Y., Lou X.D.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. P. 1115.
14. *Bailey W.J., Gu J., Lin Y., Zheng Z.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 42/43. P. 195.
15. *Schulze T., Klemm E.* // Angew. Makrornol. Chern. 1995. V. 229. P. 123.
16. *Lena J.B., Jackson A.W., Chennamaneni L.R., Wong C.T., Lim F., Andriani Y., Thoniyot P., Van Herk A.M.* // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 3994.
17. *Mousa M., Jonsson M., Wilson O., Geerts R., Bergenudd H., Bengtsson C., Kron L.A., Malmström E.* // Polym. Chem. 2023. V. 14. P. 5154.
18. *Bailey W.J., Wu S.-R., Ni Z.* // Makromol. Chem. 1982. V. 183. P. 1913.
19. *Colombani D.* // Prog. Polym. Sci. 1999. V. 24. P. 425.
20. *Huang X.L., Dannenberg J.J.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56. P. 5421.
21. *Jin S., Gonsalves K.E.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 3104.
22. *Plakk P., Tyson T., Finne-Wistrand A., Albertsson A.C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 4587.
23. *Mothe S.R., Tan J.S.J., Chennamaneni L.R., Aidil F., Su Y., Kang H.C., Lim F.C. H., Thoniyot P.* // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. P. 1728.
24. *Hiraguri Y., Aiba S.* // J. Macromol. Sci. A. 2014. V. 51. P.582.
25. *Yuan J.Y., Pan C.Y., Tang B.Z.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 211.
26. *Yuan J.-Y., Pan C.-Y.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 1565.
27. *Wickel H., Agarwal S.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 16. P. 6152.
28. *Wickel H., Agarwal S., Greiner A.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 2397.

29. Mehner F., Meissner T., Seifert A., Lederer A., Gaitzsch J. // *J. Polym. Sci.* 2023. V. 61. P. 1882.
30. Bailey W.J., Wu S.-R., Ni Z. // *J. Macromol. Sci. A* 1982. V. 18. № 6. P. 973.
31. Antoine T., Honoré J., Siri D., Nicolas J., Gigmes D., Lefaya C., Guillaneuf Y. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 5139.
32. Moad G., Moad C.L. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 7727.
33. Roberts G.E., Coote M.L., Heuts J.P.A., Morris L. M., Davis T.P. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 1332.
34. Kukulj D., Davis T.P., Gilbert R.G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 994.
35. Shortt D.W. // *J. Liquid Chromatogr.* 1993. V. 16. P. 3371.
36. Odian G. // *Principles of Polymerization*. Fourth Ed. New York: Wiley, 2004.
37. Tardy A., Gil N., Plummer C.M., Siri D., Gigmes D., Lefay C., Guillaneuf Y. // *Angew. Chem.* 2020. V. 132. P. 14625.
38. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М. Наука, 1974.
39. Pesenti T., Nicolas J. // *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. P. 1812.
40. Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. № 3. P. 604.
41. Wei Y., Connors E.J., Jia X., Wang C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 5. P. 761.
42. Jia X., Li M., Han S., Wang C., Wei Y. // *Mater. Lett.* 1997. V. 3. № 1. P. 137.
43. Delplace V. // PhD Thesis. Université Paris-Sud 11, France. 2014.
44. Tran J., Guégain E., Ibrahim N., Harrisson S., Nicolas J. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 4427.
45. Delplace V., Tardy A., Harrisson S., Mura S., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. // *Biomacromolecules*. 2013. V. 14. № 10. P. 3769.
46. Delplace V., Harrisson S., Tardy A., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. V. 35. P. 484.
47. Guegain E., Michel J.-P., Boissenot T., Nicolas J. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 724.
48. Tardy A., Delplace V., Siri D., Lefay C., Harrisson S., de Fatima B., Pereira A., Charles L., Gigmes D., Nicolas J., Guillaneuf Y. // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 4776.
49. Delplace V., Guergain E., Harrisson S., Gigmes D., Guillaneuf Y., Nicolas J. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. 12847.
50. Simakova A., Arnoux C., Matyjaszewski K. // *Polimery*. 2017. V. 62. № 4. P. 262.
51. Chung I.S., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 2995.
52. Lutz J.-F., Andrieu J., Uzgiin S., Rudolph C., Agarwal S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 8540.
53. Zhang Y., Zheng M., Kissel T., Agarwal S. // *Biomacromolecules*. 2012. V. 13. P. 313.
54. Zhang Y., Chu D., Zheng M., Kissel T., Agarwal S. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. P. 2752.
55. Siegwart D.J., Bencherif S.A., Srinivasan A., Hollinger J.O., Matyjaszewski K. // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2008. V. 87. P. 345.
56. Huang J., Gil R., Matyjaszewski K. // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 11698.
57. He T., Zou Y.F., Pan C.Y. // *Polymer*. 2002. V. 34. № 3. P. 138.
58. Yuan J.Y., Pan C.Y. // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. P. 2069.
59. Carter M.C. D., Jennings J., Appadoo V., Lynn D.M. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. P. 5514.
60. Bell C.A., Hendir G.G., O'Reilly R.K., Dove A. // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 7447.
61. Turturica G., Andrei M., Stănescu P.O., Drăghici C., Vuluga M.D., Zaharia A., Sârbu A., Teodorescu M. // *Colloid. Polym. Sci.* 2016. V. 294. P. 743.
62. Andrei M., Drăghici C., Teodorescu M. // *U.P.B. Sci. Bull. B*. 2019. V. 81. № 1. P. 71.
63. Kobben S., Ethirajan A., Junker T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 1633.
64. d'Alala G.G., Malinconico M., Laurienzo P., Tardy A., Guillaneuf Y., Lansalot M., D'Agosto F., Charleux B. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 104.
65. Hendir G.G., Bell C.A., O'Reilly R.K., Dove A.P. // *Biomacromolecules*. 2015. V. 16. P. 2049.
66. Hendir G., Stubbs C., Aston P., Dove A.P., Gibson M.I. // *ACS Macro Lett.* 2017. V. 6. P. 1404.
67. Hendir G.G., Bell C.A., Jeong N.S., Chapman E., Collins I.R., O'Reilly R.K., Dove A.P. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 2847.
68. Bossion A., Zhu C., Guerassimoff L., Mougin J., Nicolas J. // *Nature Com.* 2022. V. 13. P. 2873.
69. Hill M.R., Guégain E., Tran J., Figg C.A., Turner A.C., Nicolas J., Sumerlin B.S. // *ACS Macro Lett.* 2017. V. 6. P. 1071.
70. Jin S., Gonsalves K.E. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 1010.
71. Bailey W.J., Ni Z., Wu S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982. V. 20. P. 3021.
72. Bailey W.J., Ni Z., Wu S. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 711.
73. Agarwal S. // *J. Polym. Res.* 2006. V. 13. P. 403.
74. Ren L., Agarwal S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2007. V. 208. P. 245.
75. Bailey W.J., Chen P.Y., Chen S.-C., Chiao W.-B., Endo T., Gapud B., Lin Y.-N., Ni Z., Pan C.-Y., Shaffer S.E., Sidney L., Wu S.-R., Yamamoto N., Yamazaki N., Yonezawa K. // *J. Macromol. Sci. A*. 1984. V. 21. № 13–14. P. 1611.
76. Agarwal S. // *Polym. J.* 2007. V. 39. № 2. P. 163.
77. Undin J., Illanes T., Finne-Wistrand A., Albertsson A.C. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. № 5. P. 1260.
78. Agarwal S., Kumar R., Kissel, T., Reul R. // *Polym. J.* 2009. V. 41. № 8. P. 650.
79. Wenzel F., Hamzehlou S., Pardo L., Aguirre M., Leiza J.R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 29. P. 10479.
80. Bailey W.J. // *Polymer*. 1985. V. 17. № 1. P. 85.
81. Endo T., Yako N., Azumaa K., Nates K. // *Makromol. Chem.* 1985. V. 186. P. 1543.
82. Cho I., Gong M.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1982. V. 20. P. 361.
83. Schulze Th., Letsch J., Klemm E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. P. 81.
84. Klemm E., SchuIze T. // *Makromol. Chem.* 1993. V. 194. P. 2087.

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:932.13

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГОПЛАСТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, МОДЕЛИ И СИСТЕМА ПРОГРАММ КВАЗИСТАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ И ВЫБОРА И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СООТНОШЕНИЙ

© 2024 г. А. В. Хохлов*

Научно-исследовательский институт механики МГУ имени М.В. Ломоносова

119330 Москва, Мичуринский пр., 1

АО “НИИграфит” (Росатом) (Росатом)

111524 Москва, ул. Электродная, 2

Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова Институт естественных наук

677013 Якутск, ул. Кулаковского, 48

*e-mail: andrey-khokhlov@ya.ru

Поступила в редакцию 14.08.2024 г.

После доработки 31.08.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Полимеры и композиты с полимерными матрицами нельзя считать упругими, если деформации не очень малы, скорости деформации не слишком высоки, а температура ненамного ниже температуры стеклования полимера. Они относятся к классу вязкоупропластических материалов и демонстрируют сложное поведение и многообразие эффектов, наблюдавшихся в испытаниях, которые нельзя описать несколькими общеупотребительными скалярными параметрами. Анализируются особенности поведения вязкоупропластических материалов, основные наблюдаемые в испытаниях эффекты, базовые определяющие соотношения вязкоупругости с широкими областями применения (линейное интегральное определяющее соотношение вязкоупругости Больцмана–Вольтерры и четыре нелинейных определяющих соотношений вязкоупропластичности, одно из которых учитывает взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования) и арсеналы их возможностей, система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для всестороннего изучения их вязкоупропластических свойств (всего комплекса наблюдаемых в испытаниях эффектов), методология анализа данных испытаний и выбора адекватных определяющих соотношений для моделирования конкретного материала. Обсуждаются метод системной паспортизации материалов и моделей их поведения, основанный на списках (базах данных) присущих им термомеханических эффектов и их количественных характеристиках. Описаны испытания для предварительной диагностики типа поведения материала, если характеризовать его категориями упругий, вязкоупругий, вязкопластичный, упруговязкопластичный, и методология выбора адекватной модели для описания поведения конкретного материала. Формулируются и обсуждаются признаки физической нелинейности поведения материалов, т.е. индикаторы неприменимости линейного интегрального соотношения вязкоупругости Больцмана–Вольтерры, которые можно обнаружить в испытаниях по разным программам нагружения, способы очертировать диапазон линейности поведения вязкоупругого материала. Приведены результаты анализа определяющих соотношений (с произвольными материальными функциями) и качественных свойств порождаемых ими кривых ползучести, релаксации и нагружения, составлены списки моделируемых ими эффектов, индикаторы их (не)применимости, удобные для быстрой проверки по данным испытаний. Эти соотношения, результаты их анализа, сопоставление областей их применения и система программ испытаний материалов образуют арсенал эффективных инструментов для исследования и описания поведения полимеров и композитов с полимерной матрицей.

DOI: 10.31857/S2308114724020025, EDN: NCALSS

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры, полимерные волокна, пленки, гели, пены и композиты разной структуры с полимерными матрицами (**ПКМ**) и разнообразными наполнителями очень широко (и все шире) применяются во всех областях промышленности, техники и быта как конструкционные, защитные, отделочные и функциональные материалы: в машиностроении, кораблестроении и приборостроении, строительстве зданий и инфраструктуры (дорожные одежды, трубопроводы и т.п.), авиационной и ракетно-космической технике (твердое топливо и элементы конструкций), текстильной промышленности, топливных элементах и экоЭнергетике, аддитивных технологиях, медицине и т.д. [1–9]. Во многих из них они перспективны и при умеренных температурах выигрывают конкуренцию у сплавов вследствие своей легкости, высокой удельной прочности и коррозионной стойкости и благодаря разнообразию строения и состояний, широкому диапазону свойств и многообразию методов управления ими. Бурно развиваются разнообразные технологии синтеза и переработки новых полимерных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами для обеспечения повышенных требований к работоспособности в широком диапазоне температур и интенсивности воздействий, к прочности и другим термомеханическим свойствам, к надежности и ресурсу изделий [3–6, 8–13] (при все более высоких требованиях к экологичности процессов синтеза, эксплуатации и утилизации [13, 14]).

Анализ большого объема данных механических испытаний, разных видов микроскопии и рентгеноскопии разнообразных материалов (полимеров и композитов с полимерными матрицами, даже изначально изотропных) показывает, что их нельзя считать упругими, если деформации не очень малы, скорости деформации не слишком высоки, а температура не гораздо ниже температуры стеклования полимера. Они относятся к классу вязкоупругопластических материалов и демонстрируют сложное поведение и многообразие эффектов, наблюдавшихся в испытаниях, которые, вообще говоря, нельзя описать лишь несколькими общеупотребительными скалярными параметрами (модуль упругости, пределы упругости и прочности, деформация при разрушении). Даже при невысоких температурах и нагрузках полимеры (особенно термопласти) и композиты на их основе проявляют не только упругие свойства, но и упругопластические, вязкоупругие, вязкопластические и вязкоупругопластические, они характеризуются выраженной зависимостью свойств от времени, скорости нагружения, предыстории деформирования [1, 4, 7, 10, 11, 15–43]. Для их

поведения свойственны такие эффекты, как ползучесть и обратная ползучесть [1, 7, 16, 20, 25–28, 30, 33, 35, 38, 44–51], длительная прочность [1, 16, 18, 26, 46, 52–58], релаксация напряжений [1, 7, 15–20, 25, 28, 30, 32, 33, 35, 38, 40, 59–78], скорость чувствительность криевых деформирования и нагружения [1, 4, 7, 17–22, 32–36, 39–43, 49, 78–84], существенное отклонение ветви разгрузки от прямолинейности и наличие у нее точки перегиба [42, 43, 85–87], остаточная деформация после разгрузки и ее накопление при циклических нагрузлениях [23, 42, 43, 45, 47, 85, 86, 88–94], зависимость коэффициента поперечной деформации при растяжении от времени и программы нагружения [28, 48, 95–106], выраженная нелинейность поведения (нелинейность зависимостей семейств криевых нагружения, ползучести и релаксации от скорости нагружения и уровней нагрузки) [1, 3, 7, 16–18, 29–38, 42, 43, 45, 47, 48, 50, 72, 78, 82, 83, 87, 92–94, 104, 106–123], сильное влияние небольших изменений температуры на механическое поведение (на выраженностъ и скорость протекания всех упомянутых эффектов) [1, 3, 7, 9–12, 16, 20, 25–38, 44–47, 63, 68, 74, 79–81, 124, 125] и т.д.

В связи с этим вместо характеризации основных свойств материала только тензором его упругих модулей (и прочностных характеристик: пределы прочности и предельные деформации при растяжении, сжатии, сдвиге и более сложных программах), возникает необходимость изучения всего комплекса указанных явлений, проведение испытаний образцов материала по базовым и специально разработанным программам термомеханического нагружения или деформирования при разных параметрах нагрузений (уровнях температуры, нагрузки, деформации, скоростей деформации или нагружения, длительностей стадий нагружения составных программ, скачков температуры или нагрузки и т.п.) [43, 78, 123, 125, 126], и внесение в "паспорт" материала всех семейств криевых-откликов на обязательные и дополнительные программы термомеханического нагружения, отражающих зависимость этих откликов от времени и параметров нагружения (а в "паспорт" любого определяющего соотношения – результатов анализа качественных свойств этих криевых-откликов): криевых ползучести и восстановления [43, 48–51, 55–57, 94, 104–106, 114, 125, 126], криевых релаксации [71, 72, 78, 94, 119, 125], криевых деформирования с постоянными скоростями нагрузления или деформации [42, 43, 48, 49, 78, 82, 84, 114, 117, 125, 127], криевых нагрузления–разгрузки [42, 43, 49, 87, 128], криевых циклического нагружения при разных параметрах циклов [91–94, 126], криевых ползучести при ступенчатом нагружении (с кусочно-постоянной нагрузкой) и т.д. [91, 94, 126, 129, 130]. Испытания

на ползучесть (при растяжении–сжатии, сдвиге, сложном напряженном состоянии) при ступенчатых нагрузлениях (см. ниже) позволяют уловить и обследовать разные аспекты поведения материала и детали реализации многих эффектов, собрать более богатую информацию для выбора, идентификации и верификации определяющих соотношений по сравнению с кривыми ползучести при постоянном напряжении (такие кривые ползучести все модели описывают адекватно при правильной настройке). В частности, они позволяют обнаружить признаки нелинейности в поведении материала, исследовать зависимость кривых ползучести от уровня напряжения и предыстории нагрузления, восстановление и достаточную деформацию при полной и частичной разгрузке, влияние параметров начальной стадии нагружения и перестановки ступеней нагружения, скорость затухания памяти, эффекты, сопровождающие скачок напряжения вниз или его быстрое убывание за малый промежуток времени (*dip tests, non-monotonic creep behavior*), влияние скачков напряжения на длительную прочность и отклонение от правила линейного суммирования поврежденности (*Miner's rule, linear damage rule, cumulative damage theory*) [16, 20, 44–47, 53, 54, 56, 91, 94, 107, 108, 113, 126, 129–134].

При достаточно малых деформациях и скоростях деформирования линейное интегральное определяющее соотношение вязкоупругости Больцмана–Вольтерры хорошо описывает большинство наблюдаемых при деформировании структурно-стабильных материалов основных эффектов, связанных с диссиляцией энергии и наследственностью (памятью предыстории нагружения) [7, 15–20, 25–28, 30, 35, 37, 41, 49–51, 62, 66, 71, 84, 91, 94, 105, 134]. С увеличением деформаций (напряжений) и амплитуд циклических нагрузок поведение материалов все ярче проявляет неупругость и геометрическую и физическую и нелинейности, в частности зависимость от вида напряженно-деформированного состояния, структурные изменения и их влияние на термомеханические свойства материала. Изменение объема при нагружении, развитие разных видов дефектов и другие изменения структуры, объемная ползучесть и релаксация, влияние среднего напряжения (гидростатического давления) и его истории на осевые и сдвиговые деформации и связанные с ними термомеханические эффекты становятся все более существенными при описании деформирования, прочности и разрушения материалов [16–18, 20, 21, 32, 33, 35, 38, 42–48, 55, 56, 63, 64, 72, 73, 78–83, 85–90, 92–94, 101–104, 107–132].

Задачи всестороннего экспериментального изучения вязкоупругопластических свойств материалов (полимеров, металлов и сплавов, композитов

разной архитектуры с разными типами матриц, наполнителей) при разных температурах и режимах нагружения, создания удобного для пользователей банка этих свойств в виде наборов кривых испытаний по разным базовым и специальным программам нагружения и наблюдаемых эффектов (семейств кривых деформирования, релаксации, ползучести и восстановления, циклического нагружения и т.п.), а не только нескольких простейших скалярных характеристик (модуль упругости, предел прочности при растяжении, сжатии, сдвиге или изгибе, деформация при разрушении), проблема выбора адекватного определяющего соотношения и надежного моделирования процессов деформирования и разрушения, длительной прочности и долговечности вязкоупругопластичных материалов и элементов конструкций с учетом физической и геометрической нелинейностей, наследственности и скоростной чувствительности по-прежнему остаются актуальными в механике, материаловедении и практике инженерных расчетов.

Из-за быстрого роста количества новых материалов и моделей для описания их поведения и повышения требований к весу, размерам, удельной прочности, долговечности, надежности и экономичности элементов конструкций и механизмов, первостепенную роль играют вопросы построения или выбора адекватных определяющих соотношений (из сотни существующих [16–20, 30–36, 40, 45–48, 50, 53, 58, 62–64, 68, 69, 74, 86, 89, 90, 108, 112–118, 120, 123, 133]), анализа и паспортизации их свойств, возможностей и области применимости, сфер влияния их материальных функций и феноменологических ограничений на них [48–51, 55–57, 71, 72, 78, 91–94, 104–106, 114, 117, 119, 123, 125–130, 134–138]. Для выбора того или иного определяющего соотношения для описания поведения некоторого материала (и дальнейшего совершенствования и обобщения определяющего соотношения) важно знать, какие механические эффекты оно способно моделировать и при каких требованиях к материальным функциям. Для этого необходимо системное *аналитическое* исследование общих свойств кривых релаксации, ползучести и деформирования, которые математически порождает применяемое определяющее соотношение с произвольными материальными функциями при разных типовых программах нагружения и их зависимости от параметров программ нагружения и характеристик материальных функций. В частности – системное исследование арсенала возможностей линейного интегрального определяющего соотношения Больцмана–Вольтерры (1) с произвольными функциями ползучести (круга моделируемых и не моделируемых эффектов, сфер влияния материальных функций и т.п.) [49, 51, 71, 84, 91, 94, 105, 134–137] и удобных для проверки по данным тех или иных испытаний материалов

индикаторов его (не)применимости, т.е. необходимых качественных признаков базовых кривых, порождаемых определяющими соотношениями, удобных для быстрой проверки по данным испытаний по разным программам [43, 49, 51, 71, 78, 84, 87, 91, 94, 105, 134–137]. Ведь линейное определяющее соотношение (1) играет роль своеобразного “окуляра”, “эталонной” сетки реперных точек, отсчетной базы для сопоставления, по отношению к которой естественно изучать эффекты нелинейного поведения материалов (отклонения от предсказаний линейной модели как начального приближения), наблюдаемые в испытаниях материалов и описываемые разными нелинейными определяющими соотношениями (но не описываемые линейным).

С этим вопросами тесно связаны задачи разработки информативных, но экономичных комплексных программ испытаний образцов материала (желательно не слишком длительных и многочисленных), методик определения материальных параметров и функций разных определяющих соотношений по их результатам и верификации определяющих соотношений. В частности, цикл из нескольких десятков работ автора ([42, 48–51, 55–57, 71, 72, 78, 91–94, 104–106, 114, 117, 119, 123, 125–130, 134–138] и других) посвящен анализу, аттестации и идентификации линейного соотношения вязкоупругости Больцмана–Вольтерры (1) [49, 51, 71, 84, 91, 94, 105, 134–137] и пяти нелинейных определяющих соотношений вязкоупругопластичности, одно из которых еще и учитывает взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования [78, 123, 126, 138] (см. ниже). В силу своей фундаментальной сложности, большого количества испытаний, необходимых для исследования вязкоупругопластических (а не только упругих) свойств материалов, сложности анализа данных испытаний в виде семейств кривых и многочисленности разнообразных определяющих соотношений, предложенных в научной литературе для описания тех или иных конкретных материалов (при конкретных видах нагрузений) [16–20, 30–36, 40, 45–48, 50, 53, 58, 62–64, 68, 69, 74, 86, 89, 90, 108, 112–118, 120, 123, 133], многие из этих вопросов недостаточно разработаны, а порой просто игнорируются и подменяются слабо наполненными физикой, химией и механикой вычислительными схемами (и одами “цифровому материаловедению”). Это нередко приводит к недостоверности результатов моделирования (и модных ныне “цифровых двойников”), опирающихся на малое количество простейших испытаний определенного типа и не способных описать комплекс основных эффектов, и к укоренению неверных представлений как в научной литературе, так и в инженерной практике.

Моделирование механического поведения полимеров и ПКМ в рамках линейной (анизотропной) теории упругости (или термоупругости) допустимо лишь в области достаточно малых напряжений, деформаций и невысоких температур (ниже температуры стеклования полимера или аналогичных характерных температур для матриц иного состава). Даже в этой области механическое поведение композитов осложняется такими явлениями, как анизотропия упругих и прочностных свойств и разносопротивляемость (при односторонних испытаниях на растяжение и сжатие она может проявляться как разномодульность или как различие кривых деформирования или ползучести при растяжении и сжатии не на начальном участке, а при более длительном деформировании). Полимеры и ПКМ нельзя считать упругими, если деформации не очень малы, скорости деформации не слишком высоки, а температура не гораздо ниже температуры стеклования полимера. Даже при невысоких температурах и нагрузках полимеры и композиты на их основе проявляют не только упругие свойства, но и вязкоупругопластические, выраженную зависимость свойств от времени, скорости нагружения, предыстории деформирования.

Исследование выраженной вязкоупругопластических свойств и их зависимости от параметров программ нагружения и температуры требует детальной разработки и проведения обширной программы испытаний для получения семейств кривых поведения материалов при базовых программах нагружения, позволяющих получить комплексную информацию о реологических свойствах исследуемых материалов и необходимые данные для разработки, идентификации и верификации моделей их поведения (для выбора определяющих соотношений для описания поведения материала в зависимости от обнаруженных в испытаниях эффектов, разработки методик идентификации и верификации построенной модели по данным испытаний). Практически важная задача при этом – анализ возможностей сокращения необходимой программы испытаний без существенной потери в информативности и в адекватности моделирования.

Настоящая работа – вводная, панорамная (полубзорная) статья цикла статей, посвященных особенностям поведения вязкоупругопластических материалов, базовым нелинейным определяющим соотношениям (описывающим широкие наборы эффектов), которые могут быть полезными инструментами моделирования поведения полимеров и композитов с полимерной матрицей, и системам программ квазистатических испытаний для комплексного изучения свойств материалов и для выбора, идентификации и верификации подходящих моделей. Речь (в первой статье) будет

идти только об однородных и (квази)изотропных материалах, не рассматриваются специфические испытания для однонаправленных и слоистых композитов (с сильно выраженной анизотропией свойств). Будут описаны система программ квазистатических испытаний полимеров и изотропных композитов (по базовым и специальным программам нагружения) для изучения всего возможного спектра их вязкоупругопластических свойств (всей совокупности наблюдаемых эффектов), ее возможные редуцированные варианты и методология анализа данных испытаний и выбора подходящих определяющих соотношений для их моделирования. В частности, будут рассмотрены признаки физической нелинейности поведения материалов, т.е. индикаторы неприменимости линейного интегрального определяющего соотношения вязкоупругости Больцмана–Вольтерры, которые можно обнаружить в испытаниях по разным программам нагружения, способы очертить диапазон линейности поведения вязкоупругого материала. Перед идентификацией, окончательным выбором и применением любого определяющего соотношения для моделирования поведения некоторого материала следует проверить наличие у экспериментальных кривых релаксации, ползучести и нагрузления материала по разным программам таких же качественных свойств, что и у кривых, порождаемых этим определяющим соотношением с произвольными материальными функциями, т.е. проверить выполнение индикаторов (не)применимости определяющего соотношения [43, 49–51, 71, 78, 84, 87, 91–94, 105, 106, 126, 130, 134–138]. Такая проверка – своеобразный предварительный этап качественной экспресс-верификации определяющего соотношения, предшествующий его идентификации, помогающий быстро оценить целесообразность ее проведения или необходимость выбора другого определяющего соотношения.

1. ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ВЯЗКОУПРУГОПЛАСТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И МОДЕЛИРУЕМЫЕ ИМИ ЭФФЕКТЫ

Программы испытаний для исследования поведения вязкоупругопластических материалов и основные наблюдаемые в испытаниях эффекты будут описаны в следующем разделе, а в данном разделе кратко сформулируем базовые определяющие соотношения для вязкоупругих и вязкоупругопластических материалов (в частности полимеров и ПКМ) с широкими областями применимости, которые будут использованы для иллюстрации наблюдаемых и моделируемых эффектов поведения материалов, и результаты анализа их свойств и областей применимости [42, 48–51, 55–57, 71, 72, 78, 91–94, 104–106, 114, 117,

119, 123, 125–130, 134–138]. Будут рассмотрены линейное интегральное определяющее соотношение вязкоупругости Больцмана–Вольтерры [49, 51, 71, 84, 91, 94, 105, 134–137] и четыре нелинейные определяющие соотношения вязкоупругопластичности, одно из которых учитывает взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования [78, 123, 126, 138], а остальные описывают структурно-стабильные материалы. Для простоты определяющие соотношения и моделируемые ими эффекты будут сформулированы и исследованы в одноосном случае, а строгие доказательства и трехмерные формулировки определяющих соотношений можно найти в работах [49, 50, 57, 104–106, 134–136]. Все утверждения, доказанные про кривые ползучести и деформирования, порождаемые одноосными определяющими соотношениями, автоматически переносятся на кривые, порожденные трехмерным определяющим соотношением для изотропных материалов в случае одноосного сдвига, а также в случае гидростатического нагружения без формоизменения. Кривые нагрузения, релаксации, ползучести и длительной прочности при неодноосновном напряженном состоянии и решение краевых задач для труб из нелинейно вязкоупругого материала получены и исследованы в статьях [49, 50, 57, 104–106, 134–136, 190–194].

1.1. Линейное определяющее соотношение вязкоупругости

Линейное определяющее соотношение вязкоупругости описывает одномерные изотермические процессы деформирования структурно-стабильных (нестареющих) материалов, связывая историю напряжения $\sigma(t)$ и деформации $\varepsilon(t)$ в точке тела линейными интегральными операторами:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t \Pi(t-\tau) d\sigma(\tau), \quad \sigma(t) = \int_0^t R(t-\tau) d\varepsilon(\tau), \\ t \geq 0 \quad (1)$$

где $\Pi(t)$, $R(t)$ – функции ползучести и релаксации соответственно. Входные процессы ($\sigma(t)$ или $\varepsilon(t)$) предполагаются кусочно непрерывными и кусочно гладкими. На функции ползучести и релаксации в определяющем соотношении (1) накладываются следующие минимальные ограничения: $\Pi(t)$ и $R(t)$ предполагаются положительными и дифференцируемыми на $(0; \infty)$, $\Pi(t)$ – возрастающей и выпуклой вверх [49, 91, 94, 137], а $R(t)$ – убывающей и выпуклой вниз на $(0; \infty)$, функция релаксации может иметь интегрируемую особенность или δ -сингularity в точке $t = 0$ (слагаемое $\eta\delta(t)$, где $\delta(t)$ – δ -функция). Из этих условий, в частности, следует

существование пределов $\Pi(0+) = \inf \Pi(t) \geq 0$, $R(0+) = \sup R(t) > 0$ ($R(+\infty) = +\infty$, если функция релаксации не ограничена сверху) и $\dot{\Pi}(+\infty) \geq 0$ и $R(+\infty) \geq 0$ [49, 91, 94, 137]. Эти пределы – важные параметры определяющего соотношения: $E = R(0+) = 1 / \Pi(0+)$ – мгновенный модуль (аналог модуля упругости для вязкоупругих материалов), а $\Pi(+\infty)$ влияет на наличие или отсутствие полного восстановления материала после разгрузки [137], эффекта затухания памяти, накопление остаточной деформации и другие свойства [49, 51, 91, 94, 105, 134–136].

Определяющее соотношение (1) содержит лишь одну независимую материальную функцию, поскольку функции ползучести и релаксации связаны условием взаимной обратности операторов (1) в виде интегрального уравнения Вольтерры [17–20, 28]

$$\int_0^t \Pi(t-\tau)R(\tau)d\tau = t,$$

или

$$\int_0^t \dot{\Pi}(t-\tau)R(\tau)d\tau + \Pi(0)R(t) = 1. \quad (2)$$

Зная функцию релаксации, можно найти функцию ползучести из выражения (2), и наоборот. Для них всегда выполнено неравенство $\Pi(t)R(t) \leq 1$.

Свойства базовых кривых (кривых нагружения, релаксации, ползучести и восстановления, циклического нагружения и другие), порожденных линейным определяющим соотношением (1) с произвольной функцией ползучести, необходимые математические и феноменологические ограничения на функции ползучести и релаксации изучены в цикле работ [49, 51, 71, 84, 91, 94, 105, 134–137] и других. Анализ, в частности, показал, что среди моделей, описываемых определяющим соотношением (1) с произвольными функциями релаксации и ползучести, необходимо выделять (как минимум) три основных класса, ибо качественные свойства базовых теоретических кривых моделей этих классов (а также особенности постановки и решения краевых задач) заметно отличаются: 1) регулярные модели (**РеМ**) – у которых $\Pi(0) \neq 0$ (тогда мгновенный модуль $E = R(0+) = 1 / \Pi(0+)$ конечен, а определяющее соотношение (1) и первое уравнение (2) сводятся к уравнениям Вольтерры второго рода (6) с $\phi(u) = u$ и (2)); 2) сингулярные (**СиМ**) – с функцией релаксации, содержащей слагаемое $\eta\delta(t)$, $\eta > 0$ (функция релаксации $R = \eta\delta(t)$ задает ньютоновскую жидкость с определяющим соотношением $\sigma = \eta\dot{e}$ и входит слагаемым в функцию релаксации “половины” структурных

моделей из пружин и демпферов), тогда $\Pi(0) = 0$ и $\dot{\Pi}(0) = \eta^{-1}$; 3) нерегулярные модели с неограниченной функцией релаксации, не содержащей слагаемое $\eta\delta(t)$, но имеющей интегрируемую особенность в точке $t = 0$ ($R(0+) = +\infty$) (подробнее см. в работах [51, 134]). Третий класс занимает промежуточное положение между первыми двумя. В него входит, например, “модель Скотт–Блэра” [139–141] со степенной функцией релаксации [142–145] (и вычисляемой по выражению (2) степенной функцией ползучести)

$$\begin{aligned} R(t) &= At^{-n}, \quad n \in (0;1), \quad A > 0, \quad \Pi(t) = c(n)t^n, \\ c &= A^{-1}C(n), \quad C(n) = (\pi n)^{-1} \sin \pi n, \end{aligned} \quad (3)$$

превратившаяся через полвека в так называемый “фрактальный элемент” ныне популярных “фрактальных” моделей (“fractional models”) с оператором дробного дифференцирования [49, 50, 62, 66, 71, 91, 105, 120, 134, 146–174]. Функция ползучести (3) обладает не только свойством $\Pi(0) = 0$, как и сингулярная модель, но и свойством $\Pi(0) = \infty$, переходным к $\Pi(0) \neq 0$, характеризующему регулярную модель. Функция релаксации (3) имеет особенность при $t = 0$. Модель (3) выделяется тем, что у нее функция $\Psi(t) = \Pi(t)R(t)$ не зависит от времени: $\Psi(t) = C(n)$ ($C(n)$ может принимать все значения из интервала $(0;1)$); таким свойством обладают еще только упругий элемент (у него $n = 0$ и $\Psi(t) \equiv 1$) и вязкий элемент ($R = \eta\delta(t)$, $\Pi = at$, $\Psi(t) \equiv 0$ при $t > 0$) [175]. Указанные три класса не исчерпывают все линейные модели вида (1) (хотя исчерпывают все используемые в практике, монографиях и учебной литературе); например, параллельное соединение моделей из второго и третьего класса даст модель с функцией релаксации, в которой есть слагаемое с сингулярностью и слагаемое с интегрируемой особенностью.

Все структурные реологические модели, собранные из линейных пружин ($R(t) = E$, $\Pi(t) = 1/E$) и демпферов, или “вязких элементов” ($R = \eta\delta(t)$, $\Pi = t/\eta$), посредством последовательных и параллельных соединений, описываются определяющим соотношением (1). Схемы и названия всех трех- и четырехзвенных моделей приведены в статье [176] на рис. 1 (в терминологии нет единства). Любая структурная модель описывается уравнением вида $\mathbf{P}[\mathbf{d}]\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{Q}[\mathbf{d}]\boldsymbol{\varepsilon}$ с двумя дифференциальными операторами с постоянными коэффициентами, где порядки операторов (их характеристических многочленов) $p = \deg \mathbf{P}$ ($p \geq 0$) и $q = \deg \mathbf{Q}$ либо равны, либо $q = p + 1$ [17, 19], а характеристические корни вещественны, различны и неотрицательны. Из теории линейных

дифференциальных уравнений следует, что функция ползучести любой реологической модели – сумма экспонент с отрицательными показателями и коэффициентами, и, возможно, функции $\alpha t + \beta$, $\alpha, \beta \geq 0$, а функция релаксации – сумма экспонент с отрицательными показателями и положительными коэффициентами и, возможно, постоянной $\beta \geq 0$ и сингулярности $\eta\delta(t)$, $\eta \geq 0$. Можно доказать, что множество всех несократимых n -звенных моделей распадается ровно на два класса эквивалентности: РeM- n и СиM- n (структурно различные модели называемы эквивалентными, если они задаются одинаковыми семействами функций ползучести или функций релаксации). В частности: 1) эквивалентны трехзвенные регулярные модели Пойнтинга–Томсона и Кельвина ([176], рис. 1а в англоязычной литературе они именуются “the standard linear solid model” и “the Zener model”), 2) трехзвенные сингулярные модели Лесерсича (Lethersich) и Джейфриса (Jeffreys) ([176], рис. 1б; другое название – “the anti-Zener model”); 3) все четыре РeM-4 ([176], рис. 1в) эквивалентны модели стандартного тела (последовательному соединению моделей Максвелла и Фойгта, т.е. соединению РeM-2 и СиM-2), которая именуется еще моделью Бургера (“the Burgers model”); 4) все четыре СиM-4 ([176], рис. 1г) эквивалентны последовательному соединению двух моделей Фойгта с разными временами ползучести (retardation time); 5) все РeM-2k, $k > 1$, эквивалентны параллельному соединению k моделей Максвелла с разными временами релаксации; 6) все СиM-2k, эквивалентны последовательному соединению k моделей Фойгта с разными временами ретардации; 7) РeM-(2k+1) получается из СиM-2k последовательным присоединением упругого элемента, а СиM-(2k+1) – из РeM-2k параллельным подключением вязкого элемента (СиM-1). Например, семейство функций ползучести

$$\Pi(t) = \alpha t + \beta - \gamma e^{-\lambda t},$$

$$\lambda > 0, \alpha, \beta \geq 0, \gamma \in [0, \beta] \quad (4)$$

порождает при $\gamma \in (0; \beta)$, $\alpha, \beta > 0$, все четыре регулярные структурные модели из четырех элементов РeM-4 (они эквивалентны), а при $\alpha = 0$ – две регулярные модели из трех элементов (модели Кельвина и Пойнтинга–Томсона). Так как $\Pi(0) = \beta - \gamma$, функция ползучести (4) порождает нерегулярные модели, когда $\gamma = \beta$: при $\lambda\beta = 0$ – ньютоновскую жидкость, при $\alpha = 0$ – модель Фойгта, при $\alpha > 0$ – обе сингулярные модели из трех элементов. При $\gamma = 0$ (4) дает линейную модель Максвелла. Случай $\gamma < 0$ в выражении (4) нарушает ограничение $\Pi(t) \leq 0$,

что влечет возрастание кривых восстановления (противоречие с экспериментальными данными) [137].

При деформировании $\varepsilon = at$ с постоянной скоростью $a > 0$ определяющее соотношение (1) порождает отклик $\sigma(t, a) = P(t)\varepsilon$, где $P(t) = t^{-1} \int_0^t R(x)dx$, $t > 0$, – осреднение функции релаксации, и диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a) = P(\varepsilon/a)\varepsilon$ [176, 49]. Для модели Кельвина, или РeM-3 (ее функция релаксации $R = (E - r)e^{-t/\tau} + r$, $E > r \geq 0$ – мгновенный и длительный модули, $\tau > 0$ – время релаксации) уравнение диаграммы деформирования имеет вид $\sigma(\varepsilon, a) = (E - r)t a(1 - e^{-\varepsilon/(ta)}) + r\varepsilon$. При любом a диаграммы деформирования обладают асимптотой $\sigma = r\varepsilon + Ia$, $I = (E - r)\tau$; при $a \rightarrow 0$ семейство диаграмм деформирования сходится к прямой $\sigma = r\varepsilon$ (равновесной диаграмме деформирования), а при $a \rightarrow \infty$ – к прямой $\sigma = E\varepsilon$. Диаграмма деформирования модели Максвелла ($R = Ee^{-t/\tau}$) получается при $r = 0$. Уравнение диаграммы деформирования модели (3) имеет вид $\sigma(\varepsilon, a) = A(1 - n)^{-1}a^n\varepsilon^{1-n}$, ее мгновенный и длительный модули: $E = \sigma'_\varepsilon(0, a) = \infty$, $E_\infty = \sigma'_\varepsilon(\infty, a) = 0$. При $a \rightarrow 0$ семейство диаграмм деформирования сходится к $\sigma \equiv 0$, а при $a \rightarrow \infty$ – к вертикальному лучу $\varepsilon = 0$ [176, 49].

На рис. 1а приведены диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ модели Кельвина (РeM-3) с $E/r = 10$, $\tau = 1$ (черные кривые 1–5) и Максвелла с тем же временем релаксации $\tau = 1$ (синие штриховые диаграммы деформирования 1'–5') для пяти скоростей $a = 0.001; 0.001; 0.002; 0.003; 0.010$. При $a \rightarrow \infty$ оба семейства диаграмм деформирования сходятся к прямой $\sigma = E\varepsilon$ (штрихпунктирная прямая с меткой ∞). При $a \rightarrow 0$ семейство диаграмм деформирования РeM-3 сходится к прямой $\sigma = r\varepsilon$ (штрихпунктирная прямая 0), а диаграмма деформирования модели Максвелла – к прямой $\sigma = 0$. Красные штриховые прямые 2''–4'' – диаграммы деформирования модели Фойгта ($R = \eta\delta(t) + rh(t)$) с тем же длительным модулем r при $a = 0.001; 0.002; 0.003$, они совпадают с асимптотами диаграмм деформирования 2–4. Асимптоты диаграмм деформирования модели Максвелла горизонтальны (штриховые прямые – для $a = 0.001; 0.002; 0.003$) и совпадают с диаграммами деформирования вязкого элемента (для него $R = \eta\delta(t)$, $P = \eta/t$ и $\sigma(\varepsilon, a) = \eta a$). Для модели Фойгта (СиM-2) все диаграммы деформирования имеют вид $\sigma(\varepsilon, a) = r\varepsilon + \eta a$, т.е. они прямолинейны и параллельны друг другу, $\sigma(0, a) = \eta a$ (вертикальный начальный участок характерен для диаграмм деформирования всех сингулярных

моделей) [176, 49]. Диаграммы деформирования модели Фойгта напоминают формой диаграммы деформирования жесткопластического тела с линейным упрочнением, но пороговое напряжение $\sigma(0)$ зависит от скорости деформации. При $a \rightarrow \infty$ семейство диаграмм деформирования сходится к вертикальному лучу $\varepsilon = 0$, а при $a \rightarrow 0$ – к прямой $\sigma = r\varepsilon$ (штрихпунктирная линия 0 на рис. 1а).

На рис. 1б приведены диаграмма деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ степенных моделей (3) с $n = 0.1$ (черным), $n = 0.5$ (голубым) и $n = 0.9$ (красным) при разных скоростях деформирования. Красные кривые – диаграммы деформирования для $n = 0.9$ при $a = 0.1; 0.5; 1; 2$, синяя – для $n = 0.95$, $a = 1$. Они по очертаниям близки к диаграммам деформирования вязкого элемента. Голубые кривые – диаграммы деформирования для $n = 0.5$ при $a = 0.01; 0.1; 1; 10$, черные – для $n = 0.1$ при $a = 10^{\pm i}$, $i = 0; 1; 2; 3$. Стрелками отмечены диаграммы деформирования с $a = 1$. При $n \in (0.4; 0.6)$ диаграммы деформирования почти совпадают. При малом n диаграмма деформирования становится менее чувствительной к скорости, диаграммы деформирования спрямляются и сближаются, угол раствора веера быстро уменьшается, и при $n \rightarrow 0$ он стягивается в единую прямую – диаграмму деформирования упругого элемента $\sigma = E\varepsilon$ (штрихпунктир) с $E = A = 1$ (а функции релаксации и ползучести сходятся к постоянным A и A^{-1} на $(0, \infty)$).

Если к линейной пружине и линейному вязкому демпферу добавить в качестве элемента для соединений фрактальный элемент (3) произвольной степени $n \in (0; 1)$, то получится существенно более широкий класс структурных моделей (еще и потому, что последовательное или параллельное соединение фрактальных элементов разных степеней не сводится к одному элементу в отличие от таких соединений линейных пружин или демпферов). Этот класс моделей описывается линейными интегро-дифференциальными уравнениями с производными дробного порядка [49, 50, 62, 66, 71, 91, 105, 120, 134, 146–174], он вошел в моду и особенно активно изучается и применяется в моделировании последние десятилетия: многие авторы считают их более перспективными по сравнению с классическими моделями с дискретным спектром релаксации. Функции ползучести и релаксации которых представляются линейными комбинациями экспонент с разными показателями (обобщенные модели Максвелла и Фойгта). Однако последние все же остаются наиболее популярными в описании испытаний и построении решений краевых задач и приложениях уже полтора столетия.

При малых временах $t / \tau < 1$ и больших скоростях деформации (когда велико значение

безразмерного параметра $\dot{\varepsilon} / \tau$, τ – минимальное время релаксации) регулярные модели ведут себя как твердые тела, а сингулярные – как жидкости, но при больших временах и малых скоростях модели могут сменить поведение на “противоположное”, например, модели Максвелла и их параллельные соединения (РеM- $2n$), ведут себя как жидкости (в частности, у них $R(+\infty) = 0$ и $\Pi(t)R(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$), а модели Фойгта и их последовательные соединения (СиM- $2n$) – как твердые тела (у них $R(+\infty) > 0$ и $\Pi(t)R(t) \rightarrow 1$ при $t \rightarrow \infty$) [175].

Отметим, что приведенная (грубая) классификация моделей основана на анализе поведения модели (моделируемого материала) при малых временах (и больших скоростях деформации) и может (должна) быть развита с учетом анализа свойств функции $\Psi(t) = \Pi(t)R(t)$ [175] и поведения модели при $t \rightarrow \infty$: ключевые характеристики – равенство нулю или положительность пределов $R(\infty)$ и $v = \Pi(\infty)$, через которые формулируются критерий затухания памяти (см. ниже) и другие важные свойства модели [49, 51, 71, 84, 91, 94, 105, 134–137]. В работе [175] предложен способ оценки близости поведения интегрально определяющего соотношения вязкоупругости с произвольной функцией ползучести к поведению упругой среды или ньютоновской жидкости на некотором интервале времени по уклонениям $\|\Psi(t) - 1\|$ и $\|\Psi(t) - 0\|$ и пределам $\Psi(0+)$ и $\Psi(\infty)$. Такая диагностика более информативна и точна, чем общепринятое деление моделей на жидкости и твердые тела лишь по предельному значению функции релаксации при $t \rightarrow \infty$: $R(\infty) = 0$ или $R(\infty) > 0$.

При достаточно малых деформациях (не превосходящих 1–5%, а у некоторых полимеров и пен – до 20–30% и более) и при малых скоростях деформирования линейное соотношение (1) хорошо описывает большинство наблюдаемых при деформировании стабильных материалов основных эффектов, связанных с диссипацией энергии и наследственностью (памятью предыстории нагружения): релаксацию напряжений, ползучесть и восстановление (полное или частичное), скользкую чувствительность кривых деформирования или нагружения с постоянными скоростями, возрастание, выпуклость вверх и сильное отклонение от прямолинейности кривых деформирования или нагружения, отличие ветви разгрузки от кривой нагружения, остаточные деформации и их накопление при циклическом нагружении и т.д. [7, 15–20, 25–28, 30, 35, 37, 41, 49–51, 62, 66, 71, 84, 91, 94, 105, 134]. С увеличением деформаций (напряжений) и амплитуд циклических нагрузок поведение материалов все ярче проявляет неупругость, а также геометрическую и физическую нелинейности, в частности зависимость поведения от вида напряженно-деформированного

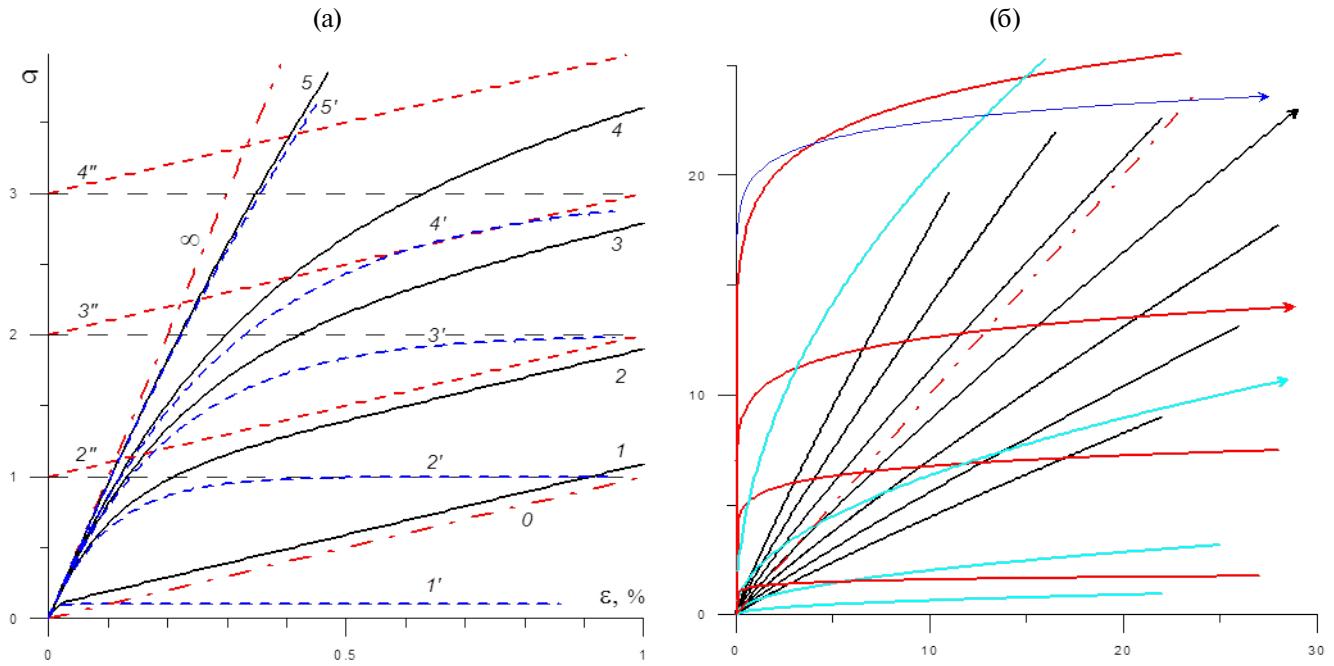


Рис. 1. Диаграммы деформирования $\sigma(\epsilon, a)$, порождаемые соотношением (1) при разных скоростях деформирования: а – порождаемые моделями Кельвина (PeM-3), Максвелла (PeM-2) и Фойгта (SiM-2); б – порождаемые степенной моделью с (3) $n = 0.1$ (черные), $n = 0.5$ (голубые) и $n = 0.9$ (красные).

состояния, структурные изменения и их влияние на термомеханические свойства материала [16–18, 20, 21, 32, 33, 35, 38, 42–48, 55, 56, 63, 64, 72, 73, 78–83, 85–90, 92–94, 101–104, 107–132]. При высоких скоростях нагружения (по сравнению с характерными временами релаксации) вязкоупругие свойства не успевают проявиться, и соотношение (1) (как и материалы) демонстрирует отклики, близкие к откликам линейно упругих материалов: в частности, для регулярных линейных моделей семейство диаграмм деформирования с постоянными скоростями $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$ (при нагружении по программам $\epsilon(t) = at$) сходится при $a \rightarrow \infty$ к прямой $\sigma = E\epsilon$ (штриховая красная прямая ∞ на рис. 1а), где $E = R(0)$ – мгновенный модуль. Если же модель не регулярна, то $E = \infty$, касательная к любой диаграмме деформирования в нуле вертикальна (рис. 1б), а семейство диаграмм деформирования $\epsilon(\sigma, a)$ сходится при $a \rightarrow \infty$ к прямой $\epsilon = 0$ [49, 176].

1.2. Физически нелинейное определяющее соотношение вязкоупругости Работнова

Нелинейное определяющее соотношение вязкоупругости Работнова [16, 20, 72, 83, 94, 104, 107, 127, 129, 146, 177, 178–195] описывает одномерные изотермические процессы деформирования структурно-стабильных (нестареющих) реономных материалов, связывая историю напряжения $\sigma(t)$ и деформации $\epsilon(t)$ в точке тела:

$$\begin{aligned}\varphi(\epsilon(t)) &= \int_0^t \Pi(t-\tau) d\sigma(\tau), \\ \sigma(t) &= \int_0^t R(t-\tau) \varphi'(\epsilon(\tau)) d\epsilon(\tau), \quad t \geq 0.\end{aligned}\quad (5)$$

Здесь $\Pi(t)$, $R(t)$ – функции ползучести и релаксации, как и в уравнении (1), а $\varphi(u)$ – дополнительная материальная функция, введенная Ю.Н. Работновым [146]. Если $\Pi(0+) \neq 0$ (модель регулярна), то $R(0+) < \infty$ и на пространстве *непрерывных* кусочно гладких при $t \geq 0$ функций (взаимно обратные) операторы (5) (и (1)) можно представить в виде

$$\begin{aligned}\varphi(\epsilon(t)) &= \Pi(0)\sigma(t) + \int_0^t \dot{\Pi}(t-\tau) \sigma(\tau) d\tau, \\ \sigma(t) &= R(0)\varphi(\epsilon(t)) + \int_0^t \dot{R}(t-\tau) \varphi(\epsilon(\tau)) d\tau\end{aligned}\quad (6)$$

где $y(0)$ – обозначение для предела справа $y(0+)$ функции $y(t)$ в точке $t = 0$. Соотношение (6), обобщающее линейное соотношение (1) с регулярной функцией ползучести путем введения материальной функции φ , было предложено Ю.Н. Работновым в 1948 г. [146]. В работе [177] оно называлось “соотношением наследственной теорией пластичности” и “ползучести”, в классической монографии [16, с. 209] (1966 г.) – “наследственной теорией ползучести”, в работе [107] было дано название “нелинейная теория

наследственности". В 1977 г. в монографии [20, с. 218] Ю.Н. Работнов писал о нем: "При формулировке теории автор пытался построить теорию наследственной пластичности, применимую для описания существенно необратимой ползучести материалов при высоких температурах..." (как показал анализ, проведенный автором сорока годами позже, этому "определению" в большей степени удовлетворяет нелинейное определяющее соотношение вязкоупругопластичности типа Максвелла [56, 92, 125, 128, 130], а соотношение (5) – только при очень специальном выборе функции ползучести [127, 129]). В англоязычных работах соотношение (5) называется уравнением квазилинейной вязкоупругости (QLV) [35, 64, 196–208], а его автором часто называется Y.C. Fung со ссылкой на его работы 1970–90-х годов [196, 197, 200]. В работах [16, 20, 107, 146, 177–188] определяющее соотношение (5) прилагалось к описанию поведения стеклопластиков, графита, металлов, сплавов и композитов при разных режимах деформирования, а в работах [35, 64, 196–208] – поведения связок, сухожилий и других биологических тканей (см. более подробный обзор в работах [83, 94]). Аналитическое изучение общих свойств основных теоретических квазистатических кривых (кривых ползучести и релаксации с произвольной начальной стадией нагружения до заданного уровня, кривые ползучести при ступенчатых нагрузлениях, диаграммы деформирования при постоянных и кусочно постоянных скоростях нагрузления, при циклическом нагружении и т.д.), порождаемых соотношением (5) с произвольными материальными функциями Π и φ , систематическое исследование комплекса моделируемых (и не моделируемых) эффектов в зависимости от характеристик материальных функций и необходимых феноменологических ограничений на материальные функции φ (и следствий из них) не проводились до работ автора [72, 83, 94, 104, 127, 129, 189–195]; границы области применимости соотношения (5) и их маркеры (за исключением подобия изохронных кривых ползучести в работах [16, 20, 107, 177–188] и подобия кривых релаксации в работах [205, 206]) выявлены не были.

На функции ползучести и релаксации в соотношении (5) наложим те же минимальные ограничения, что и в линейной теории. Из трех материальных функций φ , Π , R определяющего соотношения (5) лишь две независимы, а тождество (2) является условием взаимной обратности операторов (5), отображающих друг в друга функции $\sigma(t)$ и $e(t) = \varphi(\varepsilon(t))$. Определяющее соотношение (5) обобщает линейное соотношение вязкоупругости (1), инвариантное относительно сдвигов по времени, получается из (5) при $\varphi(u) = u$. На материальную функцию $\varphi(u)$ в соотношении (5) наложим следующие

минимальные первичные требования [72, 83, 94, 104, 127, 129, 189–195]: $\varphi(u)$, $u \in (\omega_-; \omega_+)$, непрерывно дифференцируема и строго возрастает на $(\omega_-; 0) \cup (0; \omega_+)$ (где $\omega_- \omega_+ < 0$), причем $\varphi(0+) = \varphi(0-) = 0$ (иначе входному процессу $\varepsilon(t) \equiv 0$ соответствует ненулевой отклик $\sigma(t)$). Формально возможны случаи $\omega_- = -\infty$, $\omega_+ = +\infty$ и $\varphi'(0) = +\infty$. Для материалов с одинаковым поведением при растяжении и сжатии материальная функция φ нечетна и $\omega_- = -\omega_+$. Из увеличении $\varphi(u)$ следует существование обратной функции $\Phi := \varphi^{-1}$ на промежутке $D_\Phi = (\underline{x}; \bar{x})$, где $\bar{x} := \sup \varphi(u) = \varphi(\omega_+ - 0)$, $\underline{x} := \inf \varphi(u) = \varphi(\omega_- + 0)$, и обратимость соотношения (5). Величины \bar{x} и \underline{x} – важные характеристики материальных функций φ и Φ , сильно влияющие на поведение кривых, порождаемых соотношением (5) [72, 83, 94, 104, 127, 129, 189–195].

Наличие второй материальной функции φ в соотношении (5) и управление ее свойствами дают дополнительные возможности по описанию основных эффектов вязкоупругости (помимо нелинейности).

Например, процесс мгновенного деформирования $\varepsilon(t) = \bar{\varepsilon} h(t)$ до уровня $\bar{\varepsilon} \in (\omega_-; \omega_+)$ ($h(t)$ – функция Хевисайда) соотношение (5) переводит в кривую релаксации

$$\sigma(t, \bar{\varepsilon}) = \varphi(\bar{\varepsilon}) R(t), \quad t > 0. \quad (7)$$

Так как функция релаксации $R(t)$ убывает и выпукла вниз, а материальная функция $\varphi(u)$ возрастает, кривые релаксации (7) с $\bar{\varepsilon} > 0$ убывают и выпуклы вниз по t и возрастают по $\bar{\varepsilon}$, т.е. соотношение (5) отражает типичные качественные свойства кривых релаксации стабильных вязкоупругопластичных материалов. При $t \rightarrow +\infty$ кривая релаксации (7) обладает горизонтальной асимптотой $\sigma = \varphi(\bar{\varepsilon}) R(+\infty)$, так как существует предел $R(+\infty) = \inf R(t) \geq 0$ в силу убывания и положительности $R(t)$. Кривые релаксации (7) подобны друг другу (это важный индикатор применимости определяющих соотношений (5) и (1)) и их форма совпадает с формой кривых релаксации $\sigma = \bar{\varepsilon} R(t)$, порождаемых линейным соотношением (1). Зависимость кривых релаксации от $\bar{\varepsilon}$ не линейна, а задается функцией φ . Но φ не влияет на форму кривой релаксации и на время (спектр, скорость) релаксации. Из выражения (7) следует, что модуль релаксации $\rho(t; \bar{\varepsilon}) = \sigma(t; \bar{\varepsilon}) / \bar{\varepsilon}$ для соотношения (5) выражается формулой $\rho(t; \bar{\varepsilon}) = R(t) \varphi(\bar{\varepsilon}) / \bar{\varepsilon}$ (для линейного соотношения (1) $\rho = R(t)$). В статье [72] доказано, что соотношение (5) способно (при надлежащем выборе материальной функции φ) моделировать любой тип зависимости модуля релаксации от $\bar{\varepsilon}$, и поведение модуля релаксации

материала, наблюдаемое в испытаниях, не на-кладывает никаких ограничений на применение соотношения (5).

Кривые ползучести, порождаемые соотношением (5) при мгновенном нагружении $\sigma(t) = \bar{\sigma} h(t)$, $\bar{\sigma} > 0$, имеют вид

$$\varepsilon(t, \bar{\sigma}) = \Phi(\bar{\sigma} \Pi(t)) \text{ при } \bar{\sigma} \Pi(t) < \bar{x}. \quad (8)$$

Семейство кривых ползучести (8) возрастает по $\bar{\sigma}$ (так как Φ увеличивается), а при любом $\bar{\sigma} > 0$ кривая ползучести возрастает по t на всем промежутке, где $\bar{\sigma} \Pi(t) < \bar{x}$. Кривая ползучести линейного соотношения (1) (их уравнения получаются из (8) при $\Phi(x) = x$) всегда выпуклы вверх на всем луче $t > 0$ (и потому определяющее соотношение (1) не способно описывать поведение материалов, кривые ползучести которых включает стадию ускоряющейся ползучести [134, 137]), а скорость ползучести всегда стремится при $t \rightarrow \infty$ к конечному пределу $V(\bar{\sigma}) = \bar{\sigma} v$, $v = \dot{\Pi}(\infty)$. Кривые ползучести соотношения (5) уже не обязаны быть выпуклыми вверх, возможно наличие точек перегиба и моделирование кривых ползучести со всеми тремя стадиями; для нелинейного соотношения (5) возможен случай стремления скорости ползучести к бесконечности как при $t \rightarrow \infty$, так и при $t \rightarrow t_*$ [129, 209].

Варианты выбора семейств математических функций φ и его влияние на свойства кривых

нагружения, релаксации, ползучести и восстановления порождаемых соотношением (5) описаны в работах [72, 83, 94, 104, 127, 129, 189–195, 209]. В частности, в работе [83] показано, что материальную функцию φ , в принципе, можно найти по известной зависимости скорости ползучести материала от напряжения: если $\dot{\varepsilon}(\bar{\sigma}) = r(\bar{\sigma})$, то обратная функция $\Phi = \varphi^{-1}$ находится из задачи Коши $x \Phi'(x) = r(x)$, $\Phi(0) = 0$. Например, для дробно-линейного закона Шестерикова [210] $r(\sigma) = B\sigma(\sigma_* - \sigma)^{-1}$, $\sigma \in [0; \sigma_*]$ (σ_* – предел прочности) получаем $\Phi' = B(\sigma_* - x)^{-1}$ и

$$\Phi(x) = B \ln[\sigma_* / (\sigma_* - x)], \quad x \in [0; \sigma_*],$$

$$\varphi(u) = \sigma_* (1 - e^{-u/B}), \quad u \geq 0 \quad (9)$$

На рис. 2а приведены кривые релаксации для $\bar{\varepsilon} = 0.01i$, $i = 1, \dots, 5$, порождаемые двумя нелинейными моделями Работнова (5) с материальной функцией (9) с $B = \sigma_* = 0.1$, и разными функциями релаксации: с регулярной функцией релаксации (модели Кельвина) $R = A(e^{-t/\tau} + r)$, $A = 10$, $\tau = 1$, $r = 0.1$ (черные кривые 1–5) и неограниченной функцией релаксации $R = A(t^{-\alpha} + r)$, $A = 10$, $r = 0.1$, $\alpha = 0.5$ (голубые кривые 6–10). У обеих моделей $R(\infty) = 0.1$, и потому их кривые релаксации с одинаковым $\bar{\varepsilon}$ имеют общую асимптоту $\sigma = 0.1\bar{\varepsilon}$. Штриховые линии 1', 3', 5' (красные) и 6', 8', 10' (синие) – кривые релаксации

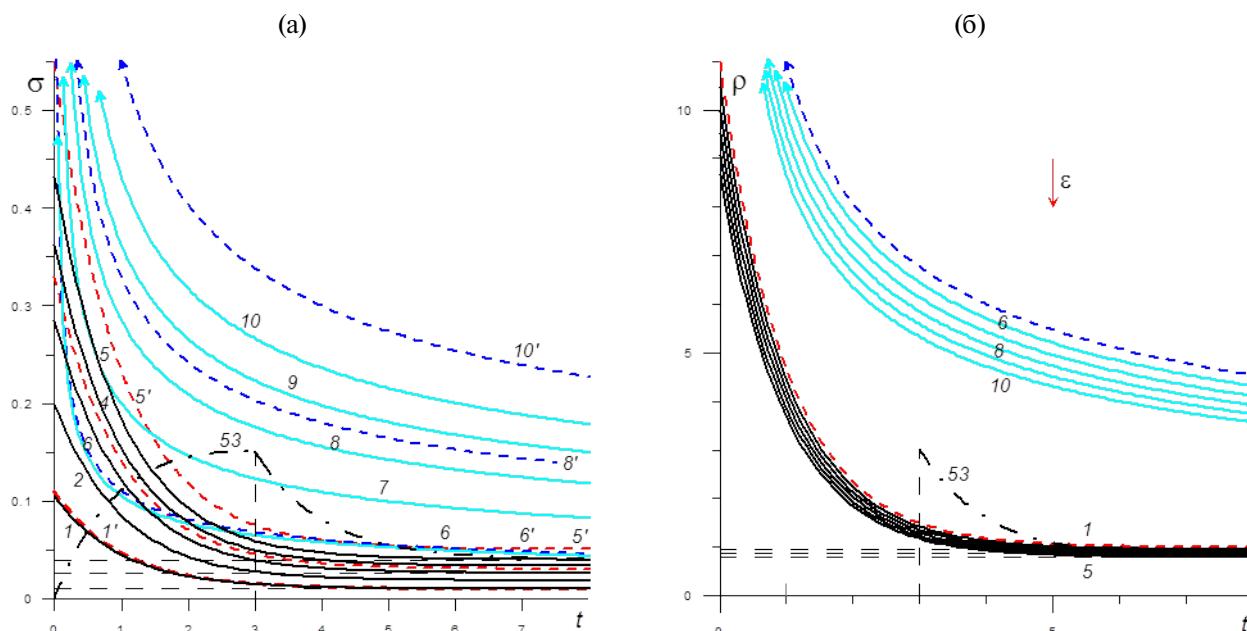


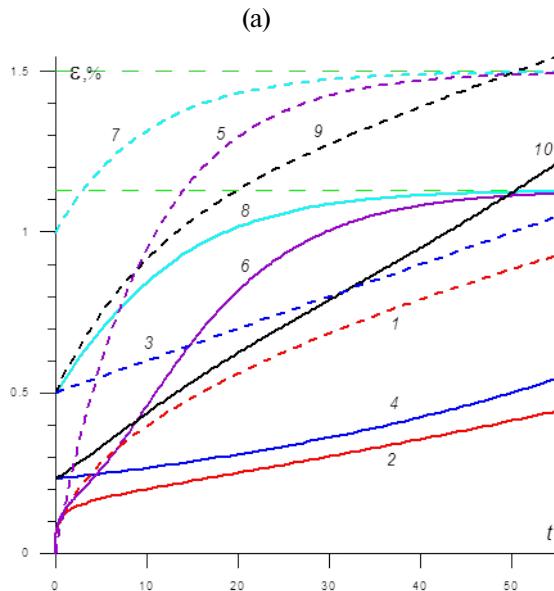
Рис. 2. Кривые релаксации (а) и модули релаксации $\rho(t; \bar{\varepsilon}) = \sigma(t; \bar{\varepsilon})/\bar{\varepsilon}$ (б) для $\bar{\varepsilon} = 0.01i$, $i = 1, \dots, 5$, порождаемые двумя нелинейными соотношениями Работнова с материальной функцией (9) с $B = \sigma_* = 0.1$ и разными функциями релаксации: с регулярной функцией релаксации $R = A(e^{-t/\tau} + r)$, $A = 10$, $\tau = 1$, $r = 0.1$ (кривые 1–5) и неограниченной функцией релаксации $R = A(t^{-\alpha} + r)$, $A = 10$, $\alpha = 0.5$, $r = 0.1$ (кривые 6–10). Штриховые линии 1', 3', 5' (красные) и 6', 8', 10' (синие) – кривые релаксации линейных моделей с теми же функциями релаксации для $\bar{\varepsilon} = 0.01, 0.03, 0.05$.

линейных моделей (1) с теми же функциями релаксации для $\bar{\epsilon} = 0.01; 0.03; 0.05$. Кривая 53 – кривая релаксации соотношением Работнова с функцией релаксации модели Кельвина при гарп-деформировании с $\bar{\epsilon} = 0.05$ и $t_* = 1$ (см. ниже).

На рис. 2б приведены графики модулей релаксации $\rho(t; \bar{\epsilon}) = \sigma(t; \bar{\epsilon})/\bar{\epsilon}$ тех же двух моделей для $\bar{\epsilon} = 0.01i$, $i = 1, \dots, 5$ (кривые 1–5 и 6–10); $\rho(\bar{\epsilon})$ убывает по $\bar{\epsilon}$. Штриховые линии – графики модулей релаксации двух линейных моделей: для определяющего соотношения (1) $\rho(t) = R(t)$ (не зависит от $\bar{\epsilon}$).

На рис. 3а приведены кривые ползучести (8) (с $\bar{\sigma} = 1$) пяти линейных моделей: с функцией ползучести (3) $\Pi = t^{0.5}/800$ (кривая 1) и с четырьмя функциями ползучести вида (4): с $\gamma = 0$, $\alpha = 0.0001$, $\beta = 0.01$ (модель Максвелла), с $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 0.015$, $\lambda = 0.1$ (Фойгта), с $\alpha = 0$, $\beta = 0.01$, $\gamma = 0.005$, $\lambda = 0.1$ (модель Кельвина с тем же временем ретардации $\tau = 1/\lambda = 10$), PeM-4 с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0.0001$, $\beta = 0.01$, $\gamma = 0.005$ (штриховые кривые 3, 5, 7, 9), а также – кривые ползучести 2, 4, 6, 8, 10 нелинейных моделей Работнова (5) с теми же пятью функциями ползучести и материальной функцией

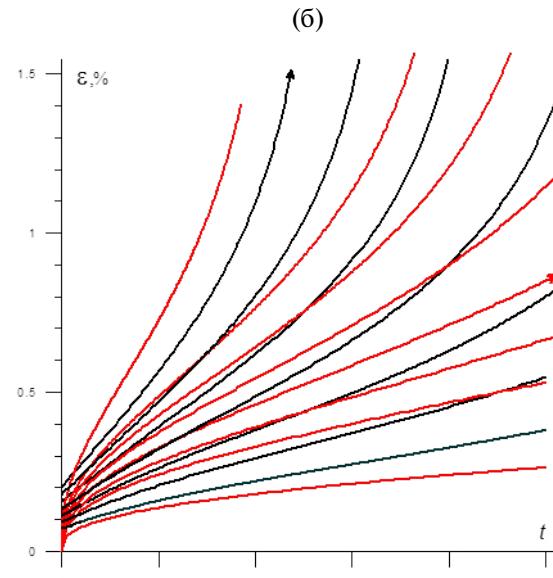
$$\Phi(x) = 0.5C(x^m + x^{1/m}) \quad (10)$$



(а)

с $C = 0.5$, $m = 3$. У кривых ползучести 2, 4, 6, 10 есть участки выпуклости вниз, кривая 2 (модели со степенной функцией ползучести) содержит все три типичные стадии ползучести (замедленной, установившейся и ускоренной ползучести), кривые ползучести 6, 8 обладают горизонтальными асимптотами (как и кривые ползучести 5, 7). Примечательно, что кривые ползучести 6 модели Фойгта с материальной функцией (10) имеет две точки перегиба. У степенной функции ползучести $\Pi(0) = 0$, как и у модели Фойгта, но еще и $\dot{\Pi}(0) = \infty$, и у кривой ползучести нет горизонтальной асимптоты (так как $\Pi(\infty) = \infty$). Кривая ползучести 3 линейной модели Максвелла прямолинейна, а кривые 2 и 10 нелинейных моделей (для степенной функции ползучести и для функции ползучести PeM-4) имеют выраженный участок установившейся ползучести (близки к прямолинейным).

На рис. 3б приведены кривые ползучести (8) с разными уровнями напряжения $\bar{\sigma}$ двух нелинейных моделей (5) с материальной функцией (9) с $B = 0.005$, $\sigma_* = 1.5$ и двумя функциями ползучести: функцией ползучести (4) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0.02$, $\beta = 1$, $\gamma = 0.5$ или функцией ползучести (3) $\Pi = t^{1/3}/3$. Для степенной функции ползучести – $\bar{\sigma} = 0.5; 0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2; 1.3; 1.7$ (красные кривые), для функции ползучести PeM-4 – $\bar{\sigma} = 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1$ (черные); стрелками помечены кривые ползучести с $\bar{\sigma} = 1$. Все эти кривые ползучести имеют точку перегиба и все три



(б)

Рис. 3. Кривые ползучести (8), порожденные определяющим соотношением (5) и линейным соотношением (1) с разными материальными функциями: а – кривые ползучести пяти линейных моделей с функциями ползучести вида (3) (кривая 1) или (4) (штриховые кривые 3, 5, 7, 9) и пяти нелинейных моделей с материальной функцией (10) и теми же пятью функциями ползучести (кривые 2, 4, 6, 8, 10) для $\bar{\sigma} = 1$; б – кривые ползучести для разных напряжений $\bar{\sigma}$, порожденные двумя нелинейными моделями (5) с материальной функцией (9) с $B = \sigma_* = 0.1$ и разными функциями ползучести: степенной функцией ползучести (3) с $n = 1/3$ (красные кривые) или функцией ползучести (4) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0.02$, $\beta = 1$, $\gamma = 0.5$ (модель PeM-4).

тические стадии ползучести. Поскольку материальная функция $\Phi(x)$ из уравнения (9) обладает асимптотой $x = \sigma_*$, то кривые ползучести $\epsilon(t) = A \ln[\sigma_* / (\sigma_* - \bar{\sigma}\Pi(t))]$ неограниченно растут при $\Pi(t) \rightarrow \sigma_* / \bar{\sigma}$, если только $\bar{\sigma} > \sigma_* / \Pi(\infty)$ (для указанных функций ползучести это выполнено при всех $\bar{\sigma} > 0$, так как $\Pi(\infty) = \infty$), т.е. кривые ползучести имеют вертикальную асимптоту $t = t_*(\bar{\sigma})$, где $\Pi(t_*) = \sigma_* / \bar{\sigma}$ (можно трактовать t_* как время до разрушения, а $t_*(\bar{\sigma})$ как кривую длительной прочности [189, 209]).

Кривые деформирования, релаксации и ползучести, порождаемые нелинейным соотношением (5) наследуют многие свойства кривых, порождаемых линейным определяющим соотношением (1) с произвольной функцией релаксации, которое оно обобщает, в частности положительную скоростьную чувствительность диаграмм деформирования с постоянными скоростями $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$, сходимость семейства диаграмм деформирования к предельным кривым при стремлении скорости деформации к нулю и к бесконечности и т.п. Анализ позволил обнаружить и важные отличия и дополнительные возможности определяющего соотношения (5), связанные с наличием дополнительной материальной функции φ [72, 83, 94, 127, 129, 190, 209]. Главные из них: 1) соотношение (5) способно описывать кривые ползучести любой формы [209], имеющие точки перегиба и содержащие все три стадии (замедленной, установившейся и ускоренной ползучести), в отличие от линейного соотношения (1), порождающего только выпуклые вверх кривые ползучести [137, 105] (и от нелинейного определяющего соотношения (17),

описывающего только ползучесть с постоянной скоростью); 2) зависимость кривых ползучести (и скорости ползучести) от $\bar{\sigma}$ нелинейная (и задается материальной функцией $\Phi = \varphi^{-1}$); 3) линейное соотношение (1) с убывающей функцией релаксации порождает только возрастающие и выпуклые вверх диаграммы деформирования с постоянной скоростью $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$ (рис. 1) и не может описывать разупрочнение материала [49, 176], а соотношение (5) способно моделировать диаграммы деформирования с ниспадающей ветвью и участком выпуклости вниз [83, 127]; 4) соотношение (5) способно (при надлежащем выборе материальной функции φ) моделировать любой тип зависимости модуля релаксации от $\dot{\epsilon}$ [72]; 5) соотношение (5) способно моделировать эффект влияния ползучести на скачки упругой деформации, порожденные мгновенным изменением напряжения в некоторый момент (см. ниже) [94, 129, 131, 132]. Это открывает возможность применения соотношения (5) (вероятно, в составе более сложных определяющих соотношений, учитывающих накопление повреждений и эволюцию структуры материала) в моделировании поведения упруговязкопластичных материалов, которым в определенных условиях свойственно деформационное разупрочнение: некоторых полимеров, композитов, сталей, титановых, алюминиевых и магниевых сплавов при высоких температурах и т.д.

На рис. 4а приведены семейства кривых нагрузления $\sigma(\epsilon, b)$, порождаемые определяющим соотношением Работнова (5) при нагружении по программам $\sigma = bt$ с разными скоростями b [83]. Разные цвета кривых соответствуют различным

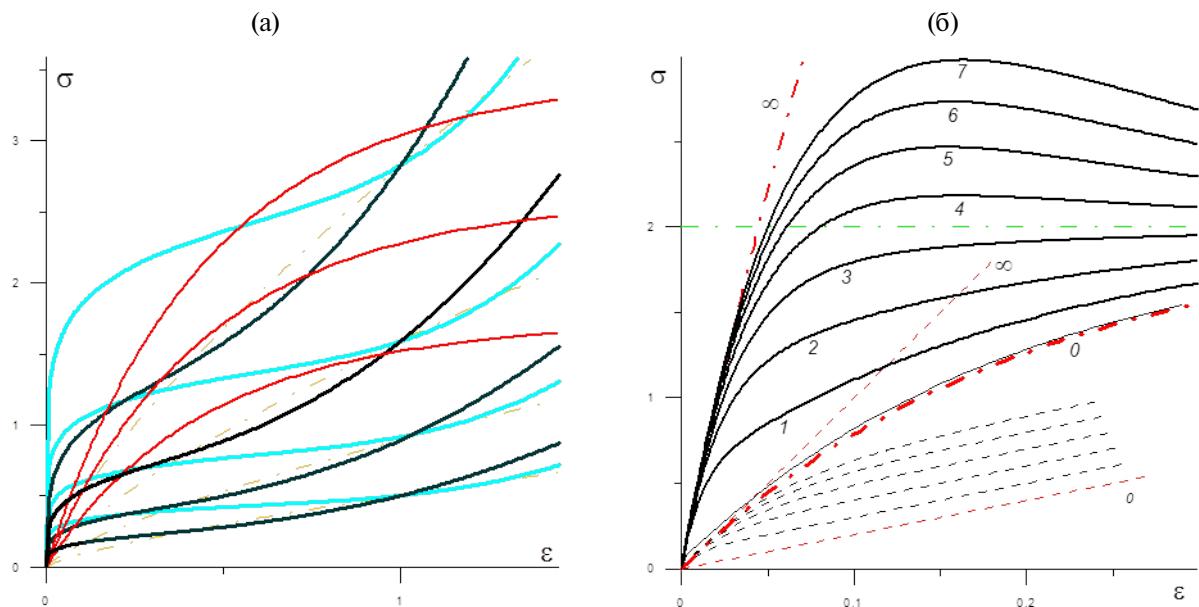


Рис. 4. Кривые нагружения и деформирования $\sigma(\epsilon, b)$ и $\sigma(\epsilon, a)$ с разными скоростями, порождаемые нелинейным определяющим соотношением Работнова (5) с разными парами материальных функций. Пояснения в тексте.

парам материальных функций определяющего соотношения (5). Красные кривые для определяющего соотношения с функцией нелинейности (9) имеют горизонтальные асимптоты.

При деформировании $\varepsilon = at$ с разными скоростями a соотношение (5) может порождать диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ с точкой максимума [127] (в отличие от соотношения (1) и нелинейных соотношений (17) и (20)). Например, модель с функцией релаксации модели Кельвина (РеМ-3) $R(t) = E(e^{-\mu t} + r)$, $E, \mu > 0$, $r \in [0; 1]$ и материальной функцией (9) $\varphi(u) = 1 - e^{-\lambda u}$, $\lambda > 0$ (она содержит четыре параметра; в частности, $1/\mu$ – время релаксации, а r задает отношение $R(\infty) = Er$ к $R(0) = E(1+r)$). Отклик этой модели на процесс $\varepsilon = at$ имеет вид

$$\sigma(t, a) = E a \lambda (\mu - a \lambda)^{-1} (e^{-a \lambda t} - e^{-\mu t}) - Er (e^{-a \lambda t} - 1),$$

$$t > 0, a \neq \mu / \lambda. \quad (11)$$

При $t \rightarrow \infty$ все диаграммы деформирования (11) имеют общую горизонтальную асимптоту $\sigma = Er$. В работе [127] доказано, что *диаграмма деформирования (11) имеет точку максимума $t_m(a) > 0$ при любой скорости $a > \hat{a} := \mu \lambda^{-1} r (1+r)^{-1}$.*

На рис. 4б приведены диаграммы деформирования (11) соотношения (5) с $\lambda = 5$, $\mu = 1$, $E = 10$, $r = 0,2$ для скоростей $a = 0,01i$, $i = 1, \dots, 7$ (кривые 1–7) и $a = 0,001$ (кривая 0, почти сливающаяся с предельной диаграммой деформирования при $a \rightarrow 0$). Две штрихпунктирные линии – предельные диаграммы деформирования $\sigma = R(0)\varphi(\varepsilon)$ и $\sigma = R(\infty)\varphi(\varepsilon)$ при $a \rightarrow \infty$ и $a \rightarrow 0$. Критерий наличия максимума у диаграмм деформирования выполняется при $a > 1/30 \approx 0,033$. Общая асимптота всех диаграмм деформирования $\sigma = \varphi(\infty)R(\infty)$ при $t \rightarrow \infty$ имеет вид $\sigma = Er$, т.е. $\sigma = 2$. Для сравнения штриховыми линиями показаны диаграммы деформирования линейной модели Кельвина с той же функцией релаксации (и $\varphi(u) = u$) для $a = 0$, $a = 0,01i$, $i = 1, \dots, 5$ и $a = \infty$ (при $t \rightarrow \infty$ любая из них имеет наклонную асимптоту $\sigma = rE\varepsilon + E\mu^{-1}a$, при $a \rightarrow \infty$ семейство диаграммы деформирования сходится к прямой $\sigma = E(r+1)\varepsilon$, а при $a \rightarrow 0$ – к прямой $\sigma = rE\varepsilon$).

Любое ступенчатое нагружение (кусочно-постоянное нагружение с любым числом скачков)

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i [h(t - t_{i-1}) - h(t - t_i)] + \sigma_n h(t - t_{n-1}), \quad (12)$$

где $t_0 = 0$, $t_i > t_{i-1}$, $\sigma(t) = \sigma_i$ при $t \in (t_{i-1}, t_i)$ и $\sigma(t) = \sigma_n$ при $t > t_{n-1}$, соотношение (5) переводит

в деформацию (кривые ползучести при ступенчатом нагружении) вида

$$\varepsilon(t) = \Phi \left(\sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i S(t - t_{i-1}; t_i - t_{i-1}) + \sigma_n \Pi(t - t_{n-1}) h(t - t_{n-1}) \right), \quad t > 0, \quad (13)$$

где $S(t; T) := \Pi(t)h(t) - \Pi(t-T)h(t-T)$ – отклик линейного соотношения (1) на единичную ступеньку напряжения с носителем $[0, T]$ (задающий форму кривой восстановления линейного соотношения (1)). Анализу и сравнению общих свойств кривых ползучести при ступенчатых нагрузлениях, порождаемых нелинейным соотношением Работнова (5) и линейным соотношением (1) с произвольными материальными функциями, посвящены статьи [91, 94, 129, 134].

При двуступенчатом нагружении с $\bar{\sigma} = \sigma_1 > 0$, $\sigma_2 = 0$, т.е. при нагружении

$$\sigma(t) = \bar{\sigma} [h(t) - h(t - t_1)], \quad \bar{\sigma} > 0, \quad t_1 > 0, \quad (14)$$

из уравнения (13) получается семейство кривых ползучести и восстановления определяющего соотношения (5):

$$\varepsilon(t; \bar{\sigma}, t_1) = \Phi(\bar{\sigma} \Pi(t)) \text{ при } t \leq t_1;$$

$$\varepsilon(t; \bar{\sigma}, t_1) = \Phi(\bar{\sigma} S(t; t_1)) \text{ при } t > t_1, \quad (15)$$

где функция $S(t; t_1) = \Pi(t) - \Pi(t - t_1)$ описывает кривые ползучести и восстановления линейного соотношения (1) (с $\Phi(x) = x$). Уравнение (15) справедливо при условии $\bar{\sigma} \Pi(t) \in D_\Phi$ для $t \leq t_1$, т.е. $\bar{\sigma} \Pi(t_1) < \bar{x}$. Тогда кривая ползучести и восстановления (15) определена на всем луче $t \geq 0$, так как $S(t; t_1)$ убывает по t в силу выпуклости вверх функции ползучести [57].

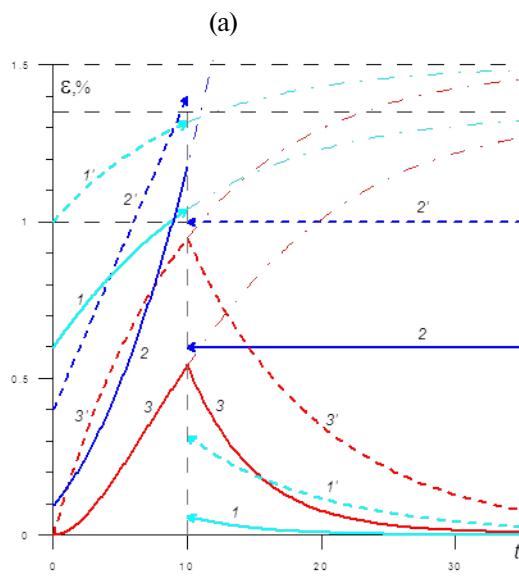
Семейство кривых ползучести и восстановления (15) возрастает по $\bar{\sigma}$ при любом $t > 0$. Для любого (допустимого) $\bar{\sigma} > 0$ кривая ползучести и восстановления (15) возрастает по t на всем промежутке $t \leq t_1$, и убывает (нестрого) на луче $t > t_1$ (у вязкого элемента и модели Максвелла $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, t_1) = \Phi(\bar{\sigma} \alpha t_1) = \text{const} > 0$ при $t > t_1$, а у упругого элемента $\varepsilon(t) \equiv 0$). Так как при $t \rightarrow \infty$ $\Pi(t) - \Pi(t - t_1) \rightarrow vt_1$, где $v := \dot{\Pi}(\infty) \geq 0$ [137], то кривая ползучести и восстановления (15) стремится к пределу $\varepsilon_\infty = \Phi(\bar{\sigma} v t_1)$; ε_∞ имеет смысл остаточной деформации (при бесконечно долгой выдержке). Как и для линейного соотношения (1), $\varepsilon_\infty = 0$ только тогда, когда $v = 0$ (в силу возрастаания материальной функции $\Phi(x)$ и требования $\Phi(0) = 0$); лишь в этом случае моделируется “полное восстановление”. При $v \neq 0$ знаки ε_∞ и $\bar{\sigma}$ совпадают. Ограничение

$\ddot{\Pi}(t) \leq 0$, выведенное для линейного соотношения (1) [137], и возрастание материальной функции φ обеспечивают монотонное убывание кривой ползучести и восстановления (15) при $t > t_1$, никакие дополнительные ограничения на материальную функцию φ для этого не требуется. Увеличение $\ddot{\Pi}(t)$ гарантирует выпуклость вниз на луче $t > t_1$ кривых ползучести и восстановления линейного определяющего соотношения $\dot{\varepsilon}(t) = \bar{\sigma}S(t; t_1)$, $\bar{\sigma} > 0$, но для выпуклости вниз кривой ползучести и восстановления (15) этого уже не достаточно.

Качественные отличия кривых ползучести и восстановления соотношения (5) от кривых ползучести и восстановления линейного соотношения (1), обусловленные введением второй материальной функции: 1) кривая ползучести и восстановления (15) с $\bar{\sigma} > 0$ уже не обязана быть выпуклой вверх на интервале $(0; t_1)$ и выпуклой вниз на луче $t \geq t_1$ и может иметь точки перегиба; 2) у линейного определяющего соотношения скачки в т. $t = t_1$ деформации и скорости $\dot{\varepsilon}(t_1) = -\bar{\sigma}\Pi(0) = -\dot{\varepsilon}(0)$ и $\dot{\hat{\varepsilon}}(t_1) = -\bar{\sigma}\dot{\Pi}(0) = -\dot{\hat{\varepsilon}}(0)$ не зависят от t_1 , а у нелинейных регулярных моделей скачки

$$\dot{\varepsilon}(t_1) = \Phi(\bar{\sigma}\Pi(t_1) - \bar{\sigma}\Pi(0)) - \Phi(\bar{\sigma}\Pi(t_1)) \leq 0, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\varepsilon}}(t_1) = \bar{\sigma}[\dot{\Pi}(t_1) - \dot{\Pi}(0)]\Phi'(\bar{\sigma}[\Pi(t_1) - \Pi(0)]) - \\ - \bar{\sigma}\dot{\Pi}(t_1)\Phi'(\bar{\sigma}\Pi(t_1)) \leq 0 \end{aligned}$$



зависят от t_1 и не равны по модулю скачкам $\dot{\hat{\varepsilon}}(0)$ и $\dot{\hat{\varepsilon}}(0)$ в момент нагружения $t = 0$ (наличие этих свойств у экспериментальной кривой ползучести и восстановления – индикаторы неприменимости линейного определяющего соотношения (1)).

На рис. 5а приведены кривые ползучести и восстановления 1–3 для $\bar{\sigma} = 1$, $t_1 = 10$, порожденные определяющим соотношением (5) с материальной функцией $\Phi = A(x/C)^2$, $A = 0.6$, $C = 1$, и с тремя разными функциями ползучести вида (4) с $\lambda = 0.1$: 1) функция ползучести РeM-3 с $\alpha = 0$, $\beta = 0.015$, $\gamma = 0.005$, 2) РeM-2 с $\alpha = 0.001$, $\beta = 0.004$, 3) СиM-2 с $\alpha = 0$, $\beta, \gamma = 0.015$. Для материальных функций $\Phi = Ax^n$ и $\Pi = \beta - \gamma e^{-\lambda t}$, $\gamma \in [0; \beta]$ (РeM-3 и СиM-2) формула (15) дает $\dot{\hat{\varepsilon}}(t) = An^2\lambda^2\gamma^n\bar{\sigma}^n[e^{-\lambda(t-t_1)} - e^{-\lambda t}]^n > 0$ для всех $n > 0$, т.е. кривые ползучести и восстановления выпуклы вниз на луче $t > t_1$ (это верно и для материальной функции Φ , равной линейной комбинации степенных функций с положительными коэффициентами, в частности материальной функции (10)). Штриховые линии 1'–3' – кривые ползучести и восстановления соответствующих линейных моделей (с $\Phi(x) = x$), штрихпунктирные – обычные кривые ползучести (без разгрузки).

На рис. 5б приведены двуступенчатые кривые ползучести линейной фрактальной модели (3) с $c = 0.005$, $w = 0.5$ для программ нагружения с $t_1 = 10$, $\sigma_1 = 1$ и $\sigma_2 = 1; 0.5; 0; 1.5$ (штриховые кривые 1–4) и кривые ползучести, порожденные нелинейной моделью с материальной функцией

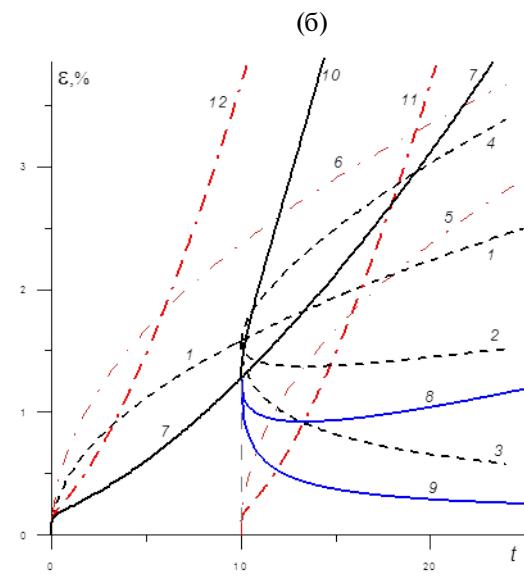


Рис. 5. а – Кривые ползучести и восстановления, порожденные соотношением (5) с $\Phi = Ax^2$ и тремя разными функциями ползучести: РeM-3, РeM-2, СиM-2 (1–3); штриховые линии 1'–3' – кривые ползучести и восстановления этих трех линейных моделей (с $\Phi(x) = x$); б – кривые ползучести для двуступенчатых программ нагружения с $t_1 = 10$, $\sigma_1 = 1$ и различными σ_2 , порожденные линейной фрактальной моделью с функцией ползучести (3) (штриховые кривые 1–4) при $\sigma_2 = 1; 0.5; 0; 1.5$ и нелинейной моделью с материальной функцией (10) с $m = 3$, $C = 0.5$ и той же функцией ползучести (кривые 7–10) при тех же σ_2 .

(10) с $m = 3$, $C = 0.5$ и той же функцией ползучести при тех же программах нагружения (кривые 7–10). Поскольку $\Pi(0) = 0$, все кривые ползучести 1–4 и 7–10 не имеют разрыва в точке $t = t_1$; из $\dot{\Pi}(0) = +\infty$ следует, что у всех кривых ползучести $\dot{\Pi}(t_1 + 0) = \pm\infty$ (знак совпадает с $\text{sgn}(\sigma_2 - \sigma_1)$). Отметим, что при любом $\sigma_2 \in (0; \sigma_1)$ у кривых ползучести есть точка минимума $t_m > t_1$ (см. кривые 2, 8), она двигается вправо от t_1 до ∞ с убыванием σ_2 от σ_1 до нуля (см. кривые восстановления 3, 9), так как функция $t_m(\sigma_2)$ убывает, $t_m(0+) = \infty$, $t_m(\sigma_1 - 0) = t_1$ (этот эффект наблюдается экспериментально, см. подробнее в работах [94, 129, 133]).

В точках разрыва $t = t_i$ программы нагружения (12) деформация (13) и ее производная, вообще говоря, имеют разрывы ($\varepsilon(t)$ – первого рода). Пределы $\varepsilon(t)$ в точках $t = t_i$ слева и справа:

$$\varepsilon(t_i - 0) = \Phi(p_i), \quad \varepsilon(t_i + 0) = \Phi(p_i + \hat{\sigma}_i \Pi(0)),$$

$$p_i := \sigma_1 \Pi(t_i) + \sum_{k=1}^{i-1} \hat{\sigma}_k \Pi(t_i - t_k),$$

аскачоквточке $t = t_i$ равен $\hat{\varepsilon}(t_i) = \Phi(p_i + \hat{\sigma}_i \Pi(0)) - \Phi(p_i)$, $i = 1, \dots, n-1$ [94, 129].

У нерегулярных моделей (т.е. тех, у которых $\Pi(0) = 0$, в частности у СиМ-п и степенных моделей (3)) $\hat{\varepsilon}(t_i) = 0$, т.е. кривые ползучести (13) непрерывны во всех точках $t = t_i$, как и в случае линейного соотношения (1). Однако у регулярных нелинейных моделей скачки $\hat{\varepsilon}(t_i)$ ненулевые и зависят от всех параметров программы нагружения с номером, не превосходящим i ; скачок $\hat{\varepsilon}(t_i)$ увеличивается с ростом скачка напряжения $\hat{\sigma}_i$ и совпадает с ним по знаку (так как материальная функция Φ возрастает).

В случае линейного соотношения (1) с непрерывными $\dot{\Pi}(t)$ и $\dot{R}(t)$ скачки кривой ползучести (13) и ее производной выражаются формулами $\hat{\varepsilon}(t_i) = \hat{\sigma}_i \Pi(0)$, $\hat{\dot{\varepsilon}}(t_i) = \hat{\sigma}_i \dot{\Pi}(0)$, т.е. скачок процесса-отклика в любой момент t_i линейно (и локально) зависит только от величины скачка программы нагружения (и ее производных) в этот же момент времени и не зависит от t_i , от предыстории (от всех t_k и σ_k при $k < i$) и от функции ползучести $\Pi(t)$ (зависит только от ее начальных значений $\Pi(0)$ и $\dot{\Pi}(0)$). В частности, модуль скачка $\varepsilon(t)$ не меняется при смене знака скачка нагрузки. Эти свойства можно использовать как индикаторы (не)применимости линейного определяющего соотношения (1): например, в испытаниях сплавов алюминия зафиксировано [132], что модуль скачка деформации вниз в момент сброса нагрузки меньше, чем скачок вверх в момент дозагрузки, и потому поведение данных материалов не описывается линейным соотношением (1).

Для кривых ползучести регулярных нелинейных моделей (5) все обстоит иначе: зависимость скачков кривых ползучести от всех параметров программы нагружения и функции ползучести $\Pi(t)$ отличается от линейного случая не только нелинейностью, но и нелокальностью: $|\hat{\varepsilon}(t_i)|$ зависит от знака скачка нагрузки $\hat{\sigma}_i$ в момент $t = t_i$: $|\hat{\varepsilon}(t_i)|$ при разгрузке может быть больше или меньше, чем при дозагрузке, в зависимости от знака $\Phi''(x)$ на интервале $(p_i - \hat{\sigma}_i \Pi(0); p_i + \hat{\sigma}_i \Pi(0))$. Это делает возможным моделирование эффекта влияния ползучести (т.е. предыстории нагружения и накопленной деформации) на скачки упругой деформации, порожденные “мгновенным” изменением напряжения в некоторый момент.

Этот эффект зарегистрирован в испытаниях сплавов алюминия, композитов, костной ткани [211, 131, 132]; в работе [131] он назван “дрейфом мгновенно-упругой деформации вследствие ползучести”. В частности, этот эффект проявляется в том, что абсолютная величина скачка деформации в момент сброса нагрузки отличается от ее скачка при нагружке (дозагрузке). Линейное соотношение (1) с произвольной функцией ползучести в принципе не способно моделировать явление дрейфа. Нелинейное соотношение вязкоупругопластичности типа Максвелла (17) тоже не способно [130]. А вот соотношение Работникова (5) способно. Отметим, что моделировать этот эффект может и нелинейное определяющее соотношение деформирования тиксотропных вязкоупругопластичных сред, учитывающее взаимовлияние процесса деформирования и эволюции структуры (см. ниже) [126].

1.3. Физически нелинейное определяющее соотношение типа Максвелла для вязкоупругопластических материалов

В цикле работ [42, 56, 82, 92, 93, 87, 106, 117, 119, 125, 128, 130, 212–215] сформулировано и анализируется нелинейное определяющее соотношение типа Максвелла для вязкоупругопластических материалов

$$\varepsilon(t) = E^{-1} F(\sigma(t)) + \eta^{-1} \int_0^t V(\sigma(\tau)) d\tau, \quad (17)$$

или

$$\dot{\varepsilon} = E^{-1} [F'(\sigma) \dot{\sigma} + \tau_r^{-1} V(\sigma)], \quad t > 0,$$

связывающее (в одномерном случае) деформацию $\varepsilon(t)$ с историей изменения напряжения $\sigma(\tau)$, $\tau \in [0; t]$, в изотермических процессах (напряжение и время предполагаются безразмерными). В определяющем соотношении (17)

входят две возрастающие материальные функции $F(x)$, $V(x)$, $x \in (\omega_-, \omega_+)$, и две постоянные: $E, \eta > 0$. “Модуль упругости” E и “коэффициент вязкости” η явно выделены из материальной функции для учета влияния температуры в форме $E = E(T)$, $\eta = \eta(T)$ [125]. Определяющее соотношение (17) основано на разложении полной деформации в сумму упругой и вязкопластической компонент:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v, \quad \varepsilon_e = F(\sigma) / E, \quad \dot{\varepsilon}_v = V(\sigma) / \eta.$$

Оно обобщает классическую линейную модель Maxwella (для нее $F(x) = x$ и $V(x) = x$) и нацелено на описание комплекса эффектов, типичных для стабильных материалов, обладающих наследственностью и пластичностью, высокой скоростной чувствительностью и, возможно, разносопротивляемостью.

Материальная функция F определяет в определяющем соотношении (17) упругую деформацию. Минимальные первичные ограничения на нее: $F(x)$ – непрерывная (строго) возрастающая функция с кусочно непрерывной производной на некотором интервале $x \in (\omega_-, \omega_+)$, $\omega_- \omega_+ < 0$, такая, что $F(0) = 0$. Эти условия обеспечивают совпадение знаков напряжения и упругой деформации $\varepsilon_e(\sigma)$ и соблюдение условия $\varepsilon_e(0) = 0$. Из строгого возрастания $F(x)$ следует увеличение $\varepsilon_e(|\sigma|)$ и энергии упругой деформации с ростом $|\sigma|$ и существование обратной к F функции f . Функция вязкости $V(x) / \eta$ в определяющем соотношении (17) управляет вязкопластическими свойствами: она регулирует память материала, скорость диссипации, релаксации, ползучести и накопления пластической деформации, чувствительность напряжения (в частности мгновенного модуля и предела текучести) к скорости деформации, длительную прочность [117, 56, 119, 212, 92, 93, 82, 125, 87, 128, 130, 106, 213–215, 42]. Минимальные ограничения на нее: $V(x)$ – непрерывная (нестрого) возрастающая функция на интервале (ω_-, ω_+) , такая, что $V(0) = 0$. Эти ограничения на материальные функции обеспечивают, в частности, возрастание диаграмм деформирования и кривых ползучести, убывание кривых релаксации и длительной прочности, положительность объемной деформации при одноосном растяжении, описание комплекса реологических эффектов, типичных для вязкоупропластичных материалов (см. ниже), и термодинамическую согласованность определяющих соотношений, т.е. положительность работы напряжения $\sigma(t)$ в произвольном процессе деформирования и неотрицательность и возрастание диссипации $W[t, \sigma(t)]$: $\dot{W}(t) = \sigma(t)V(\sigma(t)) / \eta > 0$ [92, 117]. Если ω_+ и ω_- конечны, их можно рассматривать

как пределы прочности при растяжении и сжатии (как материальные параметры). Математические свойства оператора (17), обзоры литературы и родственных (17) моделей, применяемых в теории ползучести, сверхпластичности и механике полимеров, учет влияния температуры и обобщение определяющего соотношения (17) на трехосное напряженное состояние приведены в работах [42, 56, 82, 87, 92, 93, 106, 117, 119, 125, 128, 130, 212–215], посвященных анализу свойств семейств базовых квазистатических кривых (кривых релаксации и ползучести с произвольной начальной стадией нагружения до заданного уровня, ползучести при ступенчатых нагрузках, длительной прочности, диаграмм деформирования при постоянных и кусочно постоянных скоростях скоростях деформации или нагружения, при циклическом нагружении), порождаемых определяющим соотношением (17) с произвольными материальными функциями $F(x)$ и $V(x)$, поиску ограничений на материальные функции, обеспечивающие адекватное моделирование основных реологических эффектов, выявлению теоретико-экспериментальные индикаторов (не)применимости определяющего соотношения (17) и тех эффектов, которые оно принципиально не может описать ни при каких материальных функциях.

Определяющее соотношение (17) сочетает относительную простоту и широту области применимости: за счет произвольности материальных функций $F(x)$ и $V(x)$ оно обобщает ряд классических моделей и описывает широкий круг реологических эффектов, типичных для многих материалов, проявляющих вязкоупругие и пластические свойства. Определяющее соотношение (17) включает классические степенные модели вязкого течения и ползучести, реологические модели Гершеля–Балкли и Шведова–Бингама, а также частный случай модели Соколовского–Малверна. В случае $F(x) \equiv 0$, $V(x) = x|x|^{n-1}$, $n > 1$, определяющее соотношение (17) дает степенной закон течения (*Norton–Bailey model*), самый популярный (в силу простоты) в теории ползучести, вязкопластичности, гидродинамике неньютоновских жидкостей и реологии полимеров [1, 7, 16, 21, 31, 36, 45, 46, 53, 54, 89, 90, 216–230]. Он используется для моделирования зависимости скорости установившейся ползучести от напряжения [7, 16, 36, 45, 46, 53, 54, 89, 90, 216, 218–220], течений степенных жидкостей (в частности, связанных с нефтедобычей) [1, 10, 21, 31, 217], сверхпластического течения материалов [221–229], движения лавин и селей [230].

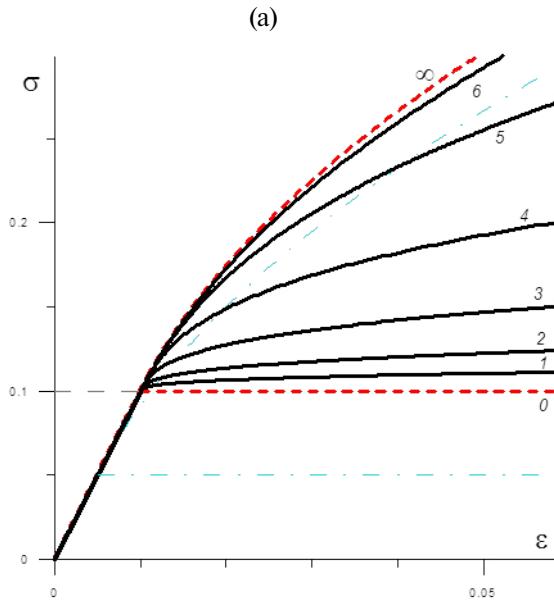
Анализ свойств теоретических кривых, порождаемых определяющим соотношением (17) [56, 82, 87, 92, 93, 106, 117, 119, 125, 128, 130, 211–214], показал, что следует различать два основных случая,

в которых определяющее соотношение (17) (или моделируемый материал) ведет себя по-разному: 1) $|V(x)| > 0$ при всех $x \neq 0$; 2) $V(x) \equiv 0$ на некотором отрезке $Z := [\sigma_-, \sigma_+] \subset (\omega_-, \omega_+)$, $\sigma_- \leq 0$, $\sigma_+ \geq 0$, $\sigma_+ \neq \sigma_-$ (по определению σ_- и σ_+ – нижняя и верхняя грани множества нулей материальной функции $V(x)$). Во втором случае, пока $\sigma(t) \in Z$, определяющее соотношение моделирует упругое поведение материала: диссипация мала и петли гистерезиса на кривой нагружения–разгрузки нет, релаксация и ползучесть отсутствуют, кривая деформирования не зависит от скорости нагружения (или деформации) при $\varepsilon \in [\varepsilon_-, \varepsilon_+]$, где $\varepsilon_{\pm} := F(\sigma_{\pm}) / E$; таким образом, σ_- и σ_+ играют роль пределов упругости (и порогов ползучести) материала при сжатии и растяжении, а при $\sigma > \sigma_+$ (или $\sigma < \sigma_-$) диссипация существенна и начинают проявляться и вязкопластические свойства. Например, в статье [42] по данным испытаний комплексной полиэфирной нити найден предел упругости, равный одной десятой предела прочности, и апробированы методики идентификации определяющего соотношения (17), разработанные в [87]. Ниже будут приведены кривые, порожденные моделью с материальной функцией $V(x) \equiv 0$ при $x \in [\sigma_-, \sigma_+]$, $\sigma_+ > 0$,

$$V = A_+(x - \sigma_+)^n \text{ при } x > \sigma_+,$$

$$V = -A_- |x - \sigma_-|^m \text{ при } x < \sigma_-; \quad (18)$$

$$F(x) = x + qV(x), \quad x > 0,$$



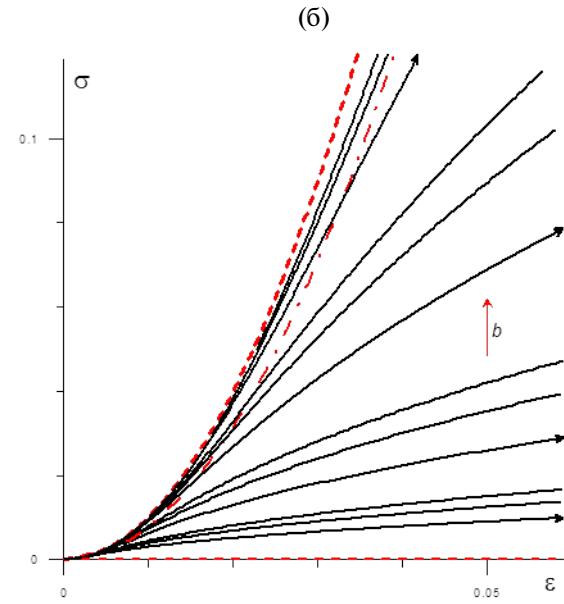
(a)

$A_+, A_- > 0$, $m, n \geq 1$, $q \geq 0$ (для любого $q \geq 0$ выполнены ограничения $F'(x) > 0$ и $F(0) = 0$, так как они выполнены для V). При $\sigma \in [\sigma_-, \sigma_+]$ эта модель описывает линейно упругий материал, а при $\sigma \notin [\sigma_-, \sigma_+]$ проявляются реономные свойства и разносопротивляемость (если $\sigma_- \neq -\sigma_+$ или $A_- \neq A_+$ или $m \neq n$).

На рис. 6а приведено семейство кривых нагружения $\sigma(\varepsilon, b)$, порождаемых определяющим соотношением (17) с материальной функцией (18), $q = 5$, $\sigma_+ = 0.1$, $n = 2$, $A_+ = 1$, $\eta = 10$, $E = 10$, $\tau_r = 1$ для скоростей нагружения $b = 10^{i-7}$, $i = 1, \dots, 6$ (кривые 1–6) [128]. У всех кривых нагружения есть общий прямолинейный участок $\sigma = E\varepsilon$, $\varepsilon \leq \varepsilon_+$, $\varepsilon_+ = \sigma_+ / E$, не зависящий от скорости. При $\sigma > \sigma_+$ кривые нагружения зависят от скорости и с ростом b смещаются вверх. При $b \rightarrow 0$ $\sigma(\varepsilon, b) \rightarrow \sigma_+$ для любого $\varepsilon \geq \varepsilon_+$, т.е. семейство кривых нагружения $\sigma(\varepsilon, b)$ сходится к кривой нагружения идеально упругопластического материала с пределом текучести $\sigma_y = \sigma_+$ ($\sigma = \sigma_+$ – прямая 0). Штриховая кривая ∞ – предельная кривая нагружения при $b \rightarrow \infty$ (поскольку $q > 0$, кривая мгновенного нагружения не прямолинейна при $\sigma > \sigma_+$). Для сравнения штрихопунктиром показаны предельные кривые нагружения при $b \rightarrow \infty$ и $b \rightarrow 0$ для $\sigma_+ = 0.05$, между которыми лежат все остальные диаграммы деформирования.

Для степенных материальных функций $F = x^m$, $V = x^n$ имеем кривые нагружения определяющего соотношения (17):

$$\varepsilon(\sigma, b) = E^{-1}\sigma^m + (\gamma b)^{-1}(n+1)^{-1}\sigma^{n+1}.$$



(б)

Рис. 6. Семейства кривых нагружения с разными скоростями $\sigma(\varepsilon, b)$, порождаемые нелинейными определяющими соотношениями (17).

В случае $n > m - 1 \geq 0$ $F''(x) \geq 0$ и $V(x)$ возрастает, поэтому все кривые нагружения $\sigma(\varepsilon, b)$ с $b > 0$ выпуклы вверх на полуоси $\varepsilon > 0$. При $m < 1$ это не так: на кривых нагружения есть точка перегиба и участок выпуклости вниз в окрестности нуля [128]. На рис. 6б приведены кривые нагружения $\sigma(\varepsilon, b)$ модели с $F = x^m$, $V = x^n$, $m = 0.5$, $n = 1$, $\eta = E = 10$, $\tau_r = 1$ для разных скоростей: $b = 1 \times 10^{-i}; 2 \times 10^{-i}; 3 \times 10^{-i}$, $i = 4; 3; 2; 1$ (кривые нагружения для $b = 1 \times 10^{-i}$ помечены стрелками). Штриховые кривые – предельные кривые $\sigma = f(E\varepsilon)$, $f = y^{1/m}$, при $b \rightarrow \infty$ (кривые мгновенного нагружения) и $\sigma = 0$ при $b \rightarrow 0$ (равновесная кривая нагружения). Штрихпунктирная кривая – геометрическое место точек перегиба $(\tilde{\varepsilon}(b), \tilde{\sigma}(b))$ кривых нагружения с разными $b > 0$.

В работах [87, 128] аналитически изучены общие свойства семейства кривых нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = (\varepsilon; t_1, b)$, порождаемых определяющим соотношением (17), т.е. кривых, полученных исключением времени из откликов определяющего соотношения (17) $\varepsilon = \Lambda(t; t_1, b)$ на программу нагружения

$$\sigma(t) = bt \text{ при } t \in [0; t_1],$$

$$\sigma(t) = -bt + 2bt_1 \text{ при } t \in (t_1; 2t_1), \quad (19)$$

$$\sigma(t) \equiv 0 \text{ при } t > 2t_1,$$

состоящую из трех стадий и зависящую от двух параметров: скорости нагружения и разгрузки $b > 0$ и длительности полуцикла нагружения $t_1 = T/2 > 0$. Исследованы интервалы монотонности и выпуклости кривых и условия существования точек перегиба на участках нагрузки и разгрузки, величины максимальной деформации, скачков скорости деформации и пластической деформации за цикл нагружения–разгрузки, их зависимость от максимального напряжения, скорости и длительности нагружения и разгрузки и от характеристик материальной функции, индикаторы (не)применимости и способы идентификации определяющего соотношения по кривым нагружения–разгрузки–восстановления материала.

На рис. 7а приведены отклики $\varepsilon = \Lambda(t; t_1, b)$ и кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = \sigma(\varepsilon; t_1, b)$ определяющего соотношения (17) с $F = x$, $V = x^2$ и временем релаксации $\tau_r = 1$ на нагружения (19) с фиксированным $t_1 = 5$ и разными скоростями $b = 0.01i$, $i = 1, \dots, 8$ [128]. Кривая 4 для $b = 0.04$ совпадает с $\Lambda(t; b)$ для скорости $b_m := (\tau_r^{-1} t_1^n)^{1/(1-n)} = 1/25$, разделяющей кривые, монотонно убывающие на $(t_1; 2t_1)$, и кривые с точкой максимума деформации

на стадии разгрузки (она зарождается в т. $t = t_1$: $\dot{\Lambda}(t_1 + 0) = 0$). С ростом b график $\Lambda(t; b)$ смещается вверх (рис. 7а), точка максимума \dot{t} – вправо и $\dot{t}(b) \rightarrow 2t_1$ при $b \rightarrow \infty$. С убыванием τ_r / t_* (с ростом E) график $\varepsilon = \Lambda(t; t_1, b)$ на $(0; 2t_1)$ целиком смещается вниз, а точка максимума \dot{t} сдвигается вправо и $\dot{t} \rightarrow 2t_1$ при $E \rightarrow \infty$. После исключения t из параметрического представления $\varepsilon = \Lambda(t; t_1, b)$, получим кривым нагружения–разгрузки–восстановления в осях $\sigma - \varepsilon$. На рис. 7б приведены кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = \sigma(\varepsilon; t_1, b)$ определяющего соотношения (17) с $m = 1.5$, $n = 2$ (т.е. $n > m$), $\eta = 10$, $E = 10$, $\tau_r = 1$ для $t_1 = 5$ и разных скоростей $b = 0.01i$. Синие штриховые кривые – кривые нагружения–разгрузки–восстановления для фиксированной скорости $\lambda = 2$ с разными $t_1 = 5; 10; 15$. Штрихпунктирная прямая – мгновенная кривая нагружения $\sigma = \sigma(\varepsilon; \infty, t_*) = Ef(\varepsilon) = E\varepsilon^{2/3}$.

Отклики на треугольный импульс нагрузки (19) с деформацией, продолжающей расти и в начале разгрузки, и с большими остаточными деформациями качественно весьма сходны с наблюдаемыми в испытаниях асфальтобетонов, твердых топлив, полiamидов, фторопласта-4 и других материалов [43, 90, 118, 231, 232]. В испытаниях комплексных полизэфирных нитей [42] он не проявлялся. Этот эффект не связан с нелинейностью поведения материала: его описывает даже линейное определяющее соотношение (1), даже простейшая линейная модель Максвелла. На рис. 7в, 7г приведены графики $\varepsilon = \Lambda(t)$ с $t_1 = 5$, $b = 0.01$ (кривые 1–5) для линейной модели Максвелла с $\eta = 10$ и разными $E = 1; 2; 10/3; 10; 100$ ($\tau_r = 10; 5; 3; 1; 0.1$). Голубая кривая 2 для $\tau_r = t_1 = 5$ разделяет кривые, монотонно убывающие на $(t_1; 2t_1)$ (для $\tau_r \geq t_1$), и кривые с точкой максимума деформации на стадии разгрузки и кривые с точкой максимума (для $\tau_r < t_1$). С уменьшением τ_r / t_* (ростом E) график $\Lambda(t)$ на $(0; T)$ целиком смещается вниз, точка максимума \dot{t} сдвигается вправо и $\dot{t} \rightarrow T$ при $E \rightarrow \infty$. Штриховая кривая (без изломов) – предельная кривая семейства $\Lambda(t)$ при $E \rightarrow \infty$, $\eta = \text{const}$ ($\tau_r \rightarrow 0$), т.е. отклик линейно вязкого элемента.

Системное исследование определяющего соотношения (17) в цикле работ [42, 56, 82, 87, 92, 93, 106, 117, 119, 125, 128, 130, 211–214] и других, показало, что его можно применять для описания комплекса основных реологических эффектов, типичных для вязкоупругопластичных материалов, обладающих памятью, высокой чувствительностью к скорости нагружения, и, возможно, разноопротивляемостью, для которых характерны следующие особенности механического поведения: 1) возрастающие кривые нагружения с постоянной скоростью, которые могут

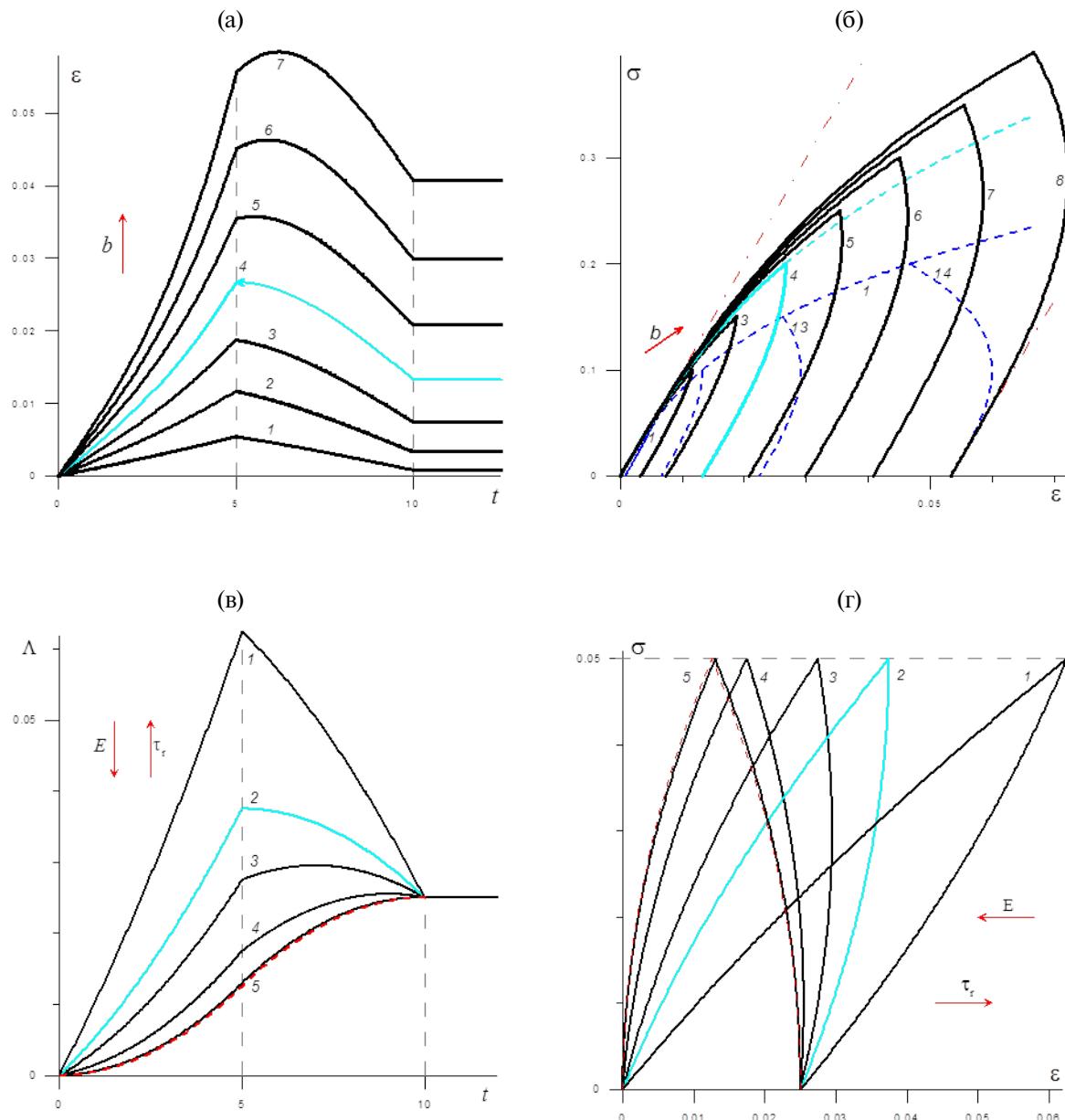


Рис. 7. Отклики $\varepsilon = \Lambda(t; t_1, b)$ на программу нагружения–разгрузки–восстановления (19) и кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = \sigma(\varepsilon; t_1, b)$: а, б – нелинейного определяющего соотношения (17) с $F = x$, $V = x^2$ и временем релаксации $\tau_r = 1$ для $t_1 = 5$ и разных скоростей $b = 0.01i$, $i = 1, \dots, 8$; в, г – классической линейной модели Максвелла с разными $\tau_r = 10; 5; 3; 1; 0.1$. Пояснения в тексте.

быть как выпуклыми вверх, так и могут обладать точкой перегиба; 2) положительная скоростная чувствительность; 3) монотонное убывание и выпуклость кривой разгрузки или наличие на ней точки максимума или точки перегиба (в зависимости от скорости и уровня нагрузки); 4) отсутствие восстановления (релаксации деформации) после импульса нагрузки, превышающей предел упругости, и полной разгрузки; 5) существенное влияние длительности и скорости нагружения на величину пластической деформации; 6) выраженная стадия течения

при постоянном напряжении на диаграммах деформирования с постоянной скоростью и (возрастающая) зависимость предела текучести от скорости; 7) “неограниченное” нарастание пластической деформации при циклическом нагружении за пределом упругости (рэтчeting без стабилизации и приспособляемости, циклическое разупрочнение); 8) ползучесть с постоянной скоростью; 9) релаксация напряжения до нулевого или ненулевого значения; 10) возрастание податливости и скоростной чувствительности, увеличение скоростей диссипации, релаксации,

ползучести и рэтчтинга с ростом температуры. К таким материалам (в определенных режимах деформирования) относятся, например, многие полимеры, их расплавы и растворы, твердые топлива, асфальтобетоны, высокомодульные полиэтиленовые нити, геоткани и георешетки, льды и мерзлые грунты, титановые и алюминиевые сплавы, углеродные и керамические материалы при высоких температурах и т.д.

Таким образом, определяющее соотношение (17) обобщает несколько общеупотребительных моделей и описывает широкий круг реологических эффектов (см. подробнее ниже и работы [42, 56, 82, 87, 92, 93, 106, 117, 119, 125, 128, 130, 211–214]). Однако наряду со многими достоинствами у него есть и особенности, ограничивающие область применимости: определяющее соотношение (17) не способно описывать некоторые эффекты, наблюдаемые при деформировании многих материалов. Например, в работах [92, 128, 130] доказано, что: 1) определяющее соотношение (17) моделирует только ползучесть с постоянной скоростью (установившуюся ползучесть, характерную для многих пластичных металлов, полимеров в вязкотекучем состоянии и для материалов в состоянии сверхпластичности) и не способно описывать стадии замедленной и ускоренной ползучести, а также ограниченную ползучесть, свойственную, например, многим полимерам; 2) определяющее соотношение (17) не описывает восстановление после полной разгрузки (“обратную ползучесть”, “упругое последействие”), т.е. процесс постепенной релаксации накопленной деформации с выходом на некоторый постоянный уровень при больших значениях времени, как это наблюдается в испытаниях многих материалов (например, для сетчатых полимеров и для костной ткани кривые обратной ползучести стремятся к асимптоте $\varepsilon = 0$); определяющее соотношение (17) описывает только мгновенное восстановление упругой части деформации, “высокоэластичная” компонента деформации, обеспечивающая постепенность убывания, полностью отсутствует в модели (17) (голубые штриховые линии на рис. 7а); 3) при циклическом нагружении за пределом упругости определяющее соотношение (17) всегда дает рэтчтинг с постоянной скоростью: “неограниченное” нарастание пластической деформации без стабилизации и приспособляемости, циклическое разупрочнение.

1.4. Обобщение нелинейного определяющего соотношения вязкоупругопластичности типа Максвелла

В связи с обилием достоинств и возможностей определяющего соотношения (17) и наличием нескольких недостатков, целесообразно обобщить определяющее соотношение (17) так, чтобы сохранить достоинства, но устраниТЬ отмеченные недостатки и расширить круг описываемых им реологических эффектов и его область применимости. Естественный способ так обобщить определяющее соотношение – добавить в него третью компоненту деформации, вязкоупругую, высокоэластическую деформацию, т.е. последовательно присоединить к нелинейной модели Максвелла линейно вязкоупругий элемент (параллельное соединение тоже перспективно, но повлечет искажение уже имеющихся у определяющего соотношения (17) хороших свойств): $\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_y + \varepsilon_{ve}$. Этот вязкоупругий элемент можно выбирать по-разному: можно добавить фрактальный элемент Скотт–Блэра, модели Фойгта или Кельвина и т.п. Но наиболее разумным кажется максимальное обобщение в этом направлении, т.е. добавление слагаемого, управляемого не двумя–тремя параметрами, а выражаемого в общем виде линейным определяющим соотношением вязкоупругости (1) с произвольной функцией ползучести (если, конечно, удается, как показано в работах [50, 233, 234], достаточно глубоко проанализировать свойства столь сложного определяющего соотношения, зависящего от трех произвольных материальных функций, и научиться эти свойства регулировать с целью описания типичных данных испытаний материалов).

Для общности и удобства управления моделью, ее настройки на разные материалы и списки моделируемых эффектов введем весовой множитель $\omega \in [0;1]$ (фактор нелинейности), позволяющий “смешивать” определяющее соотношение (17) и оператор линейной вязкоупругости (1) (и моделируемые ими эффекты) в любых пропорциях:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = & \omega E^{-1} F(\sigma(t)) + \omega \eta^{-1} \int_0^t V(\sigma(\tau)) d\tau + \\ & + (1 - \omega) \int_0^t \Pi(t - \tau) d\sigma(\tau), \quad t > 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Таким образом, новое определяющее соотношение (20) представляет собой гибрид (и одновременное обобщение) нелинейного определяющего соотношения (17) и линейного соотношения вязкоупругости (1) (при $\omega = 0$ нелинейность отключается и получается определяющее соотношение (1), а при $\omega = 1$ – соотношение (17)). Именно параметр ω позволяет регулировать вклад соотношений (17) и (1) и тем самым регулировать выраженность моделируемых ими эффектов [50, 233, 234]. Определяющее соотношение (20), как и (17) и (1), описывает

процессы изотермического деформирования нестареющих изотропных вязкоупругих сред.

Системное исследование нового соотношения (20) и его трехмерного аналога (он связывает историю изменения компонент девиаторов s , e и первых инвариантов $\sigma_0(t)$ и $\varepsilon_0(t)$ тензоров напряжений $\sigma(t)$ и малых деформаций $\varepsilon(t)$ в произвольной точке тела и содержит шесть материальных функций: три управляющих формоизменением (F , V , Π) и три – объемной деформацией [50]), изучение его возможностей по моделированию трехосных эффектов (в частности сценариев изменения во времени коэффициента поперечной деформации при ползучести и иных видах нагружения, влияния объемной деформации и гидростатического давления на диаграмму растяжения–сжатия и т.д.) начато в работах [50, 233, 234]. В частности, выведены уравнения семейств кривых ползучести и восстановления и кривых нагрузки с постоянной скоростью, порожденные соотношением (20) с тремя произвольными материальными функциями, аналитически исследованы их общие свойства и влияние на них параметров нагружения и характеристик всех материальных функций и сопоставлены со свойствами кривых ползучести и нагрузки скрещиваемых определяющих соотношений (17) и (1).

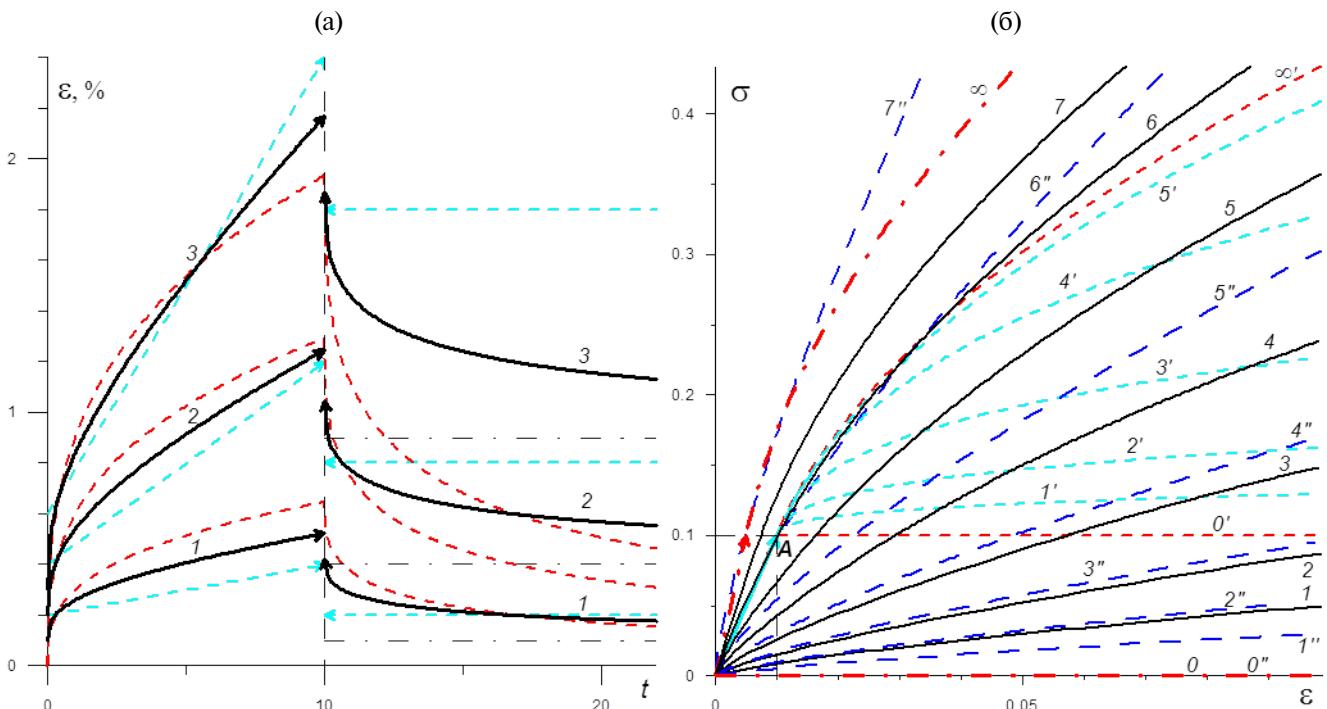


Рис. 8. а – Кривые ползучести и восстановления для трех уровней напряжения $\bar{\sigma} = 0.1; 0.2; 0.3$ (1–3), порожденные тремя соотношениями вида (20) с $F(x) = x$, $V(x) = x|x|$, $E = 50$, $\eta = 50$, степенной функцией ползучести (3) с $n = 1/3$, $c = 0.03$ и тремя разными весовыми множителями $w = 0; 0.5; 1$ (красные, черные и голубые кривые); б – кривые нагрузки для скоростей $b = 10^{i-6}$, $i = 1, \dots, 7$ (1–7), порожденные тремя соотношениями (20) с весовыми множителями $w = 1; 0.5; 0$ (голубые, черные и синие кривые) при скрещивании соотношения (17) с $\sigma_+ = 0.1$, $E = 10$, $\tau_r = 1$ и фрактальной модели (3) с $n = 0.3$, $c = 0.3$.

На рис. 8а приведены кривые ползучести и восстановления трех соотношений (20) с $F(x) = x$, $V(x) = x|x|$, $E = 50$, $\eta = 50$ (тогда $\tau_r = 1$), функцией ползучести (3) с $n = 1/3$, $c = 0.03$ и тремя весовыми множителями $w = 0; 0.5; 1$ (красные, черные и голубые кривые) для нагружений (14) с $T = 10$ и трех напряжений $\bar{\sigma} = 0.1; 0.2; 0.3$ (кривые 1–3) [233]. Если нагрузка и разгрузка проводятся быстро, можно считать их мгновенными и что программа нагружения состоит из двух стадий (а не четырех) и описывается формулой (14). Так как $\Pi(0) = 0$, кривые нагружения–разгрузки–восстановления (линейного) соотношения с $w = 0$ непрерывны в точке $t = T$ и скачок любой кривой нагружения–разгрузки–восстановления определяющего соотношения (20) с $w = 0.5$ (черные кривые) в два раза меньше скачка кривой нагружения–разгрузки–восстановления соотношения (20) с $w = 1$ (т.е. модели (17)) для того же $\bar{\sigma}$. Поскольку $v = \Pi(\infty) = 0$, для всех кривых нагружения–разгрузки–восстановления (линейного) соотношения с $w = 0$ $\varepsilon_\infty(\bar{\sigma}, T) = 0$, т.е. они сходятся при $t \rightarrow \infty$ к общей асимптоте $\varepsilon = 0$. Поэтому остаточная деформация $\varepsilon_\infty(\bar{\sigma}, T)$ модели с $w = 0.5$ в два раза меньше, чем у модели (17) (асимптоны кривых 1–3 показаны штрихпунктирными прямыми), причем восстановление происходит

медленно (по сравнениюю например, с функцией ползучести (4)). Данный пример наглядно показывает, насколько существенно отличаются кривые нагружения–разгрузки–восстановления соотношения (20) от кривых соотношения (17) благодаря введению дополнительной компоненты деформации (и материальной функции Π , которая управляет ею).

На рис. 8б приведены кривые нагружения с постоянной скоростью (по программе $\sigma(t) = bt$) трех соотношений (20) с материальной функцией (18) с $\sigma_+ = 0.1$, $E = 10$, $\tau_r = 1$ и степенными функциями ползучести (3) с $u = 0.3$, $c = 0.3$, с тремя разными весовыми множителями $w = 1; 0.5; 0$ (голубые, черные и синие кривые) для семи скоростей $b = 10^{i-6}$, $i = 1, \dots, 7$ (кривые 1'–5', 1–7, 1''–7'') [234]. Голубые кривые 1'–5' (для $w = 1$) совпадают с кривыми нагружения соотношения (17) (у них есть общий прямолинейный участок OA , не зависящий от скорости: $\sigma = E\varepsilon$), штриховые красные кривые 0' и ∞' – предельные кривые нагружения при $b \rightarrow 0$ и $b \rightarrow \infty$. Синие кривые 2''–6'' (для $w = 0$ и $b = 0.0001; 0.001; 0.01; 0.1; 1$) совпадают с кривыми 0–4 линейной фрактальной модели (3); она нерегулярна, $\Pi(0) = 0$, $G = \infty$, $\Pi(\infty) = \infty$, $G_\infty = 0$, при $b \rightarrow 0$ семейство ее кривых нагружения соотношения (20) $\sigma(\varepsilon, b)$ сходятся к функции $\sigma \equiv 0$, а при $b \rightarrow \infty$ семейство $\varepsilon(\sigma, b)$ сходится к $\varepsilon = 0$, т.е. кривые нагружения $\sigma(\varepsilon, b)$ – к вертикальной полуоси [234]. По этой причине при $b \rightarrow 0$ семейство кривых нагружения соотношения (20) с $w \in (0; 1)$ (см. черные кривые 1–7) сходится к функции $\sigma = 0$ на всей полуоси $\varepsilon \geq 0$, а при $b \rightarrow \infty$ сходится к функции $\sigma = \varphi(E\varepsilon) = f(Ew^{-1}\varepsilon)$, $\varepsilon \geq 0$, $f = F^{-1}$ (штрихпунктирная красная кривая ∞).

1.5. Нелинейное определяющее соотношение для описания деформирования тиксотропных вязкоупругопластических жидкостей и тел с учетом эволюции структуры

В статьях [235, 236, 123, 78, 126, 138] и других работах определяющее соотношение максвелловского типа, родственное соотношению (17), положено в основу нелинейной модели для описания сдвигового деформирования тиксотропных вязкоупругих жидкостей (паст, гелей, суспензий, полимеров в высокоеластичном и вязкотекучем состоянии, в виде расплавов и концентрированных растворов, смол, битумов, пластичных металлов и сплавов и т.д.), учитывающей взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования (например, влияние кинетики образования и разрушения межмолекулярных связей и ассоциатов макромолекул на вязкость и модуль сдвига и влияние процесса деформирования на

этую кинетику). Описание изотермического сдвигового деформирования таких сред опирается на нелинейную модель Максвелла

$$\dot{\gamma} = \dot{\tau} / G + \tau / \eta, \quad (21)$$

в которой τ – касательное напряжение, $\dot{\gamma} = v$ – скорость простого сдвига, а модуль сдвига G и динамическая вязкость η зависят от изменения структуры материала в процессе деформирования: будем считать, что G и η зависят от одного безразмерного структурного параметра $w(t)$: $G = G(w)$, $\eta = \eta(w)$, $w(t) \in [0; 1]$, $w(0) = w_0$, $w_0 \in [0; 1]$. Под $w(t)$ будем понимать степень структурированности [123, 126], характеризующую, например, степень сшивости (геля) или степень кристалличности полимера (поскольку их кинетику можно описать дифференциальным уравнением вида (23)), или изменения в среднем размере, форме и ориентации частиц фаз в суспензиях, эмульсиях, полимерных системах и зерен в пластичных поликристаллических металлах и сплавах, пористость, образование, рост и разрушение агрегатов, кристаллитов или зерен, образование ван-дер-ваальсовых связей и сшивок между молекулами золей, гелей или растворов полимеров, в частности отношение концентрации надмолекулярных или межмолекулярных связей (зацеплений, водородных связей, сшивок и т.п.) в текущий момент времени к некоторому максимально возможному значению концентрации связей для данной температуры. Величины $\eta = \eta(w)$ и $G = G(w)$ в выражении (21) должны быть неубывающими функциями от w . Можно выбрать их степенными или, следуя традициям кинетики, принять их экспоненциальными:

$$\eta(w) = \eta_0 e^{\alpha w}, \quad G(w) = G_0 e^{\beta w}, \quad (22)$$

где $\eta_0, G_0 > 0$, $0 \leq \beta < \alpha$.

Параметры α , β определяют скорость изменения и множество значений $\eta(w)$ и $G(w)$: $\eta_0 \leq \eta(w) \leq \eta_0 e^\alpha$, $G_0 \leq G(w) \leq G_0 e^\beta$. Поскольку вязкость обычно сильнее зависит от температуры и структурированности, чем модуль сдвига, $\beta < \alpha$. Время релаксации $T = \eta / G$ модели Максвелла (21) выражается формулой $T(w) = T_0 e^{(\alpha-\beta)w}$, $T_0 = \eta_0 / G_0$, и потому ограничение $\beta < \alpha$ равносильно постулированию увеличения $T(w)$ с ростом w ; T_0 – минимальное время релаксации среды.

В начальной версии модели удобно характеризовать текущую структуру материала только одним параметром $w(t)$, не различая механизмы влияния разных элементов надмолекулярной структуры

на вязкость (или пренебрегая ими); пока будет важно лишь то, что материал имеет структуру, которая разрушается под действием напряжений сдвига и может восстанавливаться. Даже такой простой подход (при продуманной формулировке эволюционного уравнения (23) для $w(t)$) и понимания значимости вклада в него разных конкретных механизмов изменения структуры) позволяет описать множество наблюдаемых эффектов [78, 123, 126, 138, 235, 236].

Изменение структурированности происходит в результате конкуренции двух основных процессов: разрушения имеющихся сшивок (структурных связей) и образования новых. Рост напряжения ускоряет разрушение, т.е. убывание $w(t)$ (вязкость при этом падает), а скорость образования новых сшивок можем считать постоянной (в первом приближении, при фиксированной температуре) и пропорциональной плотности возможных, но не реализованных сшивок ($1-w$). Поэтому кинетическое уравнение для $w(t)$ можно принять в виде

$$\dot{w} = k_1(1-w) - k_2g(s)w, \quad (23)$$

где $k_1, k_2 > 0$ – параметры, задающие скорости образования и разрушения сшивок (вообще говоря, они зависят от температуры), $g(s)$, $s \geq 0$, – возрастающая (нестрого) кусочно-гладкая функция, такая, что $g(0) = 1$ и $g(+\infty) = +\infty$ (роль этого ограничения указана в работах [236, 78, 123, 126]), задающая зависимость скорости разрушения сшивок от безразмерного напряжения $s = \tau(t) / \tau_c$ (τ_c – характерное касательное напряжение: пороговое или просто $\tau_c = cG_0$, $c \in (0;1]$). Допустим случай $g(s) = 1$ при $s \in [0; s_0]$. Например, в работах [78, 123, 126, 236] и ниже для иллюстраций использованы материальные функции

$$g(s) = e^{hs}, \quad g(s) = 1 + (hs)^\mu, \quad u > 0, \quad (24)$$

$$g = 1 + \ln(1 + hs), \quad h > 0.$$

Таким образом, в модели (21)–(23) (управляемой шестью материальными параметрами $k_1, k_2, \eta_0, G_0, \alpha > 0$, $\beta \geq 0$, и одной материальной функцией $g(s)$) учитывается кинетика взаимосвязанного протекания двух сопряженных процессов: сдвигового течения и структурных изменений в материале. Введение безразмерного времени $\bar{t} = t/T_0$ (после упрощения обозначений и замены \bar{t} на t) [235, 123] дает уравнения модели (21)–(23) в безразмерном виде:

$$\dot{s} = ae^{\beta w} - se^{(\beta-\alpha)w}, \quad (25)$$

$$\dot{w} = c[(1-w)(1+bg(s))]. \quad (26)$$

Здесь $s(t)$, $w(t)$, $t > 0$ – безразмерные касательное напряжение, структурированности и время, $a = v\eta_0 / \tau_c = vT_0G_0 / \tau_c$, $b = k_2/k_1$, $c = k_1T_0$ – безразмерные параметры: a зависит от заданной скорости сдвига v и начальной вязкости (или времени релаксации), b и c характеризуют борьбу процессов образования и разрушения сшивок и соотношение их скоростей с T_0 . К системе (25), (26), конечно, нужно добавить начальные условия $w(0) = w_0$ и $s(0) = s_0$. Параметр w_0 следует рассматривать как еще один параметр модели, характеризующий начальное состояние материала, т.е. результат его предыстории (он, конечно, существенно влияет на кривые течения, деформирования, релаксации и ползучести, порождаемые определяющим соотношением). Таким образом, модель сводится к решению задачи Коши для системы двух нелинейных дифференциальных уравнений (25), (26).

В работах [78, 123, 126, 138, 235, 236] при произвольных материальной функции и параметрах аналитически исследованы свойства положения равновесия, фазового портрета, интегральные кривые, кривых течения, деформирования, релаксации, ползучести и восстановления, порожденные определяющими соотношениями, в зависимости от всех шести безразмерных параметров $a, b, c, \alpha > 0$, $\beta \geq 0$, $w_0 \in [0;1]$, от скорости сдвига v и материальной функции $g(s)$, анализ способности модели описывать поведение не только жидкобразных, но и твердообразных (густеющих, твердеющих, затвердевших) сред, выявлены основные эффекты, которые модель может или не может описывать (границы области применимости и ее индикаторы).

На рис. 9 приведены семейства диаграмм деформирования $s(\gamma, a)$ с постоянными скоростями, порожденные моделями течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред (25), (26) и определяющим соотношением типа Максвелла (17) (черные диаграммы на рис. 9а) при нагружении по программам $\gamma = at$ [138] с разными a . Аналогичные по форме диаграммы деформирования наблюдаются в испытаниях разных материалов (например, диаграммы деформирования политетрафторэтилена и композитов на его основе [43]). Красные и голубые кривые на рис. 9б соответствуют однаковому набору скоростей сдвига ($a = 10, 20, 37; 70, 200, 400; 500, 600, 700$), но отличаются начальной структурированностью материала w_0 , от которой зависят модуль сдвига и вязкость (и время релаксации). Осцилляции на диаграммах деформирования рис. 9б появляются в диапазоне скоростей $a \in [70; 300]$ (диаграммы 4, 5), при которых положение равновесия системы (25), (26) является фокусом, а не узлом [236, 123].

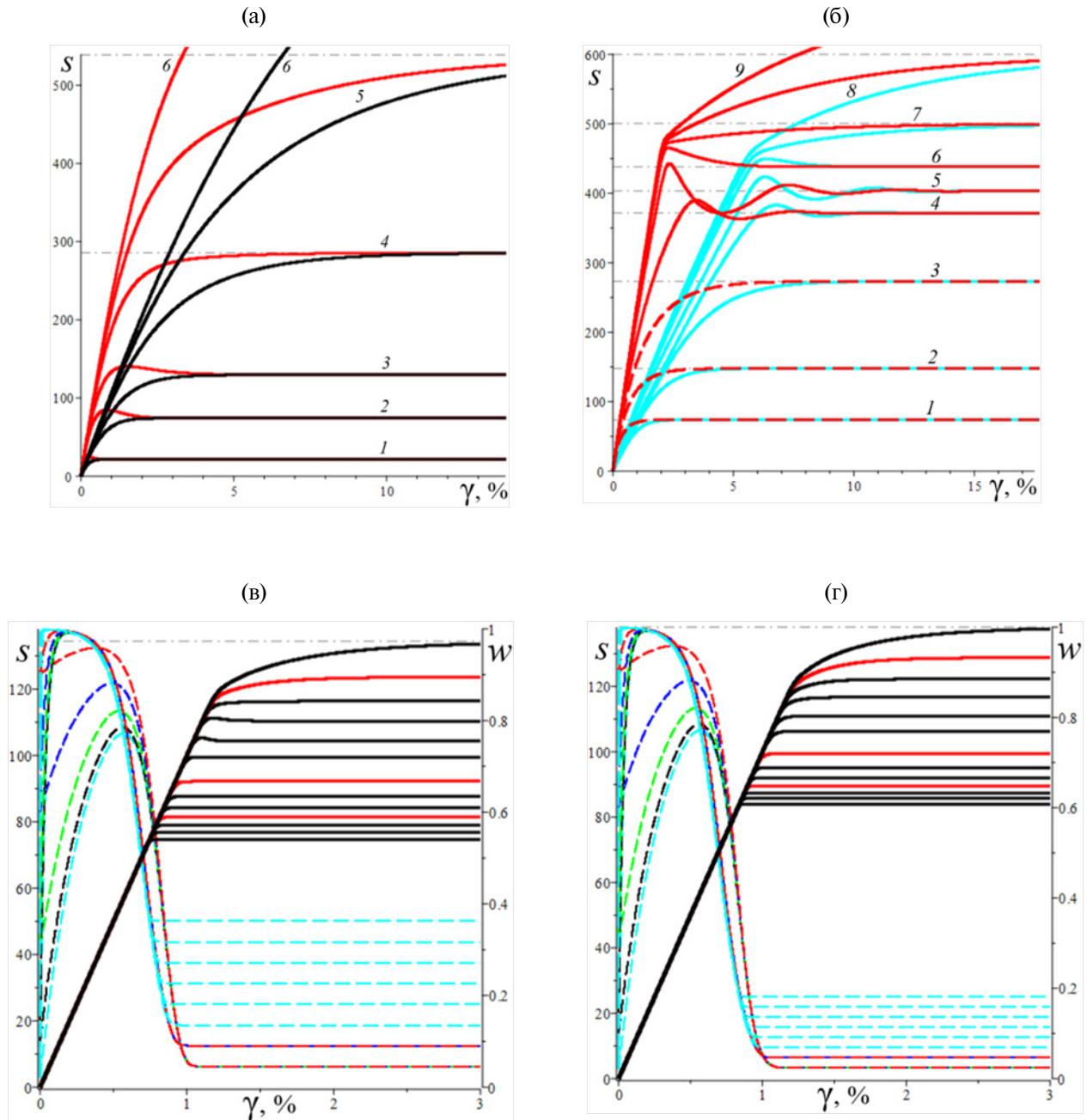


Рис. 9. Диаграммы деформирования $s(\gamma, a)$ с разными скоростями a , порождаемые определяющим соотношением (25), (26), учитывающим эволюцию структуры, с двумя разными материальными функциями [138], и определяющим соотношением типа Максвелла (17) (черные диаграммы на рис. 9а). Штриховые линии на рис. 9в и 9г – графики структурированности при тех же скоростях a (цветами от голубого до красного обозначены кривые для разных $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$).

В окрестности $a = 400$ (для рассматриваемой модели) осцилляции становятся быстро затухающими и вырождаются в “зуб текучести” (диаграмма 6), а при дальнейшем повышении скорости сдвига точка равновесия становится узлом, и диаграмма деформирования приобретает типичные очертания с хорошо выраженным прямолинейным участком при $\gamma \leq 2\%$ (красные диаграммы 7–9 для $w_0 = 0.9$) или $\gamma \leq 6\%$ (голубые диаграммы

7–9 для $w_0 = 0$) и визуальным изломом в точке $\gamma = 2$, $s = 475$ или точке $\gamma = 6$, $s = 460$, соответствующей обрушению структуры.

На рис. 9в, 9г приведено семейство диаграмм деформирования $s(\gamma, a, w_0)$, порожденные определяющими соотношениями (25), (26) с $\alpha = 100$, $\beta = 0$, $b = 0.001$, $c = 0.3$ и материальной функцией $g = e^{s/10}$, при $a = 10^n$,

$n = -6; \dots; 2$, и $a = 10; 25; 50; 100; 125$ для начальной структурированности $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$. Штриховые линии на рис. 9в, 9г – графики структурированности $w(\gamma; a, w_0)$ при тех же скоростях деформирования (цветами от голубого до красного обозначены кривые для разных $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.6; 0.9$). При изменении скорости сдвига (параметра a) на восемь порядков сохраняется билинейное очертание диаграмм деформирования, совсем не зависящее от начальной структурированности w_0 : у всех диаграмм деформирования есть общий начальный прямолинейный участок с угловым коэффициентом $G = G_0 e^{\beta w_0} / \tau_c = G_0 / \tau_c$ при $\gamma \leq 1\%$, не зависящий от скорости сдвига (стадия упругости), а с дальнейшим ростом γ все диаграммы деформирования резко выходят на горизонтальную асимптоту $s = s_*(a)$ (имеют “излом”). Для наглядности диаграммы деформирования при $a = 0.001; 1; 100$ выделены красным цветом. При $a \geq 100$ они приобретают закругленный переходный участок все большего радиуса перед выходом в режим течения при постоянном напряжении $s_*(a)$ (см. две верхние диаграммы при $a = 100$ и $a = 125$). Структурированность $w(\gamma)$ при этом сначала быстро растет почти до максимального значения, равного единице (быстро даже по времени: при всех $a \leq 0.1$ для любого w_0 $w(t) \approx 1$ уже при $t = 10$), затем – после длительного периода стабильности (это дает упругий участок диаграмм деформирования) – падает (при $a = 10$ это происходит уже при $t = 6$ и стадия постоянства $w(t)$ исчезает) и стабилизируется вблизи нуля (горизонтальный участок диаграмм деформирования). Равновесная структурированность $w_*(a)$ убывает и $w_*(a) \rightarrow 0$ при $a \rightarrow \infty$ (на рисунке представлены графики $w(\gamma; a, w_0)$ до $a = 10$).

На рис. 10 приведены отклики определяющих соотношений (25), (26) с $b = 10^{-12}$, $c = 1$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$, $G_0 = 100$, временем релаксации $\tau = \eta_0 / G_0 = 1$ и материальной функции $g = e^{7s}$ на программу нагружения–разгрузки–восстановления (19) с фиксированным $t_1 = 2$, разными максимальными напряжениями $s_i = 3; 4; 5; 6$ и скоростями нагружения $b_i = s_i / t_1$ (кривые 3, 4, 5, 6) для начальных значений структурированности $w_0 = 0; 0.5; 1$ (голубые, синие и красные кривые 3', 4', 5', 6'). На рис. 10а, 10б – графики деформации $\gamma(t; t_1, b_i)$ и структурированности $w(t; t_1, b_i)$, на рис. 10в – кривые нагрузления–разгрузки–восстановления $\sigma(\gamma; t_1, b_i)$. Очевидно, форма кривых, порожденных определяющими соотношениями (25), (26) и (17) (рис. 7), сходны, но с ростом напряжения может произойти обвал структурированности (кривые 5, 6 и 5', 6' на рис. 10б), вызывающий “изломы” на кривых нагрузления определяющих соотношений

(25), (26) (кривые 5, 6 и 5', 6' на рис. 10в похожи на двухзвенные ломаные, привычные в моделях упругопластичности с упрочнением) и усиливающий эффект возрастания деформации на стадии разгрузки. На кривых 3, 4 и 3', 4' (для малых напряжений) на рис. 10а, 10в этих эффектов еще нет, хотя немонотонность $w(t)$ появляется уже при $s_i = 4$ (рис. 10б). На рис. 10г приведены кривые нагружения–разгрузки–восстановления для $s = 3$, но для начальных значений структурированности $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$, показывающие, как с ростом w_0 выпуклость вниз кривой нагрузления меняется на выпуклость вверх, как убывает деформация (для малого напряжения $w(t)$ монотонно возрастает при всех w_0 – см. кривые 3 и 3' на рис. 10б) и как уменьшается площадь “петли” под кривыми нагружения–разгрузки–восстановления, равная удельной диссиpации энергии в точке, и остаточная деформация после полной разгрузки.

На рис. 10д, 10е приведены кривые нагружения–разгрузки–восстановления для более высоких напряжений $s = 5$ и $s = 6$. Их форму сильно изменили два описанных эффекта, но изменение кривых нагружения–разгрузки–восстановления с ростом w_0 те же, что и на рис. 10г.

Кривые ползучести, релаксации и циклического нагружения, порожденные определяющими соотношениями (25), (26), будут приведены ниже и сопоставлены с кривыми испытаний конкретных материалов.

2. ЦЕЛИ И СИСТЕМА ПРОГРАММ КВАЗИСТАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРОВ И ПКМ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ ИХ РЕОНОМНЫХ СВОЙСТВ, ВЫБОРА И ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ

На первом этапе исследования материала необходимо провести испытания при одноосных квазистатических нагружениях (растяжение, сжатие или сдвиг) по разным программам (см. ниже) при фиксированных температурах из намеченного диапазона (с последующим анализом структуры испытанных образцов) для исследования наличия и особенностей проявления следующих важнейших эффектов (это базовая часть необходимого списка).

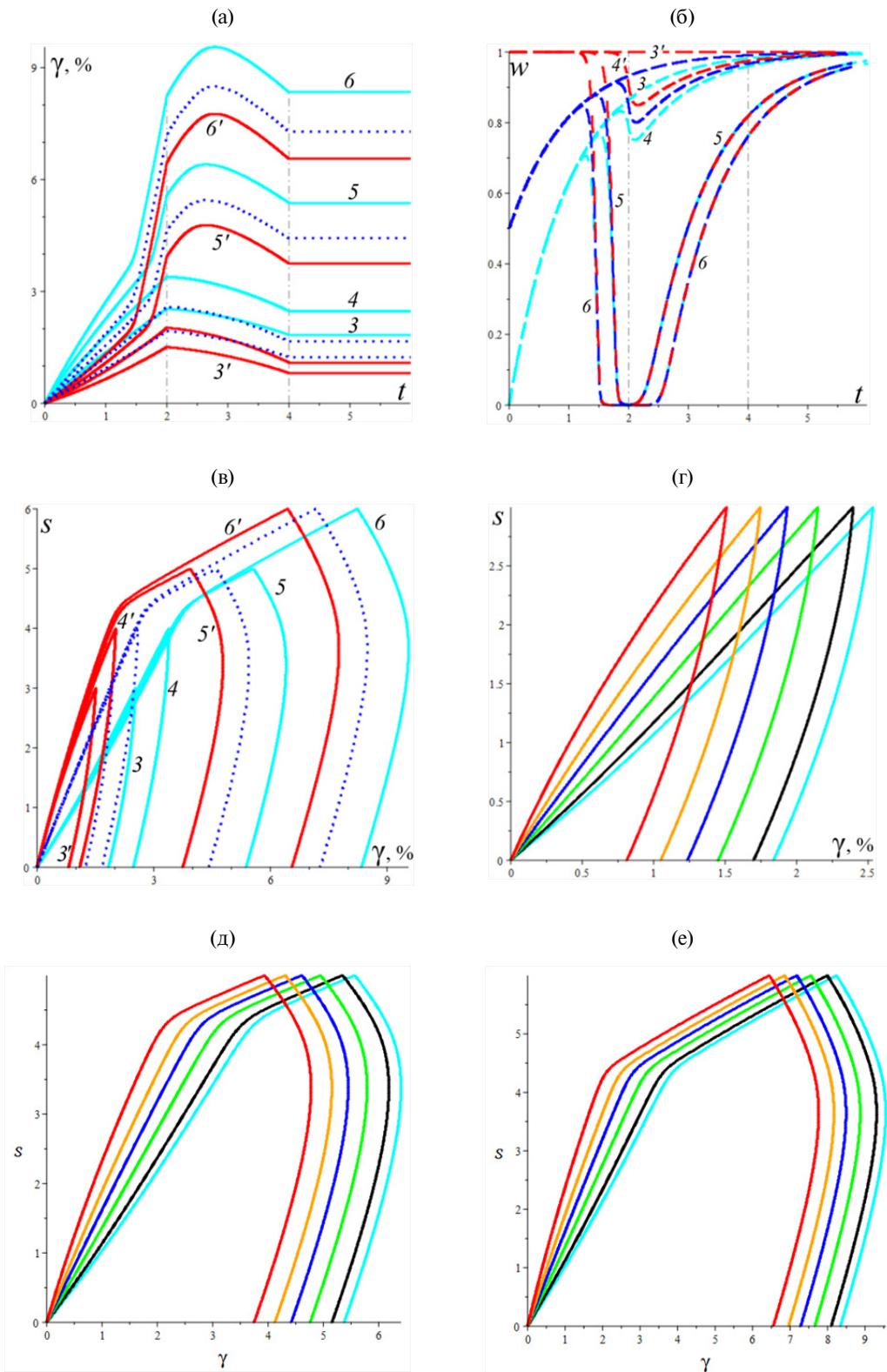


Рис. 10. Отклики определяющих соотношений (25), (26) с временем релаксации $\tau = 1$ на программу нагружения–разгрузки–восстановления (19) с $t_1 = 2$ и разными максимальными напряжениями $s_i = 3; 4; 5; 6$ (кривые 3, 4, 5, 6) для разных начальных значений структурированности w_0 : а–в – графики деформации $\gamma(t; t_1, b_i)$, структурированности $w(t; t_1, b_i)$ и кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma(\gamma; t_1, b_i)$ для $w_0 = 0; 0.5; 1$ (голубые, синие и красные кривые 3', 4', 5', 6'); г–е – кривые нагружения–разгрузки–восстановлени $\sigma(\gamma; t_1, b_i)$ для $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$ при трех максимальных напряжениях $s = 3$, $s = 5$ и $s = 6$

2.1. Скоростная чувствительность и особенности формы диаграмм деформирования с постоянными скоростями до разрушения образца

При нагружении по программам $\varepsilon(t) = at$ строятся семейства откликов $\sigma = \sigma(t, a)$ и диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ при разных скоростях деформирования a (или скоростях движения захвата, как часто бывает на практике), изучается выраженная зависимость семейства диаграмм деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ (рис. 1, 4, 6, 9), мгновенного и касательного модуля, предела текучести (если он есть), напряжения и деформации при разрушении от скорости a при фиксированных величинах температуры; исследование существования равновесной диаграммы (предельной при скорости деформирования, стремящейся к нулю). У большинства структурно-стабильных материалов семейства диаграмм деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ возрастают по a [83, 84, 87, 176] (рис. 1, 4, 6), но у материалов с изменяющейся в процессе деформирования структурой монотонность по a и ε может нарушаться (рис. 9) [78, 138].

Целесообразно начинать исследование материала с испытаний на деформирование или нагружение с постоянными скоростями до разрушения образца, поскольку (минимальные и максимальные) напряжения и деформации при разрушении σ_* и ε_* (как и пределы упругости и текучести) послужат важными ориентирами при планировании испытаний без разрушения образца [42, 43, 214] при выборе параметров более сложных программ нагружений (на нагрузку–разгрузку, ползучесть и восстановление, ступенчатое и циклическое нагружение и т.д. – см. ниже).

На рис. 1, 4, 6 приведены семейства диаграмм деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ разной формы, порожденные линейным определяющим соотношением (1), определяющим соотношением Работнова (5) и определяющим соотношением типа Максвелла (17). На рис. 9 приведены семейства диаграмм деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ разной формы, порожденные моделью течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред (25), (26), учитывающей взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования, и определяющего соотношения типа Максвелла (17) (черные диаграммы на рис. 9а) при нагружении по программам $\gamma = at$ с разными a [138]. Аналогичные по форме диаграммы деформирования наблюдаются в испытаниях разных материалов (например, диаграммы деформирования полиэтилена или политетрафторэтилена и композитов на его основе [43]).

По семейству откликов $\sigma = \sigma(t, a)$ (по его зависимости от a) можно оценить диапазон линейности поведения материала (применимости линейного определяющего соотношения вязкоупругости (1)), т.е. диапазон скоростей, в котором

отклик $\sigma = \sigma(t, a)$ пропорционален скорости a ($\sigma(t, a) / a$ не зависит от a). Подчеркнем, что это лишь необходимое условие линейности [135, 176], и лучше использовать его нарушение как достаточное условие неприменимости линейной теории: если зависимость отношения $\sigma(t, a) / a$ от a становится заметной (превышает заданный допуск в рабочем диапазоне времен), то использовать линейное определяющее соотношение (1) нельзя. Отметим, что важно использовать именно отклик $\sigma = \sigma(t, a)$ как функцию времени, а не деформации, ибо определяющее соотношение (1) порождает диаграммы деформирования вида $\sigma(\varepsilon, a) = P(\varepsilon / a)\varepsilon$, где $P(t)$ – осреднение функции релаксации [84, 176], и эта функция не линейна по a ($\sigma(\varepsilon, a) / a$ зависит от a). Нельзя использовать линейное определяющее соотношение (1) и в том случае, когда экспериментальные диаграммы деформирования имеют точки перегиба и участки выпуклости вниз (рис. 4 и 6б), поскольку определяющее соотношение (1) при любом a порождает возрастающие выпуклые вверх диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon)$ [84, 176] (рис. 1).

На рис. 11 приведены результаты испытаний на растяжение образцов-лопаток политетрафторэтилена со скоростями траверсы $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин (соответствующие средние по времени и рабочей части образца скорости деформации: $a = 0.143; 1.43; 14.3; 143 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) [43]. На рис. 11а представлены начальные участки графиков номинального напряжения от времени $\sigma(t, a)$ (до 170с), а на рис. 11б – диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$, полученные исключением параметра $t = \varepsilon / a$ в зависимостях $\sigma(t, a)$ с рис. 11а. Очевидно, нет линейной зависимости $\sigma(t, a)$ от a (по крайней мере для $t > 3$ с), и потому нельзя использовать линейное определяющее соотношение (1). На всех диаграммах деформирования есть длинная площадка текучести и стадия упрочнения после нее.

Высокая скоростная чувствительность ПТФЭ (рис. 11б) тормозит и останавливает локализацию деформации, останавливает развитие шейки и обеспечивает выраженную площадку текучести, довольно длительный участок упрочнения за ней и, в итоге, большой ресурс пластичности (большую деформацию при разрушении). Структурные корни этих свойств (и накопления необратимой деформации при ползучести и циклическом нагружении с малыми нагрузками – см. ниже) – ламellarное строение кристаллитов ПТФЭ и низкая прочность кристаллитов на сдвиг (и растяжение), из-за которой кристаллиты не могут препятствовать развитию деформации, т.е. скольжению и перестройкам фибрилл. С увеличением скорости растяжения графики $\sigma(t, a)$ и диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ смещаются вверх (напряжения растут), значительно уменьшаясь

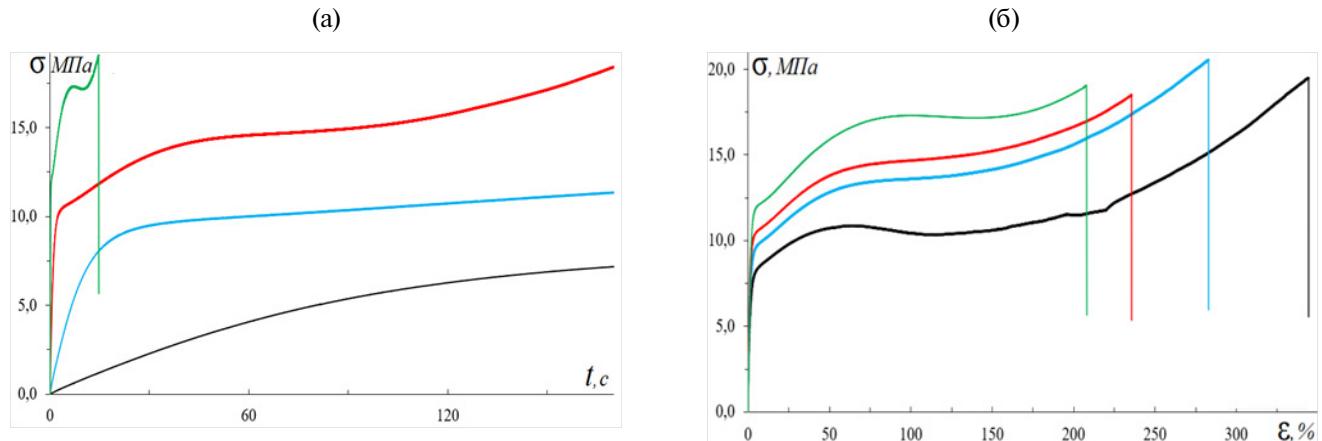


Рис. 11. Начальные участки графиков $\sigma(t, a)$ (а) и диаграммы деформирования $\sigma(\epsilon, a)$ (б) образцов ПТФЭ для скоростей траверсы $V = 0.6; 6; 60; 600$ мм/мин (черная, синяя, красная и зеленые кривые), т.е. для средних по времени и рабочей части образца скоростей деформации $a = 0.14; 1.4; 14; 143 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

абсолютное удлинение при разрыве и время при разрыве. Деформации и напряжения в момент разрыва ϵ_* и σ_* и пределы текучести видны на рис. 11б: $\sigma_*(a)$ практически не зависит от a и лежит в диапазоне 18–20 МПа, предел текучести сильно зависит и монотонно возрастает по a (на 70%), а $\epsilon_*(a)$ убывает по a (почти в 2 раза). Время до разрыва при $V = 0.6$ мм/мин (черная кривая) составило 27600 с, при $V = 6$ мм/мин (голубая кривая) – 2108 с, при $V = 60$ мм/мин (красная кривая) – 172 с, а при $V = 600$ мм/мин (зеленая кривая) – 14.7 с. Более подробные данные испытаний см. в работе [43].

2.2. Свойства кривых нагружения с постоянными скоростями

Аналогично при нагружении $\sigma(t) = bt$ с постоянной скоростью $b > 0$ строятся и изучаются семейства откликов $\epsilon(t, b)$ и диаграммы деформирования $\epsilon(\sigma, b)$ (или $\sigma = \sigma(\epsilon, b)$) при разных скоростях нагружения [237, 82, 83, 138]. На рис. 4а, 6, 7 и 9б приведены кривые нагружения $\sigma = \sigma(\epsilon, b)$, порождаемые нелинейными определяющими соотношениями Работнова (5) и определяющим соотношением типа Максвелла (17) и его обобщением определяющим соотношением (20) с разными парами материальных функций при различных скоростях нагружения [83, 138]. Они дают представление о разнообразии форм кривых нагружения, порождаемых этими определяющими соотношениями, все эти формы и эффекты, обсуждавшиеся выше, наблюдаются в испытаниях разных материалов. Линейное определяющее соотношение (1) при любом b порождает возрастающие выпуклые вверх диаграммы деформирования $\sigma = \sigma(\epsilon, b)$ [83, 237], качественно близкие по форме к диаграммам деформирования на рис. 1. Нельзя использовать линейное определяющее

соотношение и в том случае, когда экспериментальные кривые нагружения имеют точки перегиба (рис. 4) и участки выпуклости вниз (рис. 4 и 6б). Все нелинейные определяющие соотношения, рассмотренные выше, способны описывать самые разные формы кривых нагружения, и для проверки их применимости нужны более тонкие количественные индикаторы [42, 82, 83, 87, 92, 130, 195, 212–215].

2.3. Зависимость диаграмм деформирования от температуры

Построение диаграмм деформирования при заданных скоростях деформирования, но при разных температурах из рабочего диапазона, определение минимальной температуры, при которой на диаграмме появляется выраженная площадка текучести (горизонтальный участок), исследование зависимости мгновенного модуля, пределов пропорциональности и текучести, напряжения и деформации при разрушении и показателя скоростной чувствительности материала от температуры и т.п. приведены в работах [1, 7–12, 15–21, 23–28, 30–36, 79–81, 124, 125].

В квазистатических испытаниях большинства стабильных материалов (в которых не происходят химические, фазовые и структурные превращения) с повышением температуры наблюдается смещение вниз кривых релаксации и смещение вверх кривых ползучести, увеличение скоростей ползучести и релаксации, смещение вниз всех диаграмм деформирования $\sigma = \sigma(\epsilon, a)$ и $\sigma = \sigma(\epsilon, b)$ с постоянными скоростями деформирования или нагружения, уменьшение мгновенного модуля и предела текучести (если есть площадка текучести на диаграммах деформирования). В статье [125] этот вопрос проанализирован для

определенного соотношения (17) с произвольными материальными функциями и зависимостями модуля упругости и вязкости $E = E(T)$ и $\eta = \eta(T)$ от температуры и доказан критерий: чтобы теоретические кривые деформирования, релаксации и ползучести определяющего соотношения (17) вели себя при изменении температуры так же, как и кривые изотермических испытаний большинства стабильных вязкоупругопластичных материалов, необходимо и достаточно, чтобы E и η , а также время релаксации $\tau_r = \eta / E$, были убывающими функциями T (или гомологической температуры, или отношения к температуре стеклования для полимеров). Для обеспечения убывания $E(T)$, $\eta(T)$ и $\tau_r(T)$ можно, например, задать их в виде $\eta = \eta_0 \exp(\alpha / T)$, $E = E_0 \exp(\beta / T)$, $\alpha > \beta > 0$.

2.4. Особенности кривых нагружения–разгрузки–восстановления материала

Эти кривые (кривые нагружения–разгрузки–восстановления) строятся по результатам испытаний по трехстадийным программам нагружения (19) (рис. 12а).

Исследуются криволинейность или прямолинейность ветви разгрузки на кривых нагружения–разгрузки–восстановления, зависимость максимальной и остаточной деформации от температуры и скорости нагружения и разгрузки, скорость и полнота восстановления после снятия нагрузки [42, 43, 87, 128] (рис. 7 и 10). Нагружения проводятся с разными скоростями b_i до величин напряжения $\hat{\sigma}_i = b_i t_1$ (например, $\hat{\sigma} = i\sigma_* / 10$, где σ_* – минимальное напряжение при разрушении, найденное в серии 1). На рис. 12а третья стадия программы (19) с $\sigma(t) = 0$ обрезана: она намного длительнее. По результатам испытаний (19) строятся отклики – зависимость деформации от времени $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ при разных $\hat{\sigma}_i = b_i t_1$ (рис. 7в, 7г, 10а, 13а, 14б), по которым строятся (после

исключения параметра времени) кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = \sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ при разных скоростях b_i (рис. 7б, 7г, 10в, 10г, 13б, 14в). Необходимо построить и кривые нагружения–разгрузки при разных значениях длительности нагружения t_1 [42, 43, 87], ибо у каждого определяющего соотношения есть индикаторы (не)применимости, по кривым нагружения–разгрузки–восстановления с разными t_1 .

На рис. 13 приведены экспериментальные отклики $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ на нагружение (19) (рис. 13а) и кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = \sigma(\varepsilon; t_1, b_i)$ (рис. 13б) образца композита на основе ПТФЭ, наполненного 5% мелкодисперсного серпентина [43, 238], при $t_1 = 300$ с, $\hat{\sigma} = i\sigma_* / 10$, $i = 1, \dots, 5$, $\sigma_* = 16$ МПа, т.е. $\hat{\sigma} = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0$ МПа (на рис. 13а показана только четверть стадии восстановления). Отклики ПТФЭ на треугольный импульс нагрузки (19) с деформацией, продолжающей расти и в начале разгрузки, и с большими остаточными деформациями качественно весьма сходны с наблюдаемыми в испытаниях асфальтобетонов, твердых топлив и других материалов [43, 90, 118, 231, 232]. В испытаниях комплексных полизифирных нитей [42] он не проявлялся. Этот эффект не связан с нелинейностью поведения материала: его описывает даже линейное определяющее соотношение (1), даже простейшая линейная модель Максвелла (см. рис. 7в, 7г). Кривые нагружения–разгрузки–восстановления, порождаемые нелинейным соотношением типа Максвелла (17) (рис. 7а, 7б) и нелинейным определяющим соотношением (25), (26) для тиксотропных сред, учитывающим эволюцию структуры (рис. 10в), качественно схожи по форме с кривыми нагружения–разгрузки–восстановления ПТФЭ [43] и композитов на его основе на рис. 13, поэтому (после проверки системы индикаторов по кривым нагружения–разгрузки–восстановления и по кривым ползучести) эти определяющие

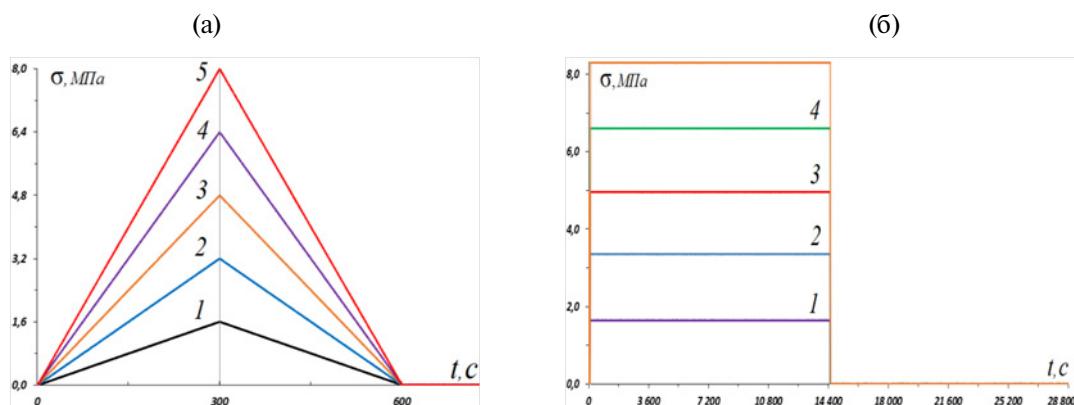


Рис. 12. Программы нагружения (19) и (14) (в испытаниях на нагружку–разгрузку–восстановление и на ползучесть и восстановление) с разными параметрами нагружения.

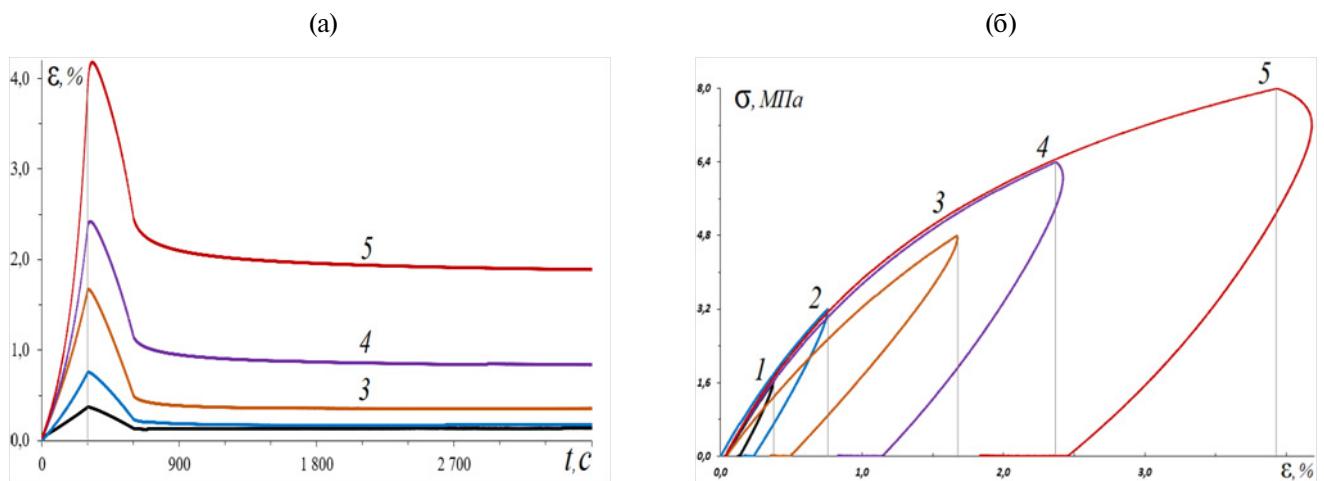


Рис. 13. Кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ и $\sigma(\varepsilon; t_1, b)$ образцов композита на основе ПТФЭ на программы нагружения (19) с $t_1 = 300$ с, $\hat{\sigma}_i = i \bar{\sigma}_* / 10$, $i = 1, \dots, 5$ (рис. 12а) [43].

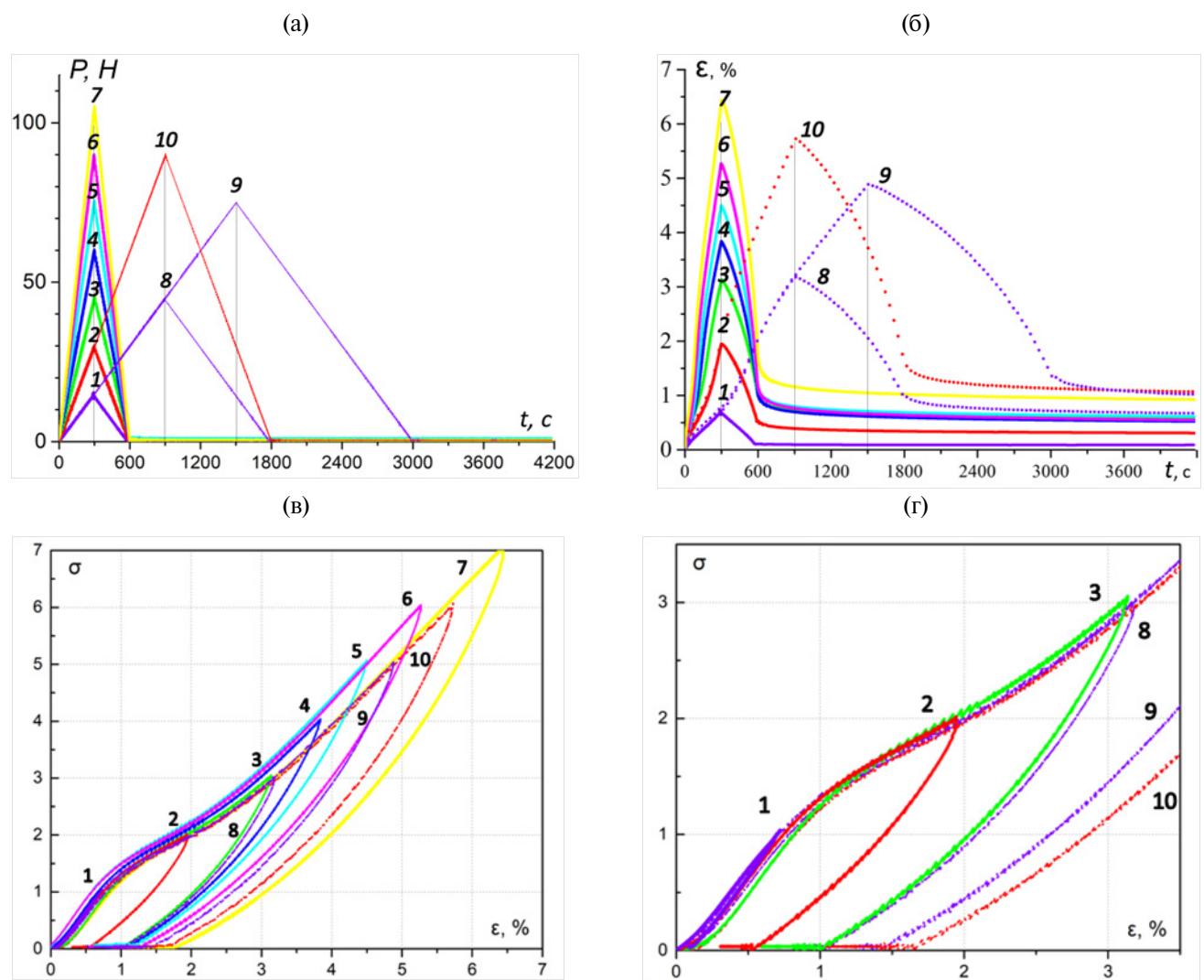


Рис. 14. Кривые нагружения–разгрузки–восстановления образцов полиэфирной нити вида (19) при разных скоростях нагружения и разгрузки [42]: а – программы нагружения, б – графики деформации $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ образцов от времени, в – кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = \sigma(\varepsilon; t_1, b)$, построенные по данным испытаний; г – увеличенные кривые нагружения–разгрузки–восстановления 1–3, 8–10 при малом напряжении.

соотношения можно применить к описанию поведения ПТФЭ [42, 87].

На рис. 14 приведены девять программ нагружения (19) (рис. 14а) и кривые нагружения–разгрузки–восстановления образцов комплексной полиэфирной нити $110 \times 2Z50$ с линейной плотностью $\theta = 220$ текс, содержащей 300 элементарных филаментов диаметром 26 мкм [42]. Растворение образца производилось до заданного максимального напряжения $\hat{\sigma}_i = i\bar{\sigma}_*/10$, $i = 1, \dots, 7$, в 10–70% от предела прочности $\sigma_* = 960 \pm 40$ МПа (кривые 1–7 на рис. 14б) при фиксированном времени нагружения $t_1 = \tilde{t}$, $\tilde{t} = 300$ с (со скоростями $b = b_i = 0.1i\bar{\sigma}_*/\tilde{t}$, т.е. $b_1 = 0.32$ МПа/с и $b_i = ib_1$), а также при $t_1 = 3\tilde{t}$ со скоростями b_1, b_2 (кривые 8, 9) и при $t_* = 5\tilde{t}$, $b = b_1$ (кривая 10). После полной разгрузки (до 2 Н) удлинение образца измерялось в течение $t_r = 12\tilde{t}$ (1 ч) для анализа процесса восстановления (кривые 8–10 обрезаны при $t = 4200$ с).

На рис. 14б приведены графики измеренной деформации $\varepsilon(t; t_1, b_i)$ образцов от времени, на рис. 14в – кривые нагружения–разгрузки–восстановления $\sigma = \sigma(\varepsilon, b, t_1)$, на рис. 14г – увеличенные кривые нагружения–разгрузки–восстановления 1–3, 8–10 при малом напряжении для оценки предела упругости по ширине петли гистерезиса и остаточной деформации [42]. Эти и другие проведенные испытания полиэфирной нити показывают, что при $\sigma > 0.1\bar{\sigma}_*$ нити проявляют свойства, характерные для вязкоупругопластичных материалов: зависимость диаграммы нагружения от скорости нагружения (скоростную чувствительность), несовпадение кривой разгрузки с кривой нагружения (наличие петли гистерезиса и существенной диссипации), ползучесть, восстановление, наличие остаточной деформации, зависящей от предыстории нагружения. При этом зависимость откликов материала $\varepsilon(t; b, t_1)$ (рис. 14б) от скорости нагружения нелинейна (как и кривых ползучести от уровня нагрузки) [42]. В связи с этим для моделирования поведения нитей недостаточно линейного определяющего соотношения вязкоупругости (1) и необходимо использовать физически нелинейные определяющие соотношения.

2.5. Ползучесть при постоянной нагрузке

Быстрое нагружение на начальной стадии до заданного уровня напряжения, можно считать мгновенным при математической обработке для ее упрощения (рис. 12б, первая стадия): $\sigma(t) = \bar{\sigma}h(t)$, $t > 0$, где $h(t)$ – функция Хевисайда. Измеряется развитие деформации во времени и строится семейство кривых ползучести $\varepsilon(t; \bar{\sigma})$ при разных уровнях напряжения $\bar{\sigma}$ (рис. 3, первая стадия на рис. 8а и рис. 16), изучается зависимость средней

и минимальной скорости ползучести от уровня напряжения $\bar{\sigma}$ и от температуры, склонность материала к ограниченной ползучести (наличие горизонтальных асимптот у кривых ползучести) или к установившейся ползучести (с постоянной скоростью) и течению при достаточно высоких температурах, ищется нижняя граница температур, при которых ползучесть не замедляется с течением времени вплоть до разрушения [16, 25, 26, 43–51, 54–57, 78, 104–108, 114, 125, 135, 136, 165, 209–214, 218, 219, 225, 226, 233].

Ограниченнная ползучесть моделируется, например, линейным определяющим соотношением (1) или нелинейным определяющим соотношением Работнова (5) с ограниченной функцией ползучести [51, 94, 105, 129, 134, 137, 189, 190], а второй – этими же определяющим соотношением с функцией ползучести, имеющей наклонную асимптоту, или нелинейным определяющим соотношением вязкоупругопластичности (17) [56, 117, 130, 212–215] и его обобщениями (20) и (25), (26) [50, 126, 233, 234, 243]. По зависимости экспериментальных кривых ползучести от напряжения $\bar{\sigma}$ определяется диапазон линейности поведения материала (диапазон напряжений, в котором податливость $\varepsilon(t; \bar{\sigma}) / \bar{\sigma}$ не зависит от уровня напряжения), точнее, диапазон (не)применимости линейного определяющего соотношения (1). Подчеркнем, что это лишь необходимое условие линейности, и лучше использовать его нарушение как достаточное условие нелинейности: если зависимость податливости $\varepsilon(t; \bar{\sigma}) / \bar{\sigma}$ от $\bar{\sigma}$ становится заметной (превышает допуск), то использовать линейное определяющее соотношение (1) нельзя.

На рис. 3 приведены кривые ползучести, порожденные линейным определяющим соотношением (1) и определяющим соотношением Работнова (5) и с разными материальными функциями, на рис. 8а – нелинейными определяющими соотношениями (17) и (20).

На рис. 15 приведены кривые ползучести и графики структурированности $w(t)$, порожденные двумя определяющими соотношениями (25), (26) с разными материальными функциями и одинаковыми параметрами при уровнях напряжений $\bar{\sigma} = 5; 6; 7; 8; 9; 10$ и при трех начальных структурированностях $w_0 = 0; 0.5; 1$ (голубые, черные штриховые и красные кривые) [126]. На рис. 15а, 15б – для модели с экспоненциальной материальной функцией $g = e^{hs}$, $h = 1$, на рис. 15в, 15г – для модели с линейной материальной функцией $g = 1 + hs$, $h = 100$.

Голубые кривые на рис. 15а, 15в, соответствующие $w_0 = 0$, сильно отличаются от прямошлинейных, приобретают привычный для твердых тел вид ограниченных кривых ползучести

с горизонтальной асимптотой (математически это не так, асимптота наклонная, но угол наклона мал и начальном участке не заметен), т.е. определяющее соотношение способно описывать не только установившуюся и ускоряющуюся ползучесть. Это связано с тем, что низкая начальная структурированность быстро нарастает при умеренных напряжениях, и материал густеет и твердеет (голубые графики на рис. 15б, 15г). Однако, чем выше напряжение, тем ниже асимптота $w(t)$ (рис. 15б), тем меньше степень “тврдения”, и голубые кривые при $\bar{s} = 9; 10$ на рис. 15а уже снова

приобретают форму, близкую к кривым установившейся ползучести. Если же начальная структурированность велика, то $w(t)$ убывает под действием напряжения и тем быстрее, чем выше \bar{s} [126] (см. красные кривые для $w_0 = 1$ на рис. 15б, 15г), и кривые ползучести (при достаточно большом \bar{s}) приобретают ускоренный рост (рис. 15а), хотя при малых напряжениях деформации почти не росли (заметная ползучесть отсутствовала).

Если исследуется длительная прочность при ползучести [54–58, 189], то надо проводить

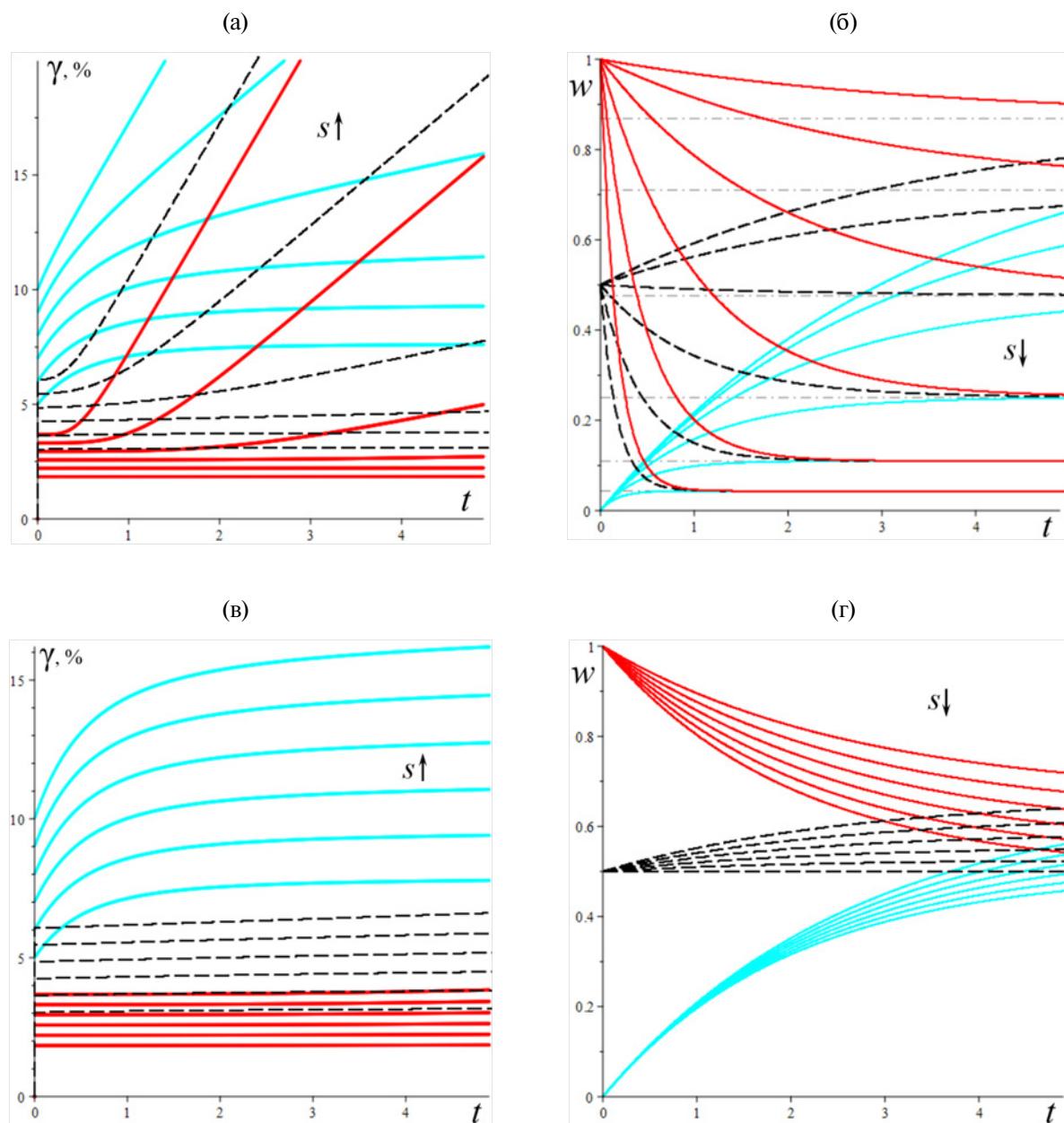


Рис. 15. Кривые ползучести и структурированность $w(t)$ для напряжений $\bar{s} = 5; 6; 7; 8; 9; 10$ и трех начальных состояний $w_0 = 0; 0.5; 1$ (голубые, черные штриховые и красные кривые), порожденные двумя моделями (25), (26) с одинаковыми параметрами, но разными материальными функциями: а, б – для модели с материальной функцией $g = e^{hs}$, $h = 1$; в, г – для модели с $g = 1 + hs$, $h = 100$.

испытание до разрушения, чтобы определить зависимость времени разрушения при ползучести от напряжения, т.е. построить кривую длительной прочности при данной температуре или несколько кривых при разных температурах, чтобы исследовать зависимость длительной прочности от температуры. По данным испытаний образцов на ползучесть при фиксированном уровне напряжения и при разных постоянных температурах можно построить семейство кривых ползучести и для каждого напряжения и построить (спрогнозировать) единую кривую ползучести на существенно большем интервале времени, чем время испытаний (на основе температурно-временной аналогии, если она справедлива для исследуемого материала).

2.6. Восстановление при полной разгрузке после ползучести

Восстановление изучается в испытаниях из двух длительных стадий (рис. 12б): стадии ползучести при достаточно низких нагрузках $\bar{\sigma}$, как правило, не превышающих 0.5–0.7 предела прочности σ_* , и не слишком большом времени их приложения T (чтобы исключить разрушение) и стадии восстановления после полной разгрузки (оно может продолжаться долго, и потому надежно оценить необратимую часть деформации можно только в длительных испытаниях). Если нагрузка и разгрузка проводятся быстро, можно считать их мгновенными и считать, что программа нагружения состоит из двух стадий (а не четырех) и описывается формулой (14) (прямоугольный импульс нагрузки длительности T). По результатам испытания строится семейство кривых ползучести и восстановления $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ при разных уровнях напряжения $\bar{\sigma}$ (рис. 4а, 8а и 16) и, возможно, разных длительностях стадий ползучести и восстановления. Изучается скорость и глубина восстановления, стабилизация и величина остаточной деформации (к концу испытания) в зависимости от уровня нагрузки и длительности нагружения (и температуры) [16, 25, 26, 44–47, 54, 56, 94, 126, 129–137, 212–214, 233].

На рис. 16а, 16б приведены кривые ползучести и восстановления полиэфирной нити [42] (а) и полиамида-6 [50] при растяжении для разных уровней нагрузки. На рис. 8а представлены кривые ползучести и восстановления $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$, порожденные тремя определяющими соотношениями: 1) линейным соотношением вязкоупругости с функцией ползучести вида (3); 2) нелинейным соотношением типа Максвелла (17); 3) нелинейным соотношением (20), полученным их скрещиванием [50]. Хорошо видны качественные сходства и отличия кривые ползучести и восстановления на рис. 8а и 16а, 16б.

На рис. 16в приведены кривые ползучести и восстановления $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ при растяжении образцов-лопаток ПТФЭ силами $P \leq 0.5P_*$ (до 50% от разрушающей силы и напряжения $\sigma_* = 18$ МПа, найденных в испытаниях с постоянной скоростью деформирования – рис. 11), т.е. силами $P = 50; 100; 150; 175; 200; 225; 250$ Н. Длительности стадий ползучести и восстановления – по 4 ч [43]. Во всех испытаниях, даже при самых малых нагрузках в $\bar{\sigma} = 0.1\sigma_*$, наблюдалась ползучесть при постоянной нагрузке и накопление необратимых деформаций: быстрый рост деформаций без заметного замедления и выхода на асимптоту, не полное восстановление с выходом на ненулевую асимптоту. Как и следовало ожидать, семейство кривых ползучести и восстановления $\varepsilon(t; \bar{\sigma}, T)$ монотонно возрастает по параметру $\bar{\sigma}$, причем особенно быстрый рост деформации (интенсификация ползучести) начинается с нагрузки $P > 0.45P_* = 225$ Н (красная кривая); в частности, возрастают средняя скорость ползучести и остаточная (пластическая) деформация после снятия нагрузки и выдержки в течение 4 ч. При уровнях нагрузки $P \leq 0.5P_*$, т.е. $P \leq 250$ Н и $\sigma \leq 9$ МПа деформация не превосходят 9% и кривые ползучести и восстановления имеют обычную форму, типичную для большинства вязкоупругопластичных материалов. При $P > 0.5P_*$ деформации резко возрастают и формы кривые ползучести меняются [43]. По рис. 16в хорошо видно, что уже при $P = 0.3P_* = 150$ Н наблюдается заметное отклонение от подобия кривых ползучести (их пропорциональности напряжению и одной и той же функции времени); это означает, что ПТФЭ можно считать линейно вязкоупругим лишь при нагрузках, не превышающих $\bar{\sigma} = 0.2\sigma_*$ (или менее), и можно попытаться описывать зависимость деформации $\varepsilon(t)$ от истории нагружения $\sigma(t)$ линейным определяющим соотношением (1), а проявлениями физической нелинейности можно пренебречь [43]. При больших напряжениях (усилиях) нельзя пренебречь эффектами физической нелинейности при моделировании и надо выбирать физически (и геометрически) нелинейное определяющее соотношение.

На рис. 16г приведены экспериментальные кривые ползучести и восстановления при растяжении образцов композитов на основе ПТФЭ с 5% мелкодисперсного серпентина [43], модифицированных дозой облучения 80 кГр в расплаве по технологии [239–242], измеренные в испытаниях по программам рис. 12б: длительности стадий ползучести и восстановления – по 4 ч, $\bar{\sigma} = i\sigma_* / 10$, $i = 1, \dots, 5$, $\sigma_* = 16$ МПа, т.е. $\bar{\sigma} = 1.6; 3.2; 4.8; 6.4; 8.0$ МПа.

2.7. Релаксация напряжений при постоянной деформации

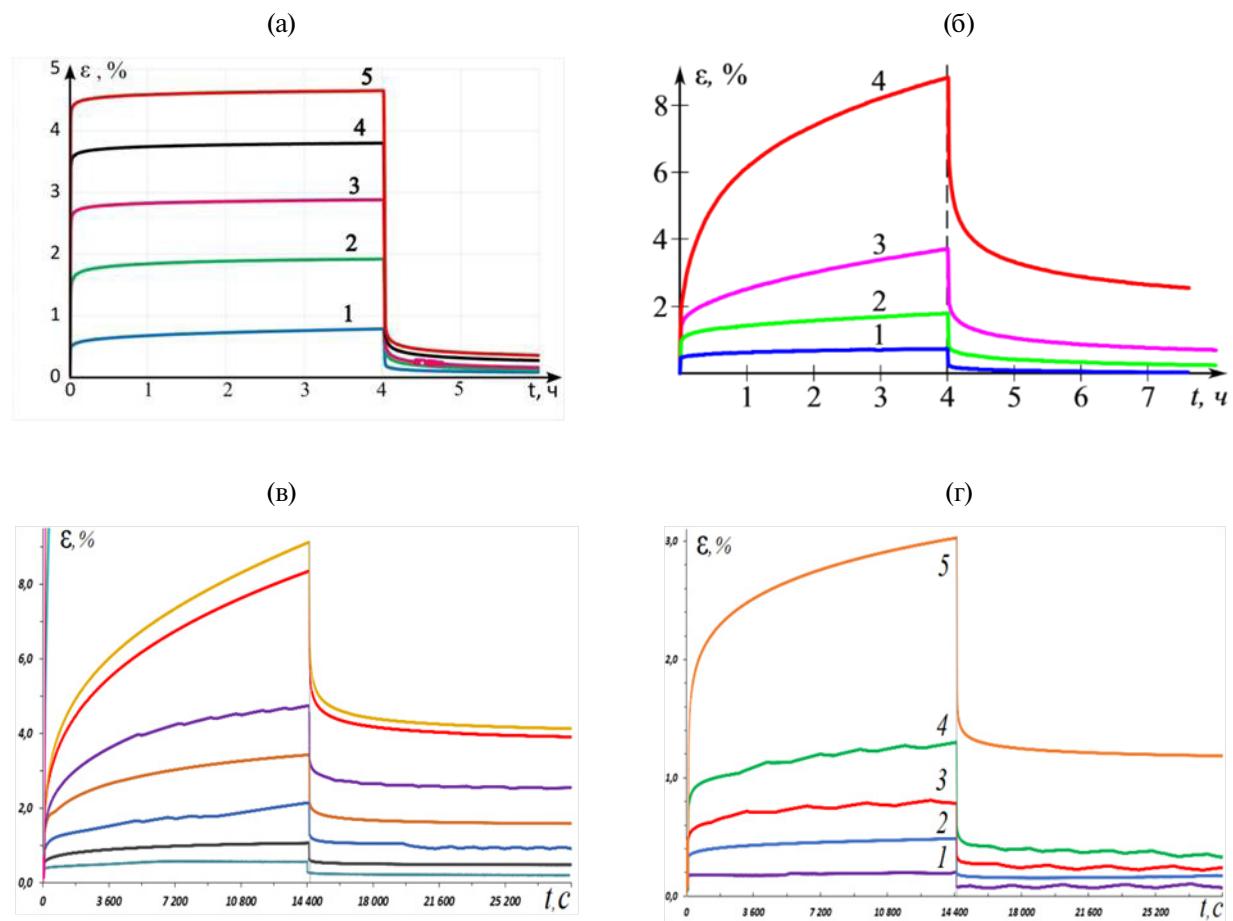


Рис. 16. Экспериментальные кривые ползучести и восстановления при растяжении по программе (14) для разных уровней нагрузки [50,43]: а – полиэфирной нити; б – полиамида-6; в – ПТФЭ при растягивающих усилиях $P \leq 0.5P_*$; г – композита на основе ПТФЭ с 5% серпентина, модифицированных дозой облучения 80 кГр в расплаве по технологии [239–242].

Деформирование с высокой скоростью на начальной стадии до заданного уровня деформации можно считать мгновенным при математической обработке для ее упрощения: $\varepsilon(t) = \bar{\varepsilon} h(t)$, $\bar{\varepsilon} > 0$. Отклики материала или определяющего соотношения на такие процессы – семейство кривых релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon})$. Например, на рис. 2 приведены кривые релаксации, порожденные определяющим соотношением Работнова (5). Изучаются зависимости кривых релаксации от времени (выпуклость вниз, горизонтальная асимптота, спектр времен релаксации и т.п.) и от заданного уровня деформации $\bar{\varepsilon}$, определяется диапазон (не)применимости линейной вязкоупругости по независимости экспериментального модуля релаксации $\rho = \sigma(t; \bar{\varepsilon}) / \bar{\varepsilon}$ от $\bar{\varepsilon}$ (в линейной вязкоупругости $\rho(t; \bar{\varepsilon})$ не зависит от $\bar{\varepsilon}$ и совпадает с функцией релаксации) [71, 72, 78, 94, 119]. Подчеркнем, что независимость $\rho(t; \bar{\varepsilon})$ от $\bar{\varepsilon}$ – лишь необходимое условие линейности, и лучше использовать его нарушение как достаточное условие нелинейности. Следует заметить также, что *подобие кривых*

релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon})$ (*t.e. свойство* $\sigma(t; C\bar{\varepsilon}) = C\sigma(t; \bar{\varepsilon})$) *совсем не гарантирует линейность поведения материала*: например, физически нелинейное соотношение Работнова порождает подобные кривые релаксации $\sigma(t, \bar{\varepsilon}) = \phi(\bar{\varepsilon})R(t)$ при мгновенном нагружении и способно моделировать любой тип зависимости модуля релаксации $\rho(t; \bar{\varepsilon})$ от уровня деформации (убывание, возрастание, немонотонность) при надлежащем выборе материальной функции (рис. 2б) [72]. Другие примеры соблюдения подобия кривых релаксации, порожденных нелинейным определяющим соотношением, дают нелинейное соотношение, предложенное в статье [48] и определяющие соотношения течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред (25), (26) (см. работу [78] и комментарии к рис. 17).

По испытаниям при разных температурах исследуется зависимость семейства кривых релаксации (скорости и полноты релаксации) от температуры [125].

При любых материальных функциях семейство кривых релаксации соотношения Работнова $\sigma(t, \bar{\varepsilon}) = \phi(\bar{\varepsilon})R(t)$ (и линейного соотношения (1)) возрастают по параметру $\bar{\varepsilon}$ (кривые сдвигаются вверх с ростом деформации), а каждая кривая убывает по времени (это необходимые индикаторы их применимости). Для модели течения тиксотропных вязкоупругопластичных сред (25), (26) второе свойство сохраняется, а первое нарушается из-за изменения структурированности в процессе релаксации.

На рис. 17а приведены кривые релаксации $s(t; s_0, w_0)$ и графики структурированности $w(t; s_0, w_0)$ (штриховые линии), порожденные соотношениями (25), (26) с $\alpha = 2$, $\beta = 1$, $b = 10^{-12}$, $c = 0.3$ и материальной функцией $g = e^{hs}$, $h = 0.07$, для фиксированной начальной структурированности $w_0 = 0.1$ и пяти значений начального напряжения $s_0 = 100; 200; 300; 400; 500$. В этом случае рост s_0 приводит к тому, что вся кривая релаксации сдвигается вверх. При этом все графики $w(t; s_0, 0.1)$, совпадают, кроме $s_0 = 500$.

На рис. 17б приведены кривые релаксации $s(t; s_0, w_0)$ и графики $w(t; s_0, w_0)$, порождаемые той же моделью, для $w_0 = 0.8$ и пяти значений $s_0 = 100; 200; 300; 400; 500$. Видно, что рост s_0 не всегда приводит к тому, что вся кривая релаксации сдвигается вверх: кривая с $s_0 = 500$ (красная) быстро скатывается ниже остальных. Аномалия связана с тем, что при больших s_0 структурированность убывает гораздо быстрее, и потому

резко увеличивается скорость релаксации и кривая релаксации ныряет под кривую для меньших s_0 . Эффект еще сохраняется при $w_0 = 0.3$. При $w_0 = 0.1$ уже наблюдается монотонность семейства кривых релаксации по s_0 (рис. 17а). Модель (25), (26) способна описывать как возрастание $s(t; s_0, w_0)$ по параметру s_0 , так и эффект немонотонности. Голубым пунктиром на рис. 17 отмечены кривые релаксации для $s(t; 100; 0.1)$ и $s(t; 100; 0.8)$, умноженные на 3 или на 5 (кривые 3' и 5'), для сравнения с кривыми для $s_0 = 300$ и $s_0 = 500$ и оценки отклонения кривых релаксации от подобия, характерного для линейной вязкоупругости (когда все кривые релаксации пропорциональны функции релаксации). Несмотря на большое изменение структурированности в процессе релаксации, кривая 3' полностью сливаются с кривой 3 $s(t; 300; w_0)$ и для $w_0 = 0.1$, и для $w_0 = 0.8$ (т.е. подобие кривых релаксации очень хорошо соблюдается до $s_0 = 300$). Отклонение кривой 5' от кривой 5 мало для $w_0 = 0.1$ (рис. 17а) и уже заметно для $w_0 = 0.8$ (рис. 17б).

Этот пример показывает *несостоительность* (недостаточность, ненадежность) общепринятого правила проверки линейности поведения структурно-стабильных вязкоупругих материалов путем проверки подобия экспериментальных кривых релаксации (или кривых ползучести): в нашем примере кривые релаксации порождены нелинейной моделью, структурированность меняется, но подобие кривых релаксации выполняется с высокой точностью в широком диапазоне напряжений

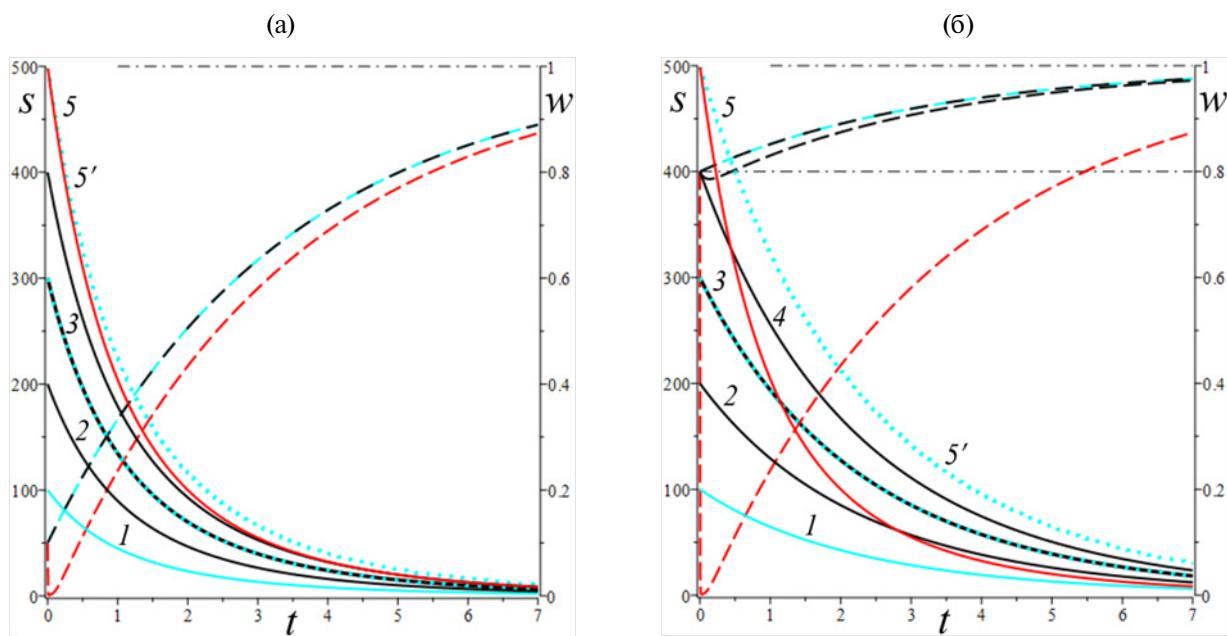


Рис. 17. Кривые релаксации $s(t; s_0, w_0)$ модели (25),(26) с материальной функцией $g = e^{hs}$, $h = 0.07$ для $s_0 = 100; 200; 300; 400; 500$ при фиксированной начальной структурированности $w_0 = 0.1$ (а) или $w_0 = 0.8$ (б).

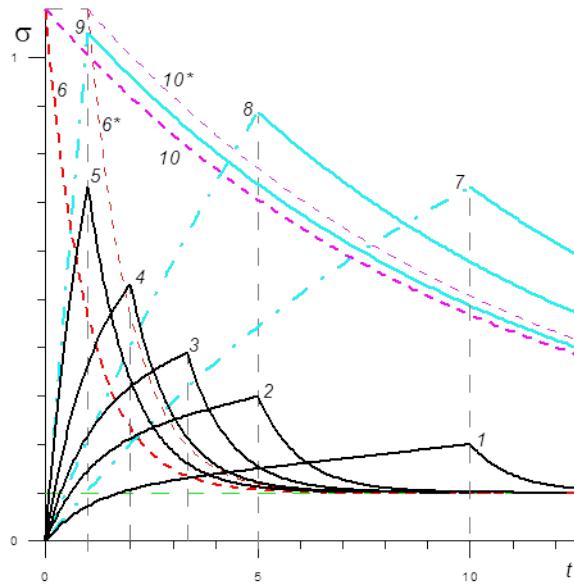
(до $s_0 = 400$ и даже $s_0 = 500$ для “материала” с $w_0 = 0.1$).

2.8. Влияние длительности начальной стадии нагружения или деформирования на кривые ползучести или релаксации

Нагружение на испытательных машинах не может быть мгновенным в отличие от идеализации п. 2.7, и следует изучить погрешность и пределы допустимости такой идеализации в обработке данных испытаний, идентификации разных определяющих соотношений и моделировании релаксации и ползучести с их помощью, исследовать наличие (и скорость) затухания памяти о начальной стадии в зависимости от скорости и уровня нагружения и температуры [51, 59–61, 66, 71, 72, 125, 191, 195, 203, 212]. Например, в испытаниях с произвольными монотонными начальными стадиями деформирования (рис. 18) или по программам с постоянной скоростью деформирования на начальной стадии (ramp tests) с несколькими разными длительностями начальной стадии t_0 (rise time), т.е. с различными скоростями деформирования $a = \bar{\varepsilon} / t_0$ при фиксированном целевом уровне деформации $\bar{\varepsilon}$ [59–61, 66, 71, 72, 195, 203]:

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= at \text{ при } t \in [0; t_0], \\ \varepsilon(t) &= \bar{\varepsilon} = \text{const при } t \geq t_0,\end{aligned}\quad (27)$$

(a)



(б)

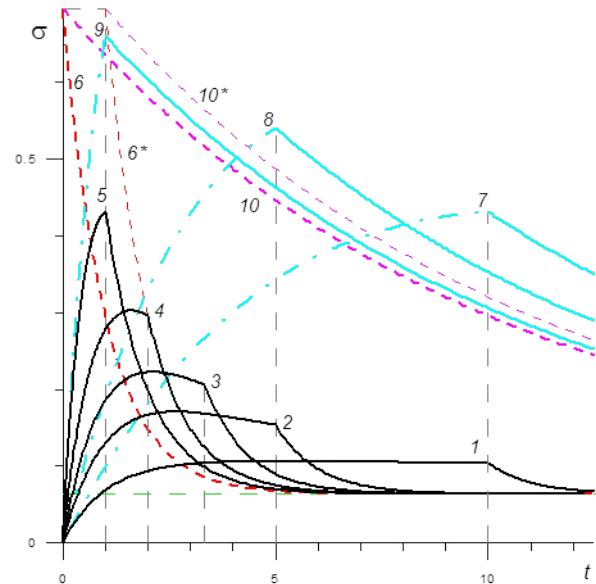


Рис. 19. Кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$, порождаемые линейным соотношением (1) (моделью Кельвина) (а) и нелинейным соотношением Работнова (5) с $\phi(u) = \sigma^*(1 - e^{-\lambda u})$ (б) при ramp-нагружении (27) с $\bar{\varepsilon} = 0.1$ и $t_0 / \tau = 10; 5; 10 / 3; 2; 1$ [71, 72].

Типичные кривые релаксации с начальными стадиями $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$, т.е. отклики на процессы (27), порожденные линейным определяющим соотношением (1) и определяющим соотношением Работнова (5), приведены на рис. 19.

На рис. 19а – кривые релаксации, порожденные линейной моделью Кельвина (трехзвенная модель с двумя упругими элементами, “standard linear solid”, ее функция релаксации имеет вид $R(t) = A(e^{-t/\tau} + r)$) с временем релаксации $\tau = 1$ при деформировании по программе (27) с $\bar{\varepsilon} = 0.1$ и $t_0 / \tau = 10; 5; 10/3; 2; 1$ (кривые 1–5) т.е. со скоростями $a = 0.01; 0.02; 0.03; 0.05; 0.10$; красная

кривая 6 – идеальная кривая релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon})$ при мгновенном нагружении $\varepsilon(t) = \bar{\varepsilon} h(t)$ (пределная кривая семейства кривых релаксации при $t_0 \rightarrow 0$) [71]. Общая асимптота всех кривых релаксации при $t \rightarrow \infty$ – прямая $\sigma = \bar{\varepsilon} Ar = 0.1$. Для сравнения штрихпунктиром показаны кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ модели Кельвина с увеличенным в 10 раз временем релаксации для $t_0 = 10; 5; 1$ (кривые 7–9) и идеальная кривая релаксации 10. На рис. 19б приведены кривые релаксации, порожденные нелинейным определяющим соотношением Работнова с функцией нелинейности $\phi(u) = \lambda^{-1}(1 - e^{-\lambda u})$, $\lambda = 10$, для тех же программ деформирования (27) [72].

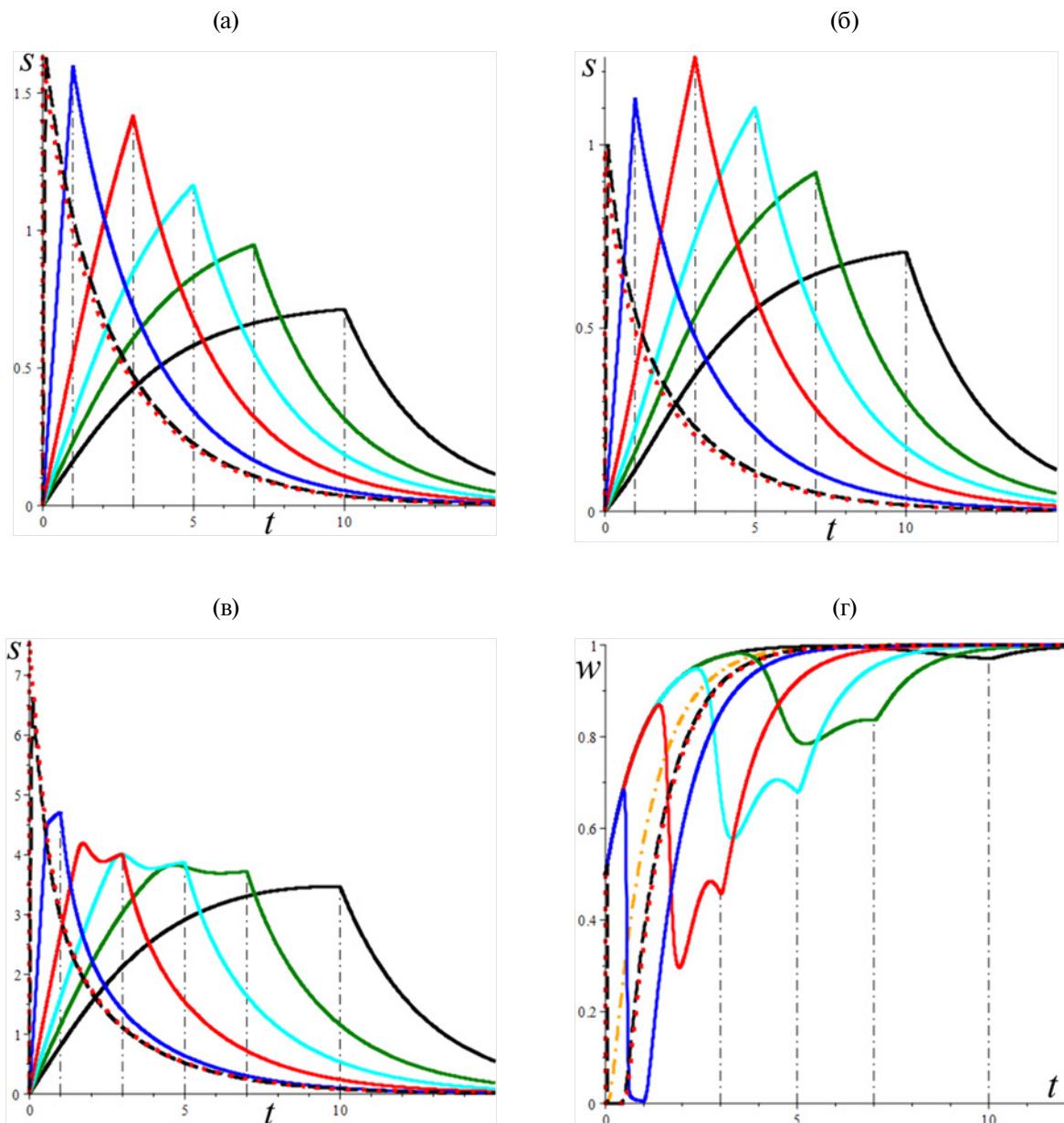


Рис. 20. Зависимость кривых релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$, порождаемых определяющим соотношением (25), (26), учитывающим эволюцию структуры, при гамп-нагружении (27) с $\bar{\varepsilon} = 1\%$ (а, б) (для $w_0 = 0.5$, и $w_0 = 0$ соответственно) и $\bar{\varepsilon} = 5\%$ (в, г) от длительности начальной стадии $t_0 / \tau = 0.1; 1; 3; 5; 7; 10$.

На рис. 20а, 20б приведены кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$, порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с $b = 10^{-12}$, $c = 1$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$, временем релаксации $\tau = \eta_0 / G_0 = 1$ и материальной функцией $g = e^{7s}$, учитываяющим эволюцию структуры, при деформировании по программе (27) для $\bar{\varepsilon} = 1\%$, и длительностей начальной стадии $t_0 / \tau = 0.1; 1; 3; 5; 7; 10$ и $w_0 = 0.5$ (рис. 20а) или $w_0 = 0$ (рис. 20б). Красная пунктирная кривая – для $t_0 = 0$; на всех рисунках кривая с $t_0 / \tau = 0.1$ (черная штриховая кривая) близка к ней. При $w_0 = 0.5$ кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ имеют примерно такой же вид, как и кривые релаксации, порожденные линейным определяющим соотношением (1) (рис. 19а), поскольку структурированность быстро выходит на стационарное значение ($w_* = 0.98 \approx 1$ для рассматриваемой модели) и меняется не сильно (увеличивается в 2 раза к моменту $t = 5$). Но при $w_0 = 0$ (рис. 20б) значение напряжения в конце начальной стадии $\dot{\sigma}(t_0; \bar{\varepsilon}; w_0) = \sigma(t_0; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ уже не убывает монотонно с ростом длительности начальной стадии, а достигает максимальной величины при $t_0 / \tau = 3$ (красная кривая) и только потом убывает по t_0 . Это происходит из-за того, что структурированность (см. желтую штрихпунктирную кривую на рис. 20г, с ней сливаются графики $w(t; 1, t_0; 0)$ при всех t_0 , когда $\bar{\varepsilon} = 1\%$) очень быстро растет к стационарному значению и быстро меняется от нуля до единицы: более низкая скорость в значительно более структурированном и жестком материале вызывает большие напряжения.

На рис. 20в, 20г приведены кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ и графики структурированности $w(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ для $\bar{\varepsilon} = 5\%$ и $w_0 = 0.5$. На этих кривых напряжение $\dot{\sigma}$ уже не является наибольшим, поскольку из-за высокой скорости деформирования на начальной стадии с $t_0 / \tau = 0.1; 1; 3; 5; 7$ структурированность успевает значительно упасть (рис. 20г).

При фиксированной длительности начальной стадии семейство кривых релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$, порождаемых определяющим соотношением (25), (26), может немонотонно зависеть от уровня деформации $\bar{\varepsilon}$ (что невозможно для линейного определяющего соотношения (1)) и кривые с большим $\bar{\varepsilon}$ могут “нырять” ниже из-за заметного падения структурированности на начальной стадии и вызванного им увеличения скорости релаксации.

На рис. 21 представлены кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ и графики структурированности $w(t; \bar{\varepsilon}, t_0; w_0)$ той же модели, что и на рис. 20, для $w_0 = 0.5$ и $\bar{\varepsilon} = 1; 2; 3; 5; 7; 10; 15\%$. Напряжения в конце начальной стадии $\dot{\sigma}(t_0; \bar{\varepsilon}; w_0)$ при $\bar{\varepsilon} = 3$ и $\bar{\varepsilon} = 5$ одинаковы, а при $\bar{\varepsilon} = 10$ (красная кривая) лишь на 7% больше, причем на второй стадии

кривая релаксации для $\bar{\varepsilon} = 10$ опускается ниже остальных. Пунктирные кривые на рис. 21 – продолжение диаграмм деформирования с постоянной скоростью при $t > t_0$.

На рис. 22а приведены кривые ползучести при гамп-нагружении

$$\sigma = bt \text{ при } t \in [0; t_1],$$

$$\sigma(t) = \bar{\sigma} = \text{const} \text{ при } t \geq t_1,$$

порожденные тремя вариантами линейного определяющего соотношения (1) со степенными функциями ползучести (3) с $A = 1$, $n = 0.1$ (черные кривые), $n = 0.5$ (голубые кривые) и $n = 0.9$ (зеленые кривые) для нагружений до напряжения $\bar{\sigma} = 0.01$ с разной длительностью начальных стадий $t_1 = 10; 5; 10/3; 1$ (с различными скоростями нагружения $b = 0.001; 0.002; 0.003; 0.01$) [51]. Красные штриховые линии (кривые 1–3) – идеальные кривые ползучести $\varepsilon(t) = c(n)\bar{\sigma}t^n$ для $n = 0.1; 0.5; 0.9$, каждая из них будет предельной кривой семейства кривых ползучести при $t_1 \rightarrow 0$ (и $b = \bar{\sigma} / t_1 \rightarrow \infty$) на всем лучше $[0; \infty)$ [51]. Кривые ползучести для $n = 0.9$ визуально близки к прямолинейным (но тоже выпуклы вверх при $t \geq t_1$), они растут быстрее и при больших t лежат выше кривых ползучести с меньшим показателем. Синие кривые и кривая 4 – кривые ползучести фрактальной модели Максвелла с функциями ползучести $\Pi = Bt^n + \beta$, $B, \beta > 0$, $n \in (0; 1)$ при $\beta = 1$, $n = 0.1$ для $t_1 = 5; 10/3; 1$ и $t_1 = 0$.

На рис. 22б приведены кривые ползучести при гамп-нагружении, порожденные определяющим соотношением (25), (26) с материальной функцией $g = e^{hs}$, $h = 1$ (красные кривые 1–5) и $g = 1 + hs$, $h = 100$ (черные кривые 1'–5') для пяти программ нагружения с фиксированным напряжением $\bar{s} = 5$ и с $t_1 = 0.5; 1; 1.5; 2; 3$ [126]. Начальное значение $w(0) = 0.1$ фиксировано, $b = 0.001$, $c = 0.25$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$, $G_0 = 100$. Для сравнения приведены кривые ползучести при мгновенном нагружении (штрихпунктирные линии 0 и 0'). В сущности, начальная стадия нагрузления влияет на стадию ползучести только через начальные условия для стадии ползучести $w_0 = w(t_1)$ и $\gamma_0 = \gamma(t_1)$, зависящие от t_1 , \bar{s} и w_0 . Так как предел $w_\infty = F(\bar{s})$ (горизонтальная асимптота $w(t)$) не зависит от w_0 и γ_0 [126], он не зависит и от длительности начальной стадии нагружения. Выдержка при постоянном напряжении постепенно стирает любое различие в длительности начальных стадий нагружения. Любая кривая ползучести монотонно возрастает по времени и при $\bar{s} = 70$ обладает асимптотой с угловым коэффициентом $r(\bar{s})$, не зависящим

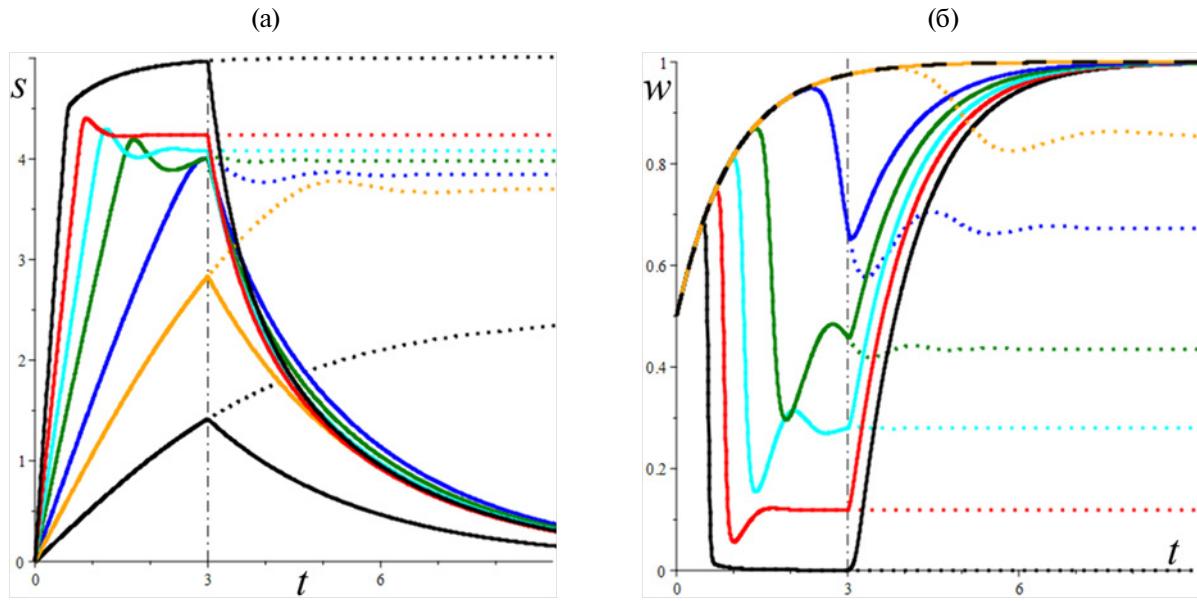


Рис. 21. а – Кривые релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0, w_0)$, порождаемые определяющим соотношением (25),(26) при фиксированных $t_0 = 3$, $w_0 = 0.5$ и разных $\bar{\varepsilon} = 1; 2; 3; 5; 7; 10; 15\%$ и немонотонность зависимости кривых релаксации от $\bar{\varepsilon}$; б – графики структурированности $w(t; \bar{\varepsilon})$.

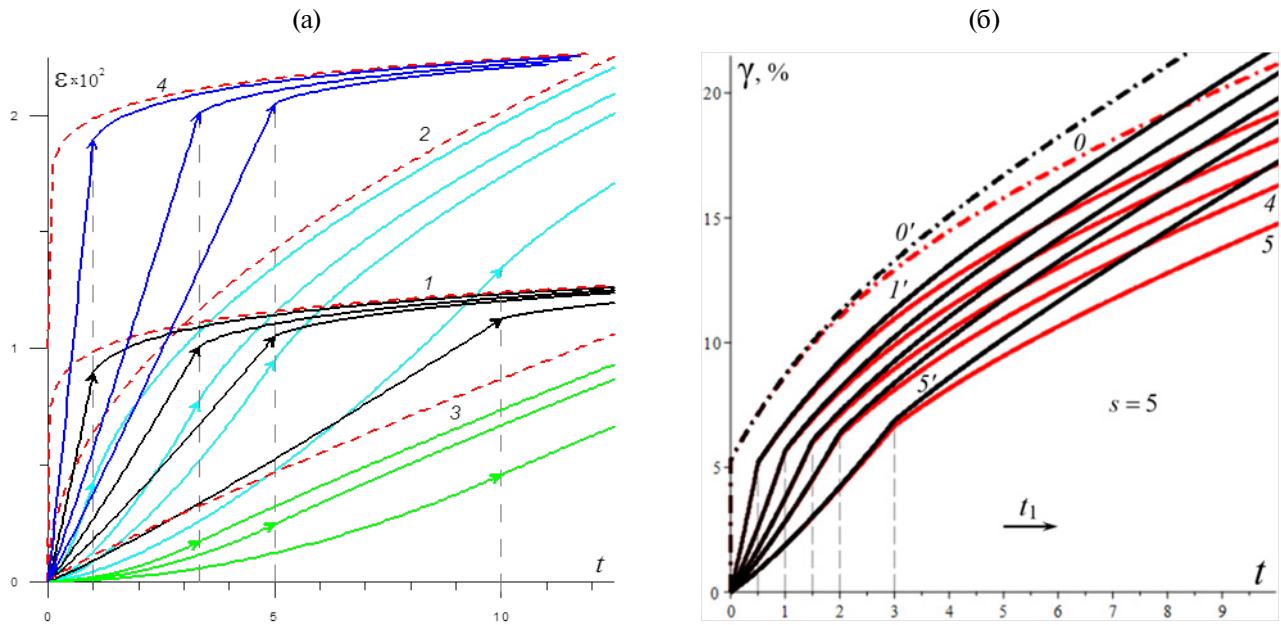


Рис. 22. Кривые ползучести при гамп-нагружении, порожденные линейным определяющим соотношением (1) и определяющим соотношением (25), (26): а – порожденные определяющим соотношением (1) со степенными функциями ползучести (3) (кривые 1–3) и фрактальной модели Максвелла (кривые 4) для $\bar{\sigma} = 0.01$ и $t_* = 10; 5; 10/3; 1$; б – порожденные определяющим соотношением (25), (26) с материальной функцией $g = e^{hs}$, $h = 1$ (красные кривые 1–5) или с материальной функцией $g = 1 + hs$, $h = 100$ (черные кривые 1'–5') для $\bar{s} = 5$ и $t_1 = 0.5; 1; 1.5; 2; 3$.

от w_0 и от длительности начальной стадии нагружения [126]; асимптоты кривых ползучести с фиксированным \bar{s} и разными t_1 параллельны друг другу, но не совпадают: чем больше t_1 , тем ниже кривая ползучести и ее асимптота.

2.9. Ползучесть при ступенчатых нагрузлениях

Исследуются отклики материала или определяющего соотношения на процессы вида (12) (рис. 5 и 23) при одноосном и неодносном [134]

нагружениях, эффекты при неполной разгрузке, при перестановке ступеней нагружения, скачки деформации при догрузке и разгрузке, наличие экстремумов деформации на отдельных ступенях, асимптотика, затухание памяти [56, 91, 94, 129, 130, 134]. Испытания на ползучесть (при растяжении–сжатии, сдвиге, сложном напряженном состоянии) при ступенчатых нагрузлениях позволяют уловить и обследовать разные аспекты поведения материала и детали реализации многих эффектов, собрать более богатую информацию для выбора, идентификации и верификации определяющих соотношений по сравнению с кривыми ползучести при постоянном напряжении (такие кривые ползучести все модели описывают адекватно при правильной настройке). В частности, они позволяют обнаружить признаки нелинейности в поведении материала, исследовать зависимость кривых ползучести от уровня напряжения и предыстории нагружения, восстановление и остаточную деформацию при полной и частичной разгрузке (рис. 5), влияние перестановки ступеней нагружения, скорость затухания памяти, эффекты, сопровождающие скачок напряжения вниз или его быстрое убывание за малый промежуток времени (dip tests, non-monotonic creep behavior), влияние скачков напряжения на длительную прочность и отклонение от правила линейного суммирования поврежденности (Miner's rule, linear damage rule, cumulative damage theory)

[16, 20, 44–47, 53, 54, 56, 91, 94, 107, 108, 113, 126, 129–134, 216, 231, 244].

На рис. 23а приведены кривые ползучести (13) $\varepsilon_{12}(t; \bar{\sigma})$ и $\varepsilon_{21}(t; \bar{\sigma})$, порожденные тремя линейными моделями (1) со степенной функцией ползучести (3) с $c = 0.025$ и показателями $n = 0.7$ (кривые 1, 2), $n = 0.5$ (кривые 3, 4), $n = 0.1$ (кривые 5, 6) при трехступенчатых нагрузлениях вида

$$\begin{aligned} \sigma(t; T, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = & [h(t) - h(t - T)]\sigma_1 + \\ & + [h(t - T) - h(t - 2T)]\sigma_2 + h(t - 2T)\sigma_3 \end{aligned} \quad (28)$$

с произвольным напряжением σ_3 , действующим при $t > t_2 = 2T$. На рис. 23а заданы $T = 10$, $\sigma_1 = 0.05$, $\sigma_2 = 0.1$, $\sigma_3 = \bar{\sigma}$, где $\bar{\sigma} = 0.5(\sigma_1 + \sigma_2)$. Он иллюстрирует свойство асимптотической коммутативности кривых ползучести при перестановке первых двух ступеней [134]: для любых двух нагрузений (28), отличающихся только порядком приложения нагрузок σ_1 и σ_2 , разность откликов $\varepsilon_{12}(t; \sigma_3) = \varepsilon(t; T, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ и $\varepsilon_{21}(t; \sigma_3) = \varepsilon(t; T, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_3)$ стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$. Это свойство доказано для определяющих соотношений (1) и (5) с произвольными материальными функциями [94, 134]. Красные штрихпунктирные линии – обычные кривые ползучести $\varepsilon(t; \bar{\sigma})$. При $\sigma_3 = \bar{\sigma}$ (и только в этом

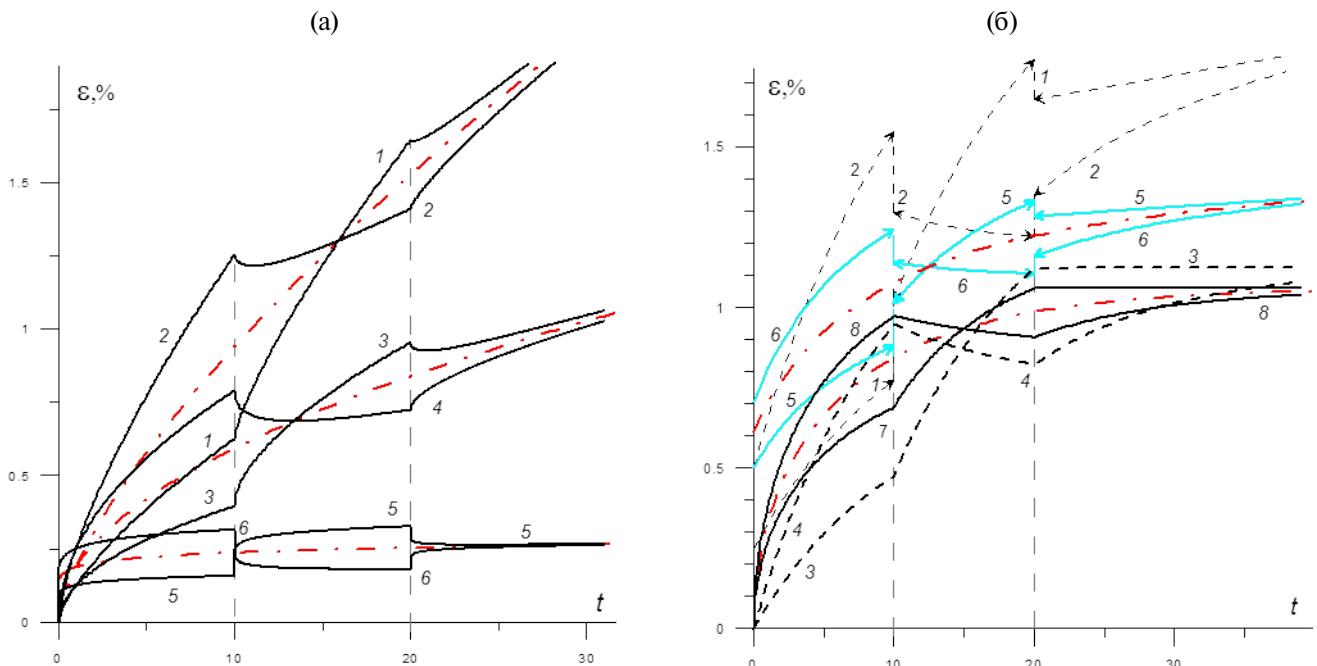


Рис. 23. Кривые ползучести $\varepsilon_{12}(t; \sigma_3)$ (1, 3, 5, 7) и $\varepsilon_{21}(t; \sigma_3)$ (2, 4, 6, 8) при трехступенчатых нагрузлениях (28) с $\sigma_3 = \bar{\sigma} = 0.5(\sigma_1 + \sigma_2)$ и перестановкой ступеней $\sigma_1 = 0.05$, $\sigma_2 = 0.1$: а – кривые ползучести, порожденные тремя линейными моделями (3) со степенными функциями ползучести с $w = 0.7; 0.5; 0.1$ [134]; б – кривые ползучести 1–4, порожденные двумя линейными моделями вида (4) (РеМ-4 и Сим-2 с одинаковым временем ретардации $\tau = 1/\lambda = 10$ – кривые 1–4) и нелинейным определяющим соотношением Работнова (5), получающимися из РеМ-4 или Сим-2 введением материальной функции $\Phi = x^{0.5}$ (кривые 5, 6 и 7, 8) [94].

случае) кривые ползучести $\varepsilon_{12}(t, \bar{\sigma})$ и $\varepsilon_{21}(t, \bar{\sigma})$ лежат с разных сторон от обычной кривой ползучести $\varepsilon(t, \sigma_3)$ на всем луче $t \geq 2T$ [134], а их уклонения от нее стремятся к нулю при $t \rightarrow \infty$. Поскольку у степенных функций ползучести (3) $\Pi(0) = 0$, то все кривые на рис. 23а не имеют разрывов в точках $t = T$ и $t = 2T$.

На рис. 23б приведены кривые ползучести (13) для трехступенчатых программ (28) с $T = 10$, $\sigma_1 = 0.5$, $\sigma_2 = 1$ и $\sigma_3 = 0.5(\sigma_1 + \sigma_2)$ (кривые 1, 3, 5, 7) и с перестановкой ступеней σ_1 и σ_2 (кривые 2, 4, 6, 8) для двух линейных (штриховые линии 1–4) и двух нелинейных моделей: кривые 1, 2 – для линейной РeM-4 с функцией ползучести (4) с $\alpha = 0.01$, $\beta = 0.02$, $\gamma = 0.015$, $\lambda = 0.1$; кривые 3, 4 – для линейной модели Фойгта (4) с $\beta, \gamma = 0.015$, $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0$ (с таким же временем ретардации $\tau = 1/\lambda = 10$); кривые 5, 6 и 7, 8 – для двумя вариантами нелинейного определяющего соотношения Работнова (5), получающимися из РeM-4 и модели Фойгта введением материальной функции $\Phi = x^{0.5}$ [94]. Штрихпунктирные линии – кривые ползучести (8) этих двух нелинейных моделей при постоянном напряжении $\bar{\sigma} = 0.5(\sigma_1 + \sigma_2)$ (при $\sigma_2 > \sigma_1$ для них справедливо неравенство $\varepsilon(t; \sigma_1, \sigma_2) > \varepsilon(t; \bar{\sigma}) > \varepsilon(t, \sigma_2, \sigma_1)$ при всех $t > t_2$). Рис. 23б также иллюстрирует асимптотическую коммутативность кривых ползучести, порожденных нелинейным соотношением Работнова (5) [94]. Функция ползучести модели Фойгта (СиМ-2) ограничена, и потому кривые 3, 4, 7, 8 обладают горизонтальными асимптотами. Из $\Pi(0) = 0$ следует, что кривые 3, 4, 7, 8 непрерывны и в точках $t = t_i$, а у кривых 1, 2, 5, 6 есть

скакки (помечены стрелками на рис. 23б), причем в случае линейного соотношения (1) скакки при дозагрузке и разгрузке одинаковы по модулю, а у соотношения Работнова (5) нет [94].

Следует отметить еще *наличие точек минимума* на кривых ползучести линейных моделей (3) в интервалах разгрузки $(T, 2T)$ и $(2T, \infty)$ (кривые 1, 2 на рис. 4б и кривые 2, 4 на рис. 23а). Минимум присутствует и на рис. 5б. В статье [94] найдены условия существования интервала убывания и точки минимума у двухступенчатых кривых ползучести, порождаемых определяющим соотношением (1) ($n = 2$ в работе (13)) с неполной разгрузкой (когда $\sigma_2 \in (0; \sigma_1)$). Такой эффект наблюдается в испытаниях разных материалов в некотором достаточно узком диапазоне величин $\sigma_2 / \sigma_1 \in (0; 1)$ [45, 112, 132, 133] и нередко (ошибочно) интерпретируется как проявление нелинейности поведения материала [112, 132, 133]. Анализ показал [94], что *линейное определяющее соотношение (1) вполне способно воспроизводить этот эффект*: некоторые модели в ограниченном диапазоне σ_2 / σ_1 (РeM-4 и другие), некоторые – при любом $\sigma_2 / \sigma_1 \in (0; 1)$ (например, фрактальный элемент (3) с произвольным показателем). Некоторые модели не способны воспроизводить данный эффект ни при каком $\sigma_2 \in (0; \sigma_1)$, например: РeM-3, СиM-2, РeM-2. Если $\Pi(\infty) = \infty$ и $\sigma_2 > 0$, то интервал убывания кривых ползучести (13) (с $n = 2$) обязательно конечен, поскольку главная часть ее асимптотики неограниченно возрастает.

На рис. 24 приведены отклики на два цикла нагружения до $\bar{\sigma} = 70$ и полной разгрузки, порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с $b = 0.001$, $c = 0.25$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$, $G_0 = 100$ и материальной функцией $g = e^{\sigma/10}$ при разных w_0 .

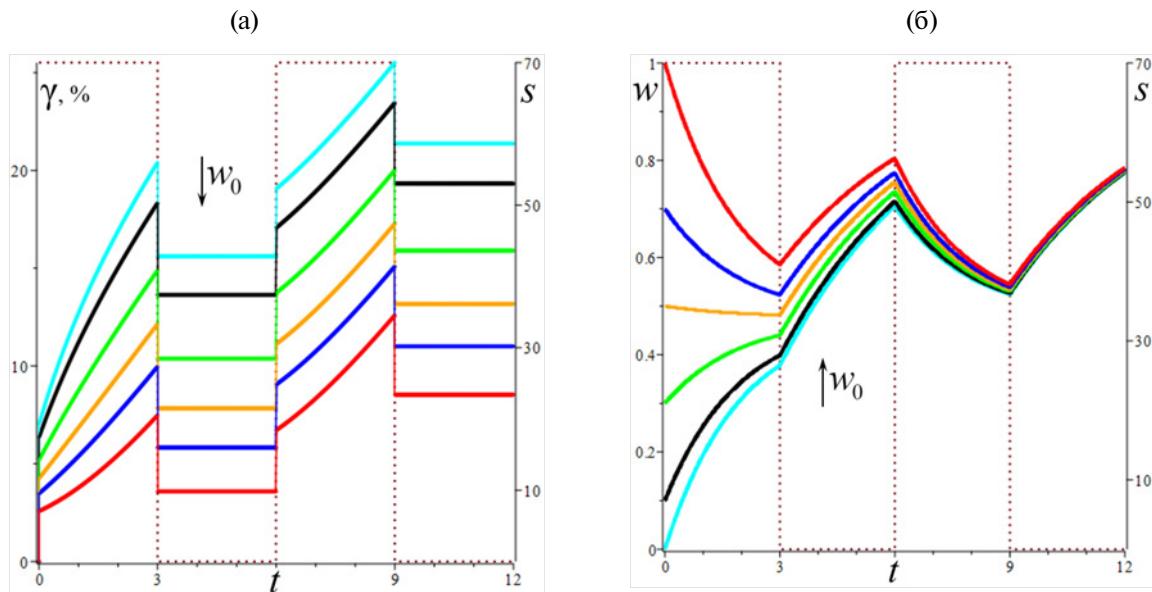


Рис. 24. Отклики $\gamma(t)$ и $w(t)$ на два цикла нагружения до $\bar{\sigma} = 70$ и полной разгрузки, порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с $b = 0.001$, $c = 0.25$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$, $G_0 = 100$ и материальной функцией $g = e^{\sigma/10}$ при разных w_0 .

и одинакова длительность всех стадий $T = 3$) и графики структурированности $w(t)$, порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с $b = 0.001$, $c = 0.25$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$, $G_0 = 100$ и материальной функцией $g = e^{s/10}$ при разных w_0 : $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.6; 0.9; 1$ (голубым цветом для $w_0 = 0$, красным – для $w_0 = 1$, стрелка на рис. 24 указывает направление смещения кривых с возрастанием параметра w_0) [126]. Скачки при додорзке и разгрузке как правило различны, но могут быть близки.

2.10. Диаграммы деформирования со скачками скорости деформации или нагрузки

Исследуется влияние скачка скорости деформирования в некоторый момент времени на диаграммах деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon, a)$ (см. выше) в испытаниях из двух стадий с разными скоростями:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= a_1 t \text{ при } t \in [0; t_1], \\ \varepsilon(t) &= a_2(t - t_1) + a_1 t_1 \text{ при } t > t_1. \end{aligned} \quad (29)$$

Строятся семейства откликов материала или определяющего соотношения $\sigma = \sigma(t; a_1, t_1, a_2)$ и диаграмм деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon, a_1, a_2)$ при разных скоростях деформирования и сопоставляются с диаграммами деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon, a_1)$ и $\sigma = \sigma(\varepsilon, a_2)$ (см. рис. 25а из работы [228] для титанового сплава BT-6 при температуре 900°C). Такие испытания используются при исследовании металлов и сплавов в состоянии сверхпластичности [84, 221–223, 227–229], но они вполне

информационны и для деформативных полимеров с высокой скоростной чувствительностью и композитов на их основе (и для гелей и расплавов полимеров в испытаниях на сдвиг): в них по зависимости величины скачка напряжения в момент t_1 от скачка скорости $a_2 - a_1$ и от скорости затухания памяти о первой стадии нагружения можно определить величину показателя скоростной чувствительности материала [223], особенности зависимости напряжения течения от скорости и другие характеристики.

На рис. 25б приведены диаграммы деформирования $\sigma = \sigma(t; a_1, t_1, a_2)$, порождаемые четырехзвенной линейной моделью вязкоупругости с функцией релаксации $R(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$, т.е параллельным соединением двух моделей Максвелла с временами релаксации $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 10$, при нагружении (29) с $t_1 = 5; 10; 15$, $a_1 = 1$ (кривая 1 – диаграмма деформирования $\sigma = \sigma(t; a_1)$) и $a_2 = 0.5; 0.1; 0.01$ (диаграмма деформирования $\sigma = \sigma(t; a_2)$ – штриховые черные кривые 2–4, все они обладают горизонтальными асимптотами $\sigma = a_2(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$); диаграммы деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon, a_1, a_2)$ может иметь точку экстремума в интервале $\varepsilon > \varepsilon_1$, если $\tau_1 \ln 2 < t_1 < \tau_2 \ln 2$ (это иллюстрируют голубые кривые, соответствующие $t_1 = 1; 3; 5; 6.5$). Но нырок под диаграмму деформирования $\sigma = \sigma(t; a_2)$ (как на рис. 25а) линейное определяющее соотношение (1) не моделирует. Однако его способно моделировать определяющее соотношение (25), (26), учитывающее эволюцию структуры при деформировании.

2.11. Циклические нагрузления (мягкие и жесткие)

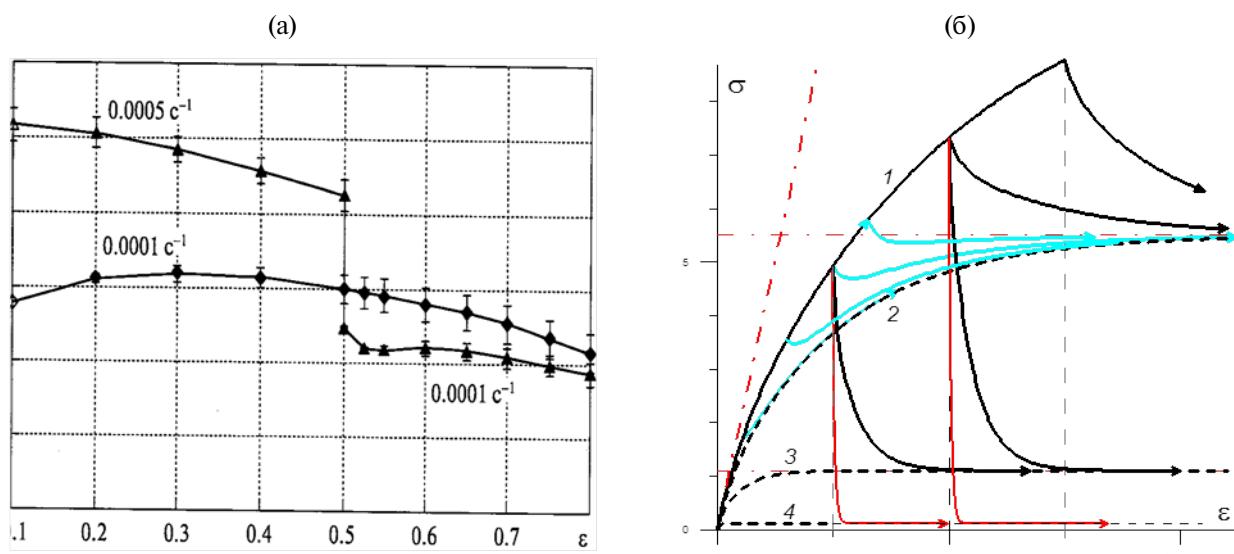


Рис. 25. Диаграммы деформирования $\sigma = \sigma(t; a_1, t_1, a_2)$ со скачком скорости деформирования: а – диаграммы деформирования титанового сплава BT-6 при температуре 900°C [228]; б – диаграммы деформирования, порождаемые параллельным соединением двух линейных моделей Максвелла с временами релаксации $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 10$.

При мягких периодических нагрузлениях (когда задается программа по напряжению) с разной формой, амплитудой и коэффициентом асимметрии цикла исследуются накопление остаточной деформации, возрастание или убывание (возможно, стремление к нулю) скорости ее накопления с увеличением числа циклов, склонность к рэтченингу или приспособлению материала (в зависимости от температуры); строятся кривые малоциклового нагружения при разных параметрах циклов [23, 42, 43, 45, 47, 85, 86, 88–94, 126, 216, 244].

На рис. 26а приведены кривые ползучести для мягкого *отнулевого* ступенчатого циклического нагружения с полуциклом $T = 5$ и размахом $\bar{\sigma} = 1$, порождаемые четырьмя линейными моделями (1) с функциями ползучести (3) и (4): 1) модели со степенной функцией ползучести (3) с $c = 1$, $n = 0.5$ (черная кривая); 2) кривая ползучести Рем-4 (4) с $\lambda = 0.1$ (время ретардации $\tau = 1/\lambda = 10$), $\alpha = 0.001$, $\beta = 0.015$, $\gamma = 0.01$ (голубая кривая); 3) модели Фойгта (4) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 0.01$ (красная кривая); 4) кривая ползучести модели Максвелла (синяя кривая) с $\Pi = \alpha t + \beta$, $\alpha = 0.001$, $\beta = 0.005$ (время релаксации $\tau = \beta/\alpha = 5$) [91]. Рем-4 и модель Максвелла регулярны ($\Pi(0) \neq 0$), и потому их кривые ползучести имеют в точках $t = kT$ разрывы со скачками $\pm \bar{\sigma} \Pi(0)$; свойство $v > 0$ вызывает накопление пластической деформации. У модели Фойгта и степенной модели $v = 0$ и $\Pi(0) = 0$,

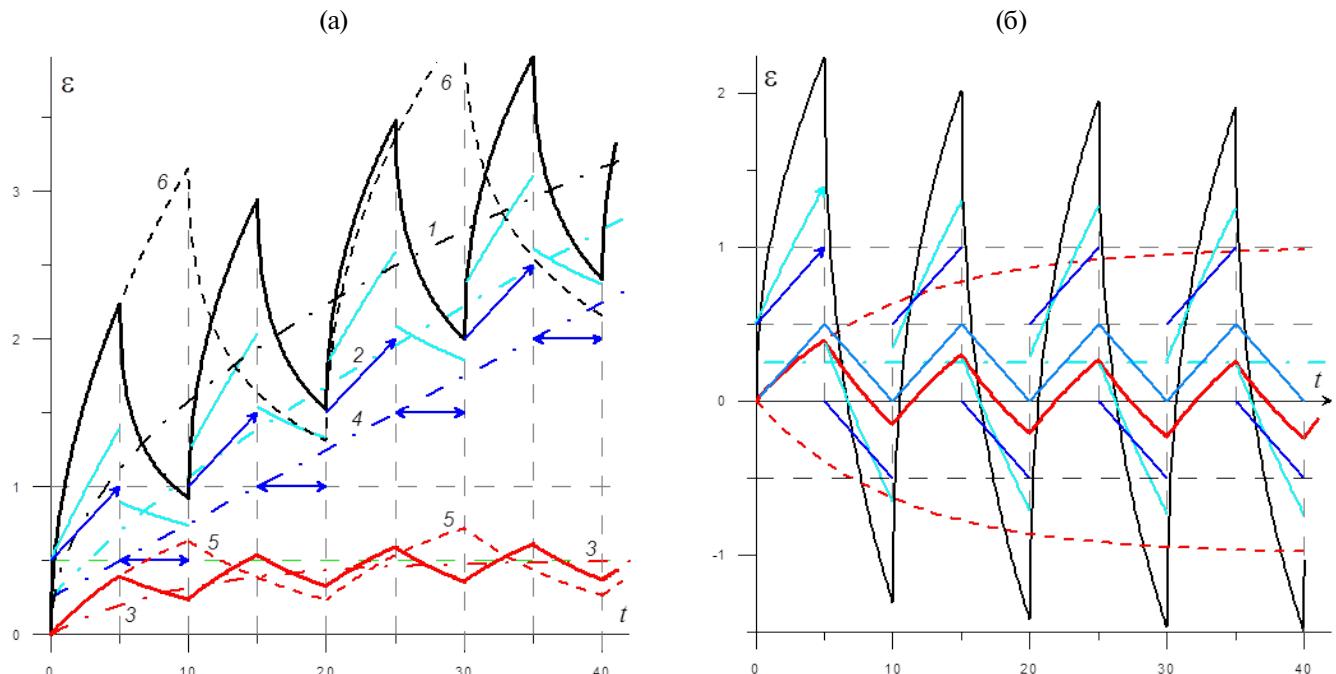


Рис. 26. Кривые циклического нагружения, порожденные линейными моделями (1) с функциями ползучести (3) (черные кривые) и (4) (Сим-2 – красные, Рем-2 – синие, Рем-4 – голубые): а – для отнулевого ступенчатого цикла с отдыхом ($t_i = iT$, $T = 5$, $\sigma_{2k-1} = \bar{\sigma}$, $\sigma_{2k} = 0$), б – для симметричного цикла ($\sigma_{2k-1} = \bar{\sigma}$, $\sigma_{2k} = -\bar{\sigma}$).

и потому кривые ползучести непрерывны при всех $t > 0$.

Штрихпунктирные кривые 1–4 – обычные кривые ползучести этих моделей при постоянном напряжении $\sigma = 0.5\bar{\sigma}$ (среднем за цикл), при достаточно больших t кривые ползучести Рем-4 и Рем-2, имеющие наклонную асимптоту, $\varepsilon = \alpha t + \beta$ лежат не ниже, а выше степенной кривой 1. Циклическая кривая ползучести вязкого элемента не имеет разрывов и совпадает с кривой ползучести модели Максвелла (Рем-2) на интервалах $t \in (t_{2i-1}; t_{2i})$, где кривые ползучести – горизонтальные отрезки. Кривые ползучести Сим-3 не имеют разрывов и отличаются от кривых ползучести Рем-4 только на интервалах $t \in (t_{2i-2}; t_{2i-1})$, $i = 1, \dots, m$ (они получаются сдвигом дуги кривой ползучести Рем-4 вниз на β , а убывающие участки кривых ползучести на интервалах $t \in (t_{2i-2}; t_{2i-1})$ у Сим-3 и Рем-4 совпадают). Для модели Фойгта и степенной модели дополнительно приведены кривые ползучести с удвоенной длительностью цикла, т.е. $T = 10$ (штриховые кривые 5, 6).

На рис. 26б представлены кривые ползучести тех же линейных моделей (1), что и на рис. 26а, но для *симметричного* циклического ступенчатого нагружения, состоящего из одинаковых прямоугольных полуциклов растяжения и сжатия длительности T и амплитуды $\bar{\sigma}$. На рис. 26б приведены кривые ползучести для симметричного циклического нагружения с $T = 5$, $\bar{\sigma} = 1$

пяти линейных моделей: 1) модели со степенной функцией ползучести (3) с $c = 1$, $n = 0.5$ (черная кривая); 2) кривые ползучести Рем-4 (4) с $\lambda = 0.1$ (время ретардации $\tau = 1/\lambda = 10$), $\alpha = 0.001$, $\beta = 0.015$, $\gamma = 0.01$ (голубые кривые); 3) модели Фойгта (4) с $\lambda = 0.1$, $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 0.01$ (красная кривая); 4) кривая ползучести модели Максвелла с $\Pi = \alpha t + \beta$, $\alpha = 0.001$, $\beta = 0.005$ (синяя кривая с разрывами); 5) кривая ползучести вязкого элемента с $\Pi = \alpha t$, $\alpha = 0.001$ (синяя ломаная: она не имеет разрывов и периодична). Все кривые ползучести ограничены на луче $t \geq 0$, у всех участки возрастания и убывания чередуются, а последовательности максимальных и минимальных деформаций циклов $\{M_i\}$ и $\{m_i\}$ убывают, ограничены и имеют пределы, средняя деформация $\varepsilon_i = 0.5(M_i + m_i)$ убывает и $\varepsilon_i \rightarrow 0.5\bar{\sigma}vT$ при $i \rightarrow \infty$ [91]. У кривых ползучести модели Максвелла и Рем-4 в точках $t_i = iT$ есть разрывы со скачками $\pm\bar{\sigma}\Pi(0)$. У модели Фойгта и степенной модели $\Pi(0) = 0$, и потому их кривые ползучести непрерывны при всех $t > 0$; у этих двух моделей $v = 0$, поэтому происходит симметризация кривых ползучести относительно оси $\varepsilon = 0$ [91]. У Рем-4, Рем-2 и вязкого элемента (Сим-1) $v = \alpha > 0$, и потому $0.5(M_i + m_i) \rightarrow 0.5\bar{\sigma}\alpha T > 0$ (т.е. симметризация кривых ползучести происходит относительно голубой штрихпунктирной прямой $\varepsilon = 0.5\bar{\sigma}\alpha T = 0.25$) [91]. Штрихпунктирные красные кривые – обычные кривые ползучести модели Фойгта при $\bar{\sigma} = \pm 1$ (при

достаточно больших временах максимальные деформации M_i и $|m_i|$ при циклическом нагружении в 4 раза меньше, чем предельные деформации ползучести при $\bar{\sigma} = \pm 1$).

На рис. 27а приведены графики деформации при мягком циклическом ступенчатом нагружении с отнулевым циклом с периодом $2T = 6$ и размахом $\bar{s} = 30$ (на четных полуциклах напряжение равно нулю), порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с $b = 0.001$, $c = 0.25$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$, $G_0 = 100$ и материальной функцией $g = e^{s/10}$ (той же моделью, что на рис. 24) при разных w_0 : $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.6; 0.9; 1$ (голубым цветом для $w_0 = 0$, красным – для $w_0 = 1$) [126]. Деформация положительна и быстро нарастает с числом циклов.

Однако некоторые сочетания материальных параметров в соотношении (25), (26) могут привести к тому, что в определенном диапазоне напряжений и длительностей стадии нагружения после полной разгрузки может возникнуть деформация противоположного знака (знаку напряжения и деформации на стадии ползучести); это происходит, если убывание структуированности (и модуля сдвига (22)) на стадии ползучести значительно и скачок деформации при разгрузке достаточно велик: больше накопленной деформации $\gamma(T)$ [126]. Для этого достаточно, например, увеличить α или β . В таком случае при повторных нагружениях и при отнулевом циклическом нагружении возможно накопление

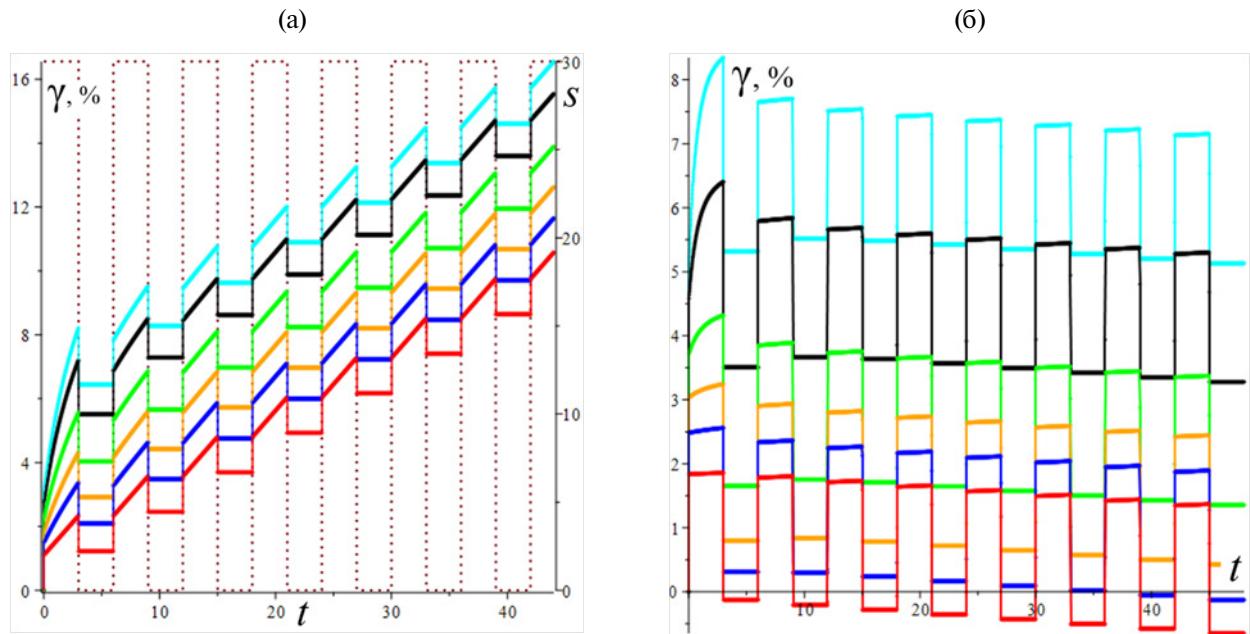


Рис. 27. Деформация $\gamma(t)$, порождаемая определяющим соотношением (25), (26) с $b = 0.001$, $c = 0.25$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$ и материальной функцией $g = e^{s/10}$ при отнулевом мягком циклическом ступенчатом нагружении с $T = 3$ и размахом $\bar{s} = 30$ (а) и кривая ползучести $\gamma(t)$, для $\bar{s} = 50$, порождаемая определяющим соотношением (25), (26) с той же материальной функцией, но с $\alpha = 7$ (б).

деформации противоположного знака (рис. 27б, 28а, 28б), поскольку за время отдыха $w(t)$ возрастает, структура укрепляется, делая среду относительно жесткой, затем под нагрузкой она ломается (тем быстрее, чем больше \bar{s} – рис. 28г), что приводит к смене знака деформации при разгрузке. На рис. 27б приведены циклические кривые ползучести, порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с теми же материальными функциями и параметрами, что и на рис. 27а, но с $\alpha = 7$, при $\bar{s} = 50$.

На рис. 28а–28в приведены графики деформации, порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с теми же материальными функциями и параметрами, что и на рис. 27, но с $\alpha = 7$, для разных $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$ (кривые 0–5 разного цвета) при циклическом нагружении с $T = 3$ и тремя амплитудами напряжения: $\bar{s} = 50$ (рис. 28а), $\bar{s} = 70$ (рис. 28б) и $\bar{s} = 80$ (рис. 28в) [126]. Отличие от модели рис. 27 только в величине $\alpha = 7$, но кривые ведут себя иначе. При $\bar{s} = 50$ и $w_0 = 1$ минимальные деформации γ_n (n – номер цикла) становятся отрицательными уже на первом цикле разгрузки (рис. 28а) и далее убывают, для $w_0 = 0.7$ (синяя кривая) – на седьмом цикле разгрузки и монотонно убывают, для $w_0 = 0.5$ (оранжевая кривая) минимальные деформации сначала возрастают, а потом монотонно убывают и $\gamma_{15} < 0$; для малых w_0 (вплоть до $w_0 = 0$) после нескольких первых циклов тоже происходит монотонное убывание с выходом γ_n в отрицательную область. При нагружении с амплитудой $\bar{s} = 70$ (рис. 28б) накопление отрицательных деформаций идет гораздо быстрее. Совсем иная картина наблюдается при нагружении с $\bar{s} = 80$ (рис. 28в): при $w_0 = 0.7$ и $w_0 = 1$ минимальная деформации меньше нуля в нескольких первых циклах, но далее γ_n возрастает и становится положительной; а при $w_0 \leq 0.5$ γ_n увеличивается и $\gamma_1 > 0$. На рис. 28г совмещены графики $w(t)$ в этих процессах циклического нагружения для $\bar{s} = 50$ (верхний пучок) и $\bar{s} = 80$ (нижний пучок с большей амплитудой и значительно меньшим средним значением).

2.12. Проявления физической нелинейности в поведении материала

С увеличением деформаций (напряжений) и амплитуд циклических нагрузок поведение материалов все ярче проявляет неупругость, а также геометрическую и физическую нелинейности, в частности зависимость поведения от вида напряженно-деформированного состояния, структурные изменения и их влияние на термо-механические свойства материала. Изменение объема при нагружении, развитие разных видов

дефектов и другие изменения структуры, объемная ползучесть и релаксация, влияние среднего напряжения (гидростатического давления) и его истории на осевые и сдвиговые деформации и связанные с ними термомеханические эффекты становятся все более существенными при описании деформирования, прочности и разрушения материалов [16–18, 20, 21, 32, 33, 35, 38, 42–48, 55, 56, 63, 64, 72, 73, 78–83, 85–90, 92–94, 101–104, 106–132, 138, 177–208, 210–215, 233, 234, 243]. Основные эффекты и признаки нелинейности обсуждались выше.

Прежде всего следует изучать характер нелинейности зависимостей семейств кривых ползучести и релаксации от уровней нагрузки и деформации, а семейств диаграмм деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma = \sigma(\varepsilon, b)$ от скорости деформирования или нагружения [43, 48–51, 55, 71, 72, 78, 82–84, 87, 94, 114, 117, 119, 125–127, 138, 176, 190–195, 209, 212, 233, 234, 237, 243]. Нередко случается, что нелинейности поведения материала приписывают эффекты [34, 39, 40, 67, 97, 116, 133, 244, 245], адекватно описываемые в рамках линейной теории [71, 84, 91, 94, 105, 136, 175], вытекающие лишь из наличия наследственности и присущие *всем* (почти всем) линейно вязкоупругим материалам (при достаточно малых деформациях и скоростях). Точное знание арсенала возможностей и границ области применимости линейного определяющего соотношения вязкоупругости (1) и имманентных свойств порождаемых ею базовых теоретических кривых, вытекающих из постулатов наследственности, линейности и инвариантности относительно сдвигов по времени интегральных операторов (1), связывающих историю напряжений и деформаций, необходимо для грамотного моделирования, для выбора или построения более сложных и точных моделей поведения реономных материалов, использующих линейную теорию вязкоупругости и обобщающих ее в определенных аспектах, для их идентификации, аттестации и сопоставления, и, в целом, – для совершенствования расчетных схем и методов расчета конструкций.

Например, криволинейность диаграмм деформирования с постоянными скоростями $\sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma(\varepsilon, b)$ свидетельствует лишь о том, что материал не ведет себя линейно упруго, и еще не свидетельствует о физической нелинейности: линейно вязкоупругие материалы имеют непрямолинейные диаграммы деформирования (рис. 1 и 7г), зависящие от скорости. Нельзя использовать линейное определяющее соотношение (1) в том случае, когда экспериментальные кривые ползучести или диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma(\varepsilon, b)$ имеют точки перегиба (рис. 3, 4, 9, 11, 15) и участки выпуклости вниз (рис. 4 и 6б), поскольку

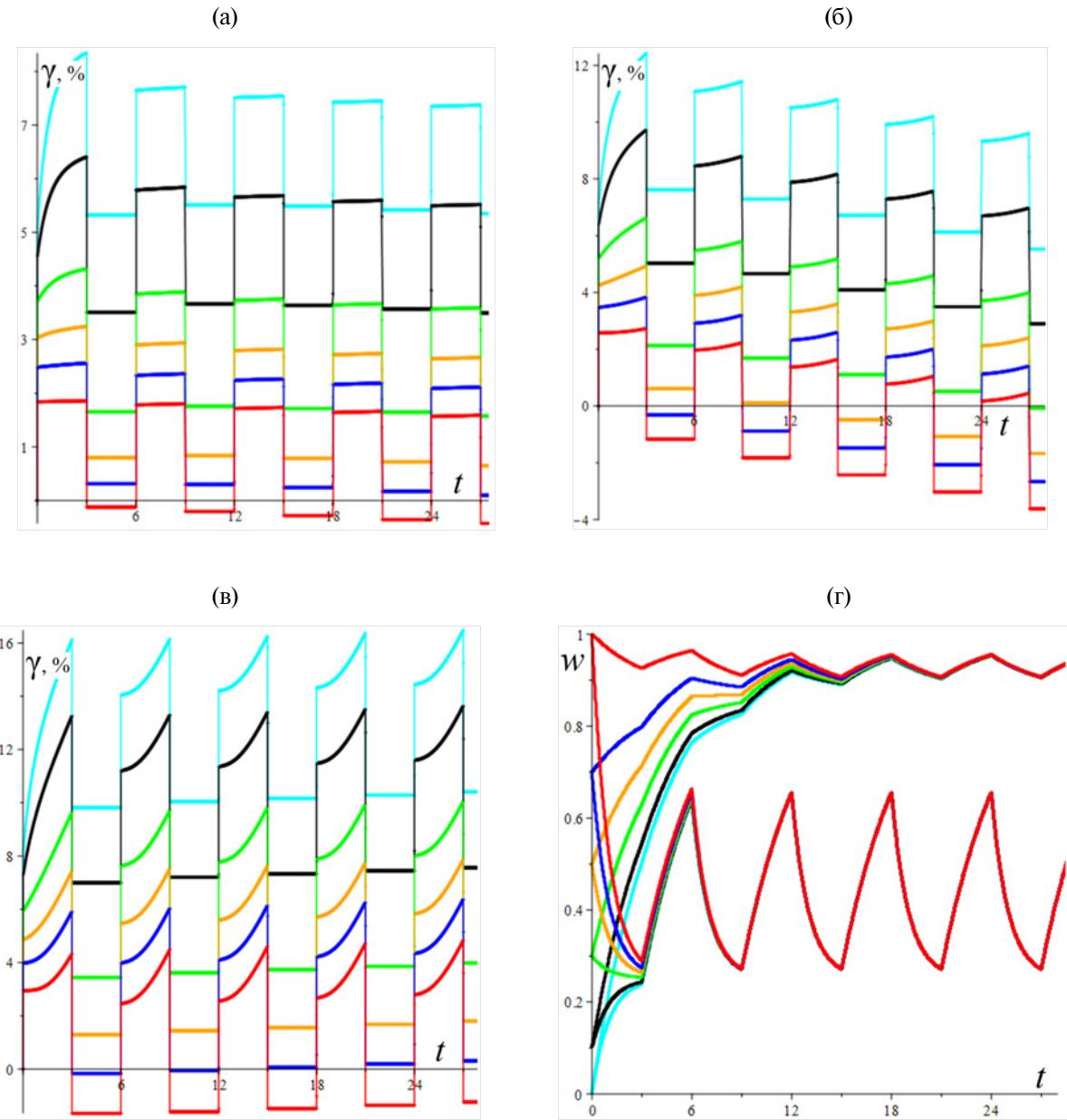


Рис. 28. а, б, в – графики деформации, порождаемые определяющим соотношением (25), (26) с $b = 0.001$, $c = 0.25$, $\alpha = 7$, $\beta = 1$, и материальной функцией $g = e^{s/10}$ для разных $w_0 = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1$ (кривые 0–5 разного цвета) при отнулевом циклическом нагружении с $T = 3$ и тремя амплитудами напряжения: $\bar{s} = 50$ (а), $\bar{s} = 70$ (б) и $\bar{s} = 80$ (в); г – графики $w(t)$ в этих процессах циклического нагружения для $\bar{s} = 50$ (верхний пучок) и $\bar{s} = 80$.

линейное определяющее соотношение (1) при любой скорости нагружения порождает возрастающие выпуклые вверх и диаграммы деформирования $\sigma(\varepsilon, a)$ и $\sigma(\varepsilon, b)$ [84, 176] и при любом уровне деформации – выпуклые вверх кривые ползучести (рис. 1 и 3). Еще один пример индикатора нелинейности: немонотонность зависимости семейства экспериментальных кривых релаксации материала $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ при гарп-нагружении (27) от параметров t_0 и $\bar{\varepsilon}$ (при фиксированном t): ведь семейство кривых релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$, порожденное линейным определяющим соотношением

линейной вязкоупругости (1) монотонно по t_0 и $\bar{\varepsilon}$ [71]. Нелинейные определяющие соотношения Работнова (5) или (25), (26) способны моделировать как монотонную, так и немонотонную зависимость семейства кривых релаксации $\sigma(t; \bar{\varepsilon}, t_0)$ от t_0 и $\bar{\varepsilon}$ (рис. 17, 20) [72, 78]. Другие индикаторы (не)применимости линейного определяющего соотношения (1) разобраны выше в и в статьях автора [43, 49, 51, 71, 78, 84, 87, 91, 94, 105, 134–137, 175, 176, 237].

2.13. Мониторинг и анализ изменения поперечной и объемной деформации образцов

В процессе всех указанных выше изотермических испытаний на растяжение–сжатие изучаются наличие объемной ползучести, пластического разрыхления, поврежденности и структурных изменений, зависимость их морфологии и количественных мер от уровня температуры, эволюция коэффициента поперечной деформации со временем и в зависимости от программы нагружения, его (не)монотонность и возможность смены знака [25–27, 49, 50, 95–106, 136, 190, 192, 193]. Наличие объемной деформации в испытаниях на сдвиг свидетельствует о том, что объемные деформации и деформации формоизменения не независимы и нельзя использовать определяющие соотношения, в которых шаровые части и девиаторы тензоров напряжений и деформаций разделяются и связаны независимыми уравнениями.

2.14. Длительная прочность при ползучести, ее зависимость от температуры и параметров технологии изготовления

Эта тема исследовалась, например, в работах [1, 16, 18, 26, 46, 52–58, 114, 189, 209, 246].

2.15. Экспериментальное исследование износостойкости при истирании, ее зависимость от пары трения, вида и количества наполнителя, температуры, давления, облучения

Эта тема столь специфична и обширна, что остается за рамками данного обзора. Она исследовалась, например, в работах [43, 238–242, 247–254] (см. список литературы в работе [43]).

2.16. Изучение проявлений анизотропии упругих, вязкопластических и прочностных свойств, изучение связи анизотропии композитов с особенностями технологии изготовления

Эта тема столь обширна, что полностью остается за рамками данного обзора.

2.17. Экспериментальное и теоретическое исследование особенностей поведения материалов при неодноосных нагрузжениях

В частности, исследование возможностей по моделированию влияния объемной ползучести и гидростатического давления и его скачков на механическое поведение (на кривые испытаний и эффективные свойства) композитов и способности разных версий определяющих соотношений описывать влияние вида

напряженно-деформированного состояния, в частности дилатацию и разноопротивляемость растяжению–сжатию при ползучести и других видах нагружения. Анализ пределов применимости постулатов о независимости объемной деформации от касательных напряжений (от девиатора тензора напряжений), а сдвиговых деформаций – от среднего напряжения (давления), об упругой связи между объемной деформацией и средним напряжением в точке (т.е. пренебрежения объемной ползучестью), постулата о постоянстве коэффициента Пуассона и постулата о несжимаемости материала в зависимости от диапазонов температур и нагрузок. Конечно, исследования анизотропии и поведения полимеров и композитов при неодноосных нагрузжениях требуют гораздо более обширного списка программ испытаний, чем одиночные программы 2.1–2.16, с которых следует начинать исследование, но это темы последующих работ.

2.18. Динамические испытания разного рода

Эта обширная тема осталась за рамками данного обзора, ограниченного квазистатическими испытаниями.

3. САМЫЕ ИНФОРМАТИВНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА НАЧАЛЬНОМ ЭТАПЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ДИАГНОСТИКА ТИПА ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛА

На начальном этапе исследований по проектированию и отработке программ испытаний, методик регистрации данных испытаний и их обработки можно ограничиться только сериями испытаний 2.1, 2.3–2.8 по программам $\varepsilon(t) = at$ и (14), (19), (27) (рис. 1–17). Каждая из них требует проведения, как минимум, 5–7 испытаний при разных параметрах программ нагружения (их количество надо умножить на 3–5 повторных испытаний для осреднения и оценки разброса). Если нужны свойства при разных температурах, то потребуется 15–30 испытаний при разных параметрах программ нагружения. Например, испытания на ползучесть следует проводить при 3–4 значениях температуры (на первом этапе – лишь при комнатной температуре) и при 4–6 уровнях напряжения (не выше 0.5...0.7 предела прочности при максимальной температуре). При этом длительность испытания (еще один важный параметр) должна быть достаточно большой, чтобы все особенности развития ползучести проявились на кривых ползучести. В испытаниях на восстановление при нулевой нагрузке (14) появляется еще один параметр нагрузления – длительность стадии восстановления (или ее отношение к длительности стадии ползучести под нагрузкой).

Одна из самых информативных программ испытаний – нагружение с последующей полной разгрузкой и наблюдением восстановления (19) (рис. 12а) для и построения кривой нагружения–разгрузки–восстановления – см. выше, рис. 7, 10, 13, 14, а детально – в работах [42, 43, 87, 128].

С помощью испытаний вида (19) (лучше серии испытаний с различными максимальными напряжениями и скоростями нагружения и, возможно, при разных уровнях температуры, если требуется исследовать зависимость свойств от температуры) удобно провести предварительную диагностику типа поведения материала (в первом приближении), если характеризовать его категориями упругий, вязкоупругий, вязкопластичный, упруговязкопластичный:

1) если кривая разгрузки ложится на кривую нагрузки при достаточно низких скоростях деформирования (нет петли гистерезиса), то материал можно считать упругим в исследованном диапазоне напряжений, деформаций, скоростей нагружения и температур (рис. 7, 13, 14) [42];

2) если петля гистерезиса есть (рис. 7, 10, 13, 14), но нет остаточной деформации (она достаточно быстро полностью исчезает после разгрузки, становится меньше допуска), то материал можно считать вязкоупругим;

3) если петля гистерезиса есть и сохраняется остаточная деформация (рис. 7, 10, 13, 14) (после полной разгрузки и длительной выдержки деформация стремится к ненулевой горизонтальной “асимптоте”, восстановление “выдыхается”), то нельзя пренебрегать способностью материала накапливать необратимую деформацию и материал следует рассматривать как упруговязкопластичный [43];

4) если выполняются условия п. 3), но кривая нагружения (и разгрузки) не зависит от скорости нагружения (в исследованном диапазоне скоростей и температур), а остаточная деформация практически не релаксирует (восстановление заканчивается за малое время, например, равное длительности стадии нагружения–разгрузки, и далее деформация не меняется с течением времени), то материал можно считать упругопластичным.

Усложнение программы испытаний (19) введением дополнительной стадии выдержки при постоянной ненулевой нагрузке (после первой стадии нагрузки, перед стадией разгрузки) весьма полезно для уточнения “диагноза”: если на этой стадии наблюдается рост деформации (ползучесть), то материал можно квалифицировать как упруговязкопластичный или вязкоупругий, а если деформация постоянна, то как упругий или

упругопластичный (различие между ними будет заметно на стадии разгрузки, как было описано выше).

В принципе для такого экспресс-анализа типа поведения материала можно провести серию испытаний на обратную ползучесть, т.е. нагружение прямоугольным импульсом напряжения, быструю (“мгновенную”) разгрузку и последующую выдержку при нулевой (или почти нулевой) нагрузке. Но по сути испытания будут проводиться по той же программе нагружения, имеющей очертание трапеции, но нагрузка и разгрузка будут считаться “мгновенными” (это упрощение, схематизация программы нагружения при обработке результатов испытаний).

В сущности, перечисленные качественные свойства можно рассматривать как первичные индикаторы для предварительного выбора класса определяющих соотношений, которые стоит использовать для описания поведения материала. Этих грубых свойств недостаточно для выбора конкретного определяющего соотношения и необходимы привлечение данных дополнительных испытаний и учет более тонких эффектов поведения материала, проявляющихся как при нагружениях (19), так и при других программах испытаний (при циклических нагружениях, при ступенчатой ползучести и т.п.).

Лучше не только провести испытания по программе (19) на сжатие, растяжение и сдвиг (многие материалы обладают разноопротивляемостью, выражаящейся не только в разномодульности, но и разном виде кривых ползучести и деформирования при растяжении и сжатии), но и провести испытания еще и по программе, дополненной таким же циклом с изменением знака нагрузки, причем в двух версиях: сначала растяжение – потом сжатие и наоборот. Это естественный подход к программам циклического нагружения (серия испытаний 2.11) с симметричным циклом и с отнулевым циклом (рис. 26–28); последние в ряде случаев удобно или целесообразно проводить по схеме трехточечного изгиба [255–269] (см. списки литературы статей [268, 269]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье описаны цели и система программ квазистатических испытаний полимеров и композитов для всестороннего изучения их вязкоупругопластических свойств (всей совокупности всех наблюдаемых в испытаниях эффектов), арсеналы возможностей пяти нелинейных определяющих соотношений вязкоупругопластичности по их описанию и методология анализа данных испытаний и выбора адекватных определяющих соотношений для их моделирования. Рассмотрены

линейное интегральное определяющее соотношение вязкоупругости Больцмана–Вольтерры (1) и четыре нелинейных определяющих соотношений вязкоупругопластичности (5), (17), (20) и (25),(26), последнее из которых учитывает взаимное влияние эволюции структуры и процесса деформирования, указаны списки моделируемых и не моделируемых ими эффектов и индикаторы (не)применимости определяющих соотношений, удобные для быстрой проверки по данным испытаний, приведены ссылки на работы, в которых эти определяющие соотношения и их свойства анализируются детально. Описаны испытания для предварительной диагностики типа поведения материала (в первом приближении), если характеризовать его категориями упругий, вязкоупругий, вязкопластичный, упруговязкопластичный, и методология выбора адекватной модели для описания поведения конкретного материала. Указаны признаки физической нелинейности поведения материалов, т.е. индикаторы неприменимости линейного интегрального соотношения вязкоупругости Больцмана–Вольтерры, которые можно обнаружить в испытаниях по разным программам нагружения, способы очертить диапазон линейности поведения вязкоупругого материала. Изученные определяющие соотношения, составленные списки моделируемых ими эффектов, индикаторы применимости, методики идентификации и описанная система программ испытаний материалов составляют арсенал эффективных инструментов для описания поведения полимеров и композитов с полимерной матрицей.

Эта работа – вводная, полуобзорная (панорамная) статья цикла статей, посвященных особенностям поведения, определяющим соотношениям и системам программ квазистатических испытаний вязкоупругопластичных материалов (в частности полимеров и композитов с полимерной матрицей) для комплексного изучения их свойств и для выбора, идентификации и верификации подходящих моделей. Панорамный (“стволовой”) характер этой статьи, бегло затрагивающей или намечающей многие важные темы, будет дополнен в следующих статьях цикла более детальным и глубоким анализом специальных вопросов, конкретных моделей, их арсеналов возможностей и индикаторов их применимости, удобных для быстрой экспериментальной проверки, конкретных видов испытаний (например, испытаний на сдвиг, на изгиб и при сложном напряженном состоянии, в частности испытаниях образцов-колец и толстых труб) и эффектов, наблюдавшихся в испытаниях и описываемых разными моделями. Ряд статей (продолжающих работы [42, 43, 57, 192, 194, 214, 238, 268, 269] и др.) будет посвящен анализу данных испытаний по системе программ, особенностям методик испытаний (например, на изгиб [268, 269] или на растяжение

труб с внутренним давлением [57, 192, 194]) и совершенствованию методов обработки их данных, комплексной характеристизации свойств и моделированию поведения конкретных полимеров (полиэтилены, ПТФЭ, ПЭТФ, сверхвысокомолекулярный ПЭ, полифениленсульфид, полиэфирэфиркетон, полилактид, полиамид-6) и композитов на их основе [42, 43, 214, 238]. Ведь даже по чистому ПТФЭ (и другим материалам) в научной литературе представлены только разрозненные данные испытаний по отдельным программам образцов, изготовленных из разного сырья в разных условиях по различным технологиям, которые нельзя использовать вместе для выбора, идентификации и всесторонней верификации определяющих соотношений для описания всего комплекса вязкоупругопластических свойств ПТФЭ [43].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-20056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brinson H.F., Brinson L.C. Polymer Engineering Science and Viscoelasticity. Springer Science & Business Media, 2008.
2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: НОТ, 2008.
3. Берлин А.А. Баженов С.Л., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Изд. дом “Интеллект”, 2009.
4. Leblanc J.L. Filled Polymers. Boca Raton: CRC Press, 2010.
5. Авдейчик С.В. Машиностроительные фторокомпозиты: структура, технология, применение. Гродно, 2012.
6. Логинов Б.А., Виллемсон А.Л., Бузник В.М. Российский фторополимеры: история, технологии, перспективы. М: Гиицветмет, 2013.
7. Bergstrom J.S. Mechanics of Solid Polymers. Theory and Computational Modeling. Elsevier, William Andrew, 2015.
8. Люкишин Б.А., Шилько С.В., Панин С.В., Машков Ю.К., Корниенко Л.А. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017.
9. Porto M., Caputo P., Loise V., Shanin E., Teltayev B., Rossi C. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 4. Art. 742. P.1.
10. Han C.D. Rheology and Processing of Polymeric Material. Oxford: Oxford University Press, 2007. V.1–2.
11. Denn M.M. Polymer Melt Processing. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008.
12. Бурлов В.В., Крыжановский В.К., Николаев А.Ф. Технология полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2008.

13. Аржакова О.В., Аржаков М.С., Бадамшина Э.Р. и др. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 12.
14. Злотин С.Г., Егорова К.С., Анаников В.П. и др. // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 12. С. 1
15. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций. М.: Наука, 1966.
17. Ильюшин А.А., Победря Б.Е. Основы математической теории термовязкоупругости. М.: Наука, 1970.
18. Москвитин В.В. Сопротивление вязкоупругих материалов (применительно к зарядам ракетных двигателей на твердом топливе). М.: Наука, 1972.
19. Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости. М.: Мир, 1974.
20. Работнов Ю.Н. Элементы наследственной механики твердых тел. М.: Наука, 1977.
21. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
22. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
23. Москвитин В.В. Циклическое нагружение элементов конструкций. М.: Наука, 1981.
24. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981.
25. Гольдман А.Я. Объемная деформация пластмасс. Л.: Машиностроение, 1984.
26. Гольдман А.Я. Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов. Л.: Химия, 1988.
27. Мошев В.В., Свищков А.Л., Гаршин О.К., Евлямпиева С.Е., Роговой А.А., Ковров В.Н., Комар Л.А., Голотина Л.А. Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997.
28. Tschoegl N.W. The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior. Heidelberg: Springer, 1989.
29. Leonov A.I., Prokunin A.N. Non-linear Phenomena in Flows of Viscoelastic Polymer Fluids. London: Chapman and Hall, 1994.
30. Drozdov A.D. Mechanics of Viscoelastic Solids. New York: Wiley, 1998.
31. Gupta R.K. Polymer and Composite Rheology. New York: Marcel Dekker, 2000.
32. Deformation and Fracture Behaviour of Polymers/ Ed. by W. Grellmann, S. Seidler. Berlin: Springer, 2001.
33. Strobl G.R. The Physics of Polymers : Concepts for Understanding their Structures and Behavior. Berlin; New York: Springer, 2007.
34. Knauss W.G., Emri I., Lu H. // Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics/ Ed. by W.N. Sharpe. New York: Springer, 2008. P. 49.
35. Lakes R.S. Viscoelastic Materials. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2009.
36. Malkin A.Y., Isayev A.I. Rheology: Conceptions, Methods, Applications. 2 ed. Toronto: ChemTec Publ., 2012.
37. Christensen R.M. Mechanics of Composite Materials. New York.: Dover Publ., 2012.
38. Argon A.S. The Physics of Deformation and Fracture of Polymers. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2013.
39. Krempel E., Khan F. // Int. J. Plasticity. 2003. V. 19. P. 1069.
40. Kastner M., Obst M., Brummund J., Thielsch K., Ulbricht V. // Mech. Mater. 2012. V. 52. P. 40.
41. Kwakye-Nimo S., Inn Y., Yu Y., Wood-Adams P.M. // Rheol. Acta. 2022. V. 61. P. 373.
42. Khokhlov A.V., Shaporev A.V., Stolyarov O.N. // Mech.Compos. Mater. 2023. V. 59. № 1. P.129.
43. Хохлов А.В., Охлопкова А.А., Слепцова С.А., Бабайцев А.В., Лазарева Н.Н., Тарасова П.Н., Волинова О.С., Ушканов А.А., Шапорев А.В., Гулин В.В. // Композиты и наноструктуры. 2023. Т.1 5. № 3. С. 170.
44. Качанов Л.М. Теория ползучести. М.: Физматгиз, 1960.
45. Бугаков И.И. Ползучесть полимерных материалов. М.: Наука, 1973.
46. Betten J. Creep Mechanics. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
47. Polymer Testing. 3 ed./ Ed. by W. Grellmann, S. Seidler. Munich: Hanser, 2022.
48. Хохлов А.В. // Изв. РАН. МТТ. 2007. № 2. С. 147.
49. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2019. Т. 23. № 4. С. 671.
50. Khokhlov A.V. // Phys. Mesomechanics. 2024. V. 27. № 3. P.229.
51. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2018. № 1.
52. Ильюшин А.А. // Механика тв. тела. 1967. № 3. С. 21.
53. Fatemi A., Yang L. // Int. J. Fatigue. 1998. V. 20. № 1. P. 9.
54. Локощенко А.М. Ползучесть и длительная прочность металлов. М.: Физматлит, 2016.
55. Хохлов А.В. // Изв. РАН. МТТ. 2009. № 4. С. 121.
56. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2016. № 3. С. 524.
57. Khokhlov A.V. // Mech. Compos. Materials. 2021. V. 57. № 6. P. 731.
58. Schippers C., Tsarkova L.A., Bahners T., Guttman J.S., Cleve E. // Macromol. Mater. Eng. 2021. V. 306. P. 2100443.
59. Flory A., McKenna G.B. // Mech. Time-Dependent Mater. 2004. V. 8. № 1. P. 17.
60. Sorvari J., Malinen M. // Mech. Time-Dependent Mater. 2007. V. 11. № 2. P. 143.
61. Knauss W.G., Zhao J. // Mech. Time-Dependent Mater. 2007. V. 11. № 3. P. 199.
62. Craiem D., Rojo F.J., Atienza J.M., Armentano R.L., Guinea, G.V. // Phys. Med. Biol. 2008. V. 53. P. 4543.
63. McClung A., Ruggles-Wrenn M. // J. Press. Vessel Technol. 2009. V. 131. № 3. P. 31405.

64. Duenwald S.E., Vanderby R., Lakes R.S. // *Biorheology*. 2010. V. 47. P. 1.
65. Stan F., Fetecau C. // *Composites B*. 2013. V. 47. P. 298.
66. Di Paola M., Fiore V., Pinnola F., Valenza A. // *Mech. Mater.* 2014. V. 69. № 1. P. 63.
67. Fernandes V.A., De Focatiis D.S. // *Polym. Testing*. 2014. V. 40. P. 124.
68. Mathiesen D., Vogtmann D., Dupaix R. // *Mech. Mater.* 2014. V. 71. P. 74.
69. Sweeney J., Bonnerb M., Ward I. // *J. Mech. Behavior Biomed. Mater.* 2014. V. 37. P. 12.
70. Zhang H., Lamnawar K., Maazouz A., Maia J.M. // *Rheol. Acta*. 2015. V. 54. № 2. P. 121.
71. Хохлов А.В. // Изв. РАН. МТТ. 2018. № 3. С. 81.
72. Khokhlov A.V. // *Mechan. Compos. Mater.* 2018. V. 54. № 4. P. 473.
73. Wen L., Wang J., Guo Y., Hu W. // *Polymer*. 2021. V. 235. P. 124306.
74. Duan X., Yuan H., Tang W., He J., Guan X. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 568.
75. Stankiewicz A., Juscinski S. // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 4605.
76. Commins T., Sivior C.R. // *Proc. Roy. Soc. A*. 2023. V. 479. P. 20220830.
77. Gavrilov A.A., Kramarenko E.Y. // *J. Chem. Phys.* 2024. V. 160. № 11. P. 114901-1.
78. Khokhlov A.V., Gulin V.V. // *Mech. Compos. Mater.* 2024. Pt. 2. V. 60. № 2. P. 259.
79. Qi H., Boyce M. // *Mech. Mater.* 2005. V. 37. № 8. P. 817.
80. Khan A.S., Farrokh B. // *Int. J. Plasticity*. 2006. V. 22. P. 1506.
81. McClung A.J.W., Ruggles-Wrenn M.B. // *Polym. Testing*. 2008. V. 27. P. 908.
82. Хохлов А.В. // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 4. С. 2.
83. Хохлов А.В. // Изв. РАН. МТТ. 2019. № 2. С. 29.
84. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2020. Т. 24. № 3. С. 469.
85. Diani J., Fayolle B., Gilormini P. // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 601.
86. Drozdov A.D., Klitkou R., Christiansen J. // *Mech. Res. Commun.* 2013. V. 48. P. 70.
87. Khokhlov A.V. // *Mech. Compos. Materi.* 2019. V. 55. № 2. P. 195.
88. Jiang Y., Zhang J. // *Int. J. Plasticity*. 2008. V. 24. № 9. P. 1481.
89. Launay A., Maitournam M.H., Marco Y., Raoult I., Szmytki F. // *Int. J. Plasticity*. 2011. V. 27. P. 1267.
90. Darabi M.K., Al-Rub R.K.A., Masad E.A., Huang C. W., Little D.N. // *Int. J. Plasticity*. 2012. V. 35. P. 100.
91. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2017. Т. 21. № 2. С. 326.
92. Хохлов А.В. // Деформация и разрушение материалов. 2017. № 7. С. 7.
93. Khokhlov A.V. // *Moscow Univ. Mech. Bull.* 2018. V. 73. № 2. P. 39.
94. Хохлов А.В. // Композиты и наноструктуры. 2024. Т. 16. № 1. С.20.
95. Friis E. A., Lakes R. S., Park J. B. // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. № 12. P. 4406.
96. Hilton H.H. // *J. Elast.* 2001. V. 63. P. 221.
97. Tschoegl N.W., Knauss W.G., Emri I. // *Mech. Time-Depend. Mater.* 2002. V. 6. № 1. P. 3.
98. Конек Д.А., Войцеховски К.В., Плескачевский Ю.М., Шилько С.В. // Mex. композиц. материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 1. С. 35.
99. Pandini S., Pegoretti A. // *Polym. Eng. Sci.*, 2008. V. 48. № 7. P. 1434.
100. Grassia L., D'Amore A., Simon S. L. // *J. Rheol.* 2010. V. 54. № 5. P. 1009.
101. Shekhar H., Sahasrabudhe A. D. // *Prop., Explos., Pyrotech.* 2011. V. 36. № 6. P. 558.
102. Tscharnuter D., Jerabek M., Major Z., Lang R. W. // *Mech. Time-Depend. Mater.* 2011. V. 15. № 1. P. 15.
103. Cui H. R., Tang G. J., Shen Z. B. // *Prop., Explos., Pyrotech.* 2016. V. 41. № 5. P. 835.
104. Хохлов А.В. // Mex. композиц. материалов и конструкций. 2018. Т. 24. № 3. С. 407.
105. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2019. Т. 23. № 2. С. 304.
106. Khokhlov A.V. // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2019. № 10. P. 956.
107. Работнов Ю.Н., Паперник Л.Х., Степанычев Е.И. // Mex. полимеров. 1971. № 1. С.7 4.
108. Findley W.N., Lai J.S., Onaran K. *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials*. Amsterdam: North Holland, 1976.
109. Knauss W. G., Emri I. // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. № 1. P. 86.
110. Arzoumanidis G.A., Liechti K.M. // *Mech. Time-Depend. Mater.* 2003. V. 7. № 3. P. 209.
111. Brown E.N., Dattelbaum D.M. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 9. P. 3056.
112. Hamouda B.H., Laiarinandrasana L., Piques R. // *Int. J. Plasticity*. 2007. V. 23. № 8. P.1307.
113. Быков Д.Л., Пелешко В.А. // Изв. РАН. МТТ. 2008. № 6. С. 40.
114. Хохлов А.В. // Изв. РАН. МТТ. 2008. № 2. С. 140.
115. Kim J.W., Medvedev G.A., Caruthers J.M. // *Polymer*. 2013. V. 54. № 15. P. 3949.
116. Drozdov A.D. // *Mech. Mater.* 2014. V. 69. P. 116.
117. Khokhlov A.V. // *Moscow Univ. Mech. Bull.* 2016. V. 71. № 6. P. 132.
118. Yun K.-S., Park J.-B., Jung G.-D., Youn S.-K. // *Int. J. Solids Struct.* 2016. V. 34. P. 118.
119. Хохлов А.В. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. № 6. С 31.
120. Огородников Е.Н., Радченко В.П., Унгарова Л.Г. // Вестн. Пермского нац. исслед. политех. ун-та. Механика. 2018. № 3. С. 147.
121. Luo C., Pei J., Zhuo W., Niu Y., Li G. // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 63. P. 39813.
122. Kulichikhin V.G., Malkin A.Y. // *Polymers*. 2022. V. 14. № 1262. P. 1.
123. Хохлов А.В., Гулин В.В. // Физ. мезомеханика. 2023. Т. 26. № 4. С. 41.

124. Khan A.S., Lopez-Pamies O. // Int. J. Plasticity. 2002. V. 18. P. 1359.
125. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2017. Т. 21. № 1. С. 160.
126. Хохлов А.В., Гулин В.В. // Физ. мезомеханика. 2024. Т. 27. № 5.
127. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2018. Т. 80. № 4. С. 477.
128. Хохлов А.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2018. Т. 22. № 2. С. 293.
129. Хохлов А.В. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2017. №3 . С. 93.
130. Хохлов А.В. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 6. С. 92.
131. Радченко В.П., Шапиевский Д.В. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2006. Вып. 43. С. 99.
132. Dandrea J., Lakes R.S. // Mech. Time-Depend. Mater. 2009. V. 13. P. 303.
133. Khan F., Yeakle C. // Int. J. Plasticity. 2011. V. 27. P. 512.
134. Хохлов А.В. // Композиты и наноструктуры. 2022. Т. 14. № 4. С. 208.
135. Khokhlov A.V. // Moscow Univ. Mech. Bul. 2021. V. 76. № 1. P. 7.
136. Хохлов А.В. // Мех. композиц. материалов и конструкций. 2019. Т. 25. № 2. С. 259.
137. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2013. Т. 75. № 4. С. 257.
138. Хохлов А.В., Гулин В.В. // Вестн. Пермского нац. исслед. политехн. ун-та. Механика. 2024. № 1. С. 112.
139. Scott-Blair G.W., Coppen F. // J. Scientific Instr. 1942. V. 19. P. 88.
140. Scott Blair G.W. // J. Sci. Instrum. 1944. V. 21. № 5. P. 80.
141. Scott-Blair G.W., Caffyn J. // Nature. 1945. V. 155. P. 171.
142. Nutting P. // J. Frankline Inst. 1921. V. 191. P. 679.
143. Gemant A. // Phys. 1936. V. 7. P. 311.
144. Nutting P. // J. Frankline Inst. 1943. V. 235. P. 513.
145. Gemant A. // Phil. Mag. (Ser. 7). 1938. V. 25. P. 540.
146. Работнов Ю.Н. // Прикл. математика и механика. 1948. Т. 12. № 1. С. 53.
147. Герасимов А.Н. // Прикл. математика и механика. 1948. Т. 12. № 3. С. 251.
148. Слонимский Г.Л. // Докл. Н СССР. 1961. Т. 140. № 2. С. 343.
149. Шермергор Д.Т. // Прикл. механика и техн. физика. 1966. № 6. С. 118.
150. Мешков С.И. // Прикл. механика и техн. физика. 1967. № 4. С. 147.
151. Meshkov S.I., Pachevskaja G.N., Postnikov V.S., Rossikhin Yu.A. // Int. J. Eng. Sci. 1971. V. 9. P. 387.
152. Caputo M., Mainardi F. // Riv. Nuovo Cimento. 1971. V. 1. № 2. P. 161.
153. Koeller R. // ASME J. Appl. Mech. 1984. V. 51. P. 299.
154. Koeller R. // Acta Mechanica. 1986. V. 58. P. 251.
155. Bagley R., Torvik P. // J. Rheol. 1986. V. 30. P. 133.
156. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск: Наука и техника, 1987.
157. Bagley R.L. // AIAA J. 1989. V. 27. № 10. P. 1412.
158. Friedrich Chr. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1993. V. 46. P. 307.
159. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. // Appl. Mech. Rev. 1997. V. 50. № 1. P. 15.
160. Podlubny I. Fractional Differential Equations. San Diego: Acad. Press, 1999.
161. Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J. Theory and Applications of Fractional Differential Equations. North-Holland Mathematics Studies, 204. Amsterdam: Elsevier, 2006.
162. Mainardi F. Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity: An Introduction to Mathematical Models. London: Imperial College Press, 2010.
163. Rossikhin Yu., Shitikova M. // Fract. Calc. Appl. Anal. 2007. V. 10. № 2. P. 111.
164. Mainardi F. Fractional Calculus and Waves in Linear Viscoelasticity. An introduction to mathematical models. Hackensack: World Scientific, 2010.
165. Mainardi F., Spada G. // Eur. Phys. J. Special Topics. 2011. V. 193. P. 133.
166. Sasso M., Palmieri G., Amodio G. // Mech. Time-Depend. Mater. 2011. V. 15. P. 367.
167. Katicha S.W., Apeagyei A.K., Flitsch G.W., Louazzi A. // Mech. Time-Depend. Mater. 2014. V. 18. № 3. P. 555.
168. Pirrotta A., Cutrona S., Di Lorenzo S. // Acta Mechanica. 2015. V. 226. № 1. P. 179.
169. Огородников Е.Н., Радченко В.П., Унгарова Л.Г. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2016. Т. 20. № 1. С. 167.
170. Lei D., Liang Y., Xiao R. Physica A. 2018. V. 490. P. 465.
171. Rossikhin Yu.A., Shitikova M.V. // Handbook of Fractional Calculus with Applications. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2019. V. 7. P. 139.
172. Nadzharyan T.A., Kostrov S.A., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y. // Polymer. 2018. V. 142. P. 316.
173. Bonfanti A., Kaplan J.L., Charras G., Kabla A. // Soft Matter. 2020. V. 16. P. 6002.
174. Шитикова М.В. // Изв. РАН. МТТ. 2022. № 1. С. 3.
175. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2014. Т. 76. № 4. С. 343.
176. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2015. V. 77. № 1. С. 60.
177. Наместников В.С., Работнов Ю.Н. // Прикл. механика и техн. физика. 1961. Т. 2. № 4. С. 148.
178. Дергунов Н.Н., Паперник Л.Х., Работнов Ю.Н. // Прикл. механика и техн. физика. 1971. № 2. С. 76.
179. Работнов Ю.Н., Паперник Л.Х., Степанычев Е.И. // Мех. полимеров. 1971. № 3. С. 391.
180. Работнов Ю.Н., Паперник Л.Х., Степанычев Е.И. // Мех. полимеров. 1971. № 4. С. 624.
181. Работнов Ю.Н., Суворова Ю.В. // Изв. АН СССР. МТТ. 1972. № 4. С. 41.

182. Суворова Ю.В. // Мех. полимеров. 1977. № 6. С. 976.
183. Осокин А.Е., Суворова Ю.В. // Прикл. математика и механика. 1978. Т. 42. № 6. С. 1107.
184. Суворова Ю.В., Алексеева С.И. // Мех. композит. материалов. 1993. № 5. С. 602.
185. Суворова Ю.В., Алексеева С.И. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. № 5. С. 47.
186. Алексеева С.И. // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 4. С. 471.
187. Суворова Ю.В. // Изв. РАН. МТТ. 2004. № 1. С. 174.
188. Алексеева С.И., Фроня М.А., Викторова И.В. // Композиты и наноструктуры. 2011. № 2. С. 28.
189. Хохлов А.В. // Вестн. машиностроения. 2017. № 6. С. 39.
190. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2019. Т. 81. № 2. С. 146.
191. Khokhlov A.V. // Moscow Univ. Mech. Bull. 2019. V. 74. № 4. P. 83.
192. Хохлов А.В. // Мех. композиц. материалов и конструкций. 2020. Т. 26. № 2. С. 224.
193. Khokhlov A.V. // Moscow Univ. Mech. Bull. 2020. V. 75. № 3. P. 59.
194. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2022. Т. 84. № 2. С. 168.
195. Хохлов А.В. // Композиты и наноструктуры. 2022. Т. 14. № 2. С. 60
196. Fung Y.C. // Biomechanics, Its Foundations and Objectives /Ed. by Fung Y.C., N. Perrone, M. Anliker New Jersey: Prentice-Hall, 1972. P. 181.
197. Фанг Я.Ч. // Мех. полимеров. 1975. № 5. С. 850.
198. Woo S. L.-Y. // Biorheology. 1982. V. 19. P. 385.
199. Sauren A.A., Rousseau E.P. // J. Biomech. Eng. 1983. V. 105. P. 92.
200. Fung Y.C. Biomechanics. Mechanical Properties of Living Tissues. New York: Springer-Verlag, 1993.
201. Funk J.R., Hall G.W., Crandall J.R., Pilkey W.D. // J. Biomech. Eng. 2000. V. 122. P. 15.
202. Sarver J.J., Robinson P.S., Elliott D.M. // J. Biomech. Eng. 2003. V. 125. № 5. P. 754.
203. Abramowitch S.D., Woo S.L.-Y. // J. Biomech. Eng. 2004. V. 126. P. 92.
204. Nekouzadeh A., Pryse K.M., Elson E.L., Genin G.M. // J. of Biomechanics. 2007. V. 40. № 14. P. 3070.
205. De Frate L.E., Li G. // Biomech. Modeling Mechanobiol. 2007. V. 6. № 4. P. 245.
206. Duenwald S.E., Vanderby R., Lakes R.S. // Acta Mechanica. 2009. V. 205. P. 23.
207. De Pascalis R., Abrahams I.D., Parnell W.J. // Proc. Roy. Soc. A. 2014. V. 470. P. 20140058.
208. Babaee B., Abramowitch S.D., Elson E.L., Thomopoulos S., Genin G.M. // J. Roy. Soc. Interface. 2015. V. 12. P. 20150707.
209. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2016. Т. 78. № 4. С. 452.
210. Шестериков С.А., Юмашева М.А. // Изв. АН СССР. МТТ. 1984. № 1. С. 86.
211. Радченко В.П., Самарин Ю.П. // Мех. композит. материалов. 1983. Т. 19. № 2. С. 231.
212. Хохлов А.В. // Деф. разруш. материалов. 2017. № 10. С. 2.
213. Хохлов А.В. // Пробл. прочности и пластичности. 2021. Т. 83, № 4. С. 443.
214. Хохлов А.В., Столяров О.Н., Некрасов В.В., Шапорев А.В. // Мех. композиц. материалов и конструкций. 2022. Т. 28. № 1. С. 112.
215. Хохлов А.В. // Вестн. Пермского нац. исслед. политехн. ун-та. Механика. 2023. № 1. С. 142.
216. Гохфельд Д.А., Садаков О.С. Пластичность и ползучесть элементов конструкций при повторных нагрузлениях. М.: Машиностроение, 1984.
217. Larson R.G. Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions. Boston: Butterworth, 1988.
218. Takagi H., Dao M., Fujiwara M. // Mater. Transactions. 2014. V. 55. № 2. P. 275.
219. Chinh N.Q., Szommer P. // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 611. P. 333.
220. Петухов Д.С., Келлер И.Э. // Вестн. Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. 2016. Т. 20. № 3. С. 496.
221. Кайбышев О.А. Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984.
222. Nieh T.G., Wadsworth J., Sherby O.D. Superplasticity in Metals and Ceramics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997.
223. Padmanabhan K.A., Vasin R.A., Enikeev F.U. Superplastic Flow: Phenomenology and Mechanics. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
224. Segal V.M., Beyerlein I.J., Tome C.N., Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I. Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation. New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2010.
225. Cao Y. // Mech. Time-Depend. Mater. 2007. V. 11. P. 159.
226. Megahed M., Ponter A.R.S., Morrison C.J. // Int. J. Mech. Sci. 1984. V. 26. № 3. P. 149.
227. Еникеев Ф.У. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 10. С. 44.
228. Бхаттачария С.С., Быля О.И., Васин Р.А., Подманабхан К.А. // Изв. РАН. МТТ. 2009. № 6. С. 169.
229. Mochugovskiy A.G., Mosleh A.O., Kotov A.D., Khokhlov A.V., Kaplanskaya L.Y., Mikhaylovskaya A.V. // Materials. 2023. V. 16. № 1. 445. P.1.
230. Эглит М.Э., Якубенко А.Е., Зайко Ю.С. // Тр. Математич. н-та им. В.А. Стеклова. 2018. Т. 300. с. 229.
231. Быков Д.Л., Казаков А.В., Коновалов Д.Н., Мельников В.П., Милёхин Ю.М., Пелецко В.А., Садовничий Д.Н. // Изв. РАН. МТТ. 2014. № 5. С. 76.
232. Cao W., Kim Y.R. // Mech. Mater. 2016. V. 92. P. 235.
233. Khokhlov A.V. // Mech. Compos. Mater. 2023. V. 59. № 3. P. 441.
234. Khokhlov A.V. // Mater. Phys. Mech. 2024. V. 52. № 4. P. 82.
235. Stolin A.M., Khokhlov A.V. // Moscow Univ. Mech. Bull. 2022. V. 77. № 5. P. 127.

236. *Khokhlov A.V.* // Moscow Univ. Mech. Bull. 2023, V. 78. № 4. P. 91.
237. *Хохлов А.В.* // Пробл. прочности и пластичности. 2015. Т. 77. № 2. С. 139.
238. *Kapitonova I.V., Tarasova P.N., Okhlopkova A.A., Lazareva N.N., Khokhlov A.V.* // Tribology Online. 2023. V. 18. № 2. P. 10.
239. *Хатипов С.А., Артамонов Н.А.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. №3. С.89.
240. *Khatipov S.A., Serov S.A., Sadovskaya N.V., Konovala E.M.* // Polymer Science A. 2012. V. 54. № 9. P. 684.
241. *Хатипов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 5. С. 64.
242. *Обвинцов А.Ю., Серов С.А., Садовская Н.В., Хатипов С.А., Бузник В.М.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. Т. 12. № 10. С. 52.
243. *Khokhlov A.V., Gulin V.V.* // Mech. Compos. Mater. 2024. V. 60. № 3. P.473.
244. *Голуб В.П.* // Прикл. механика. 1987. Т. 23. № 12. С. 3.
245. *Drozdov A.D.* // Int. J. Solids Struct. 2010. V. 47. P. 3221.
246. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006.
247. *Машков Ю.К., Полещенко К.Н., Поворознюк С.Н., Орлов П.В.* Трение и модификация материалов трибосистем. М.: Наука, 2000.
248. *Машков Ю.К., Кропотин О.В.* Трибофизика и структурная модификация материалов трибосистем. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009.
249. *Кропотин О.В.* Дис. ... канд. техн. наук. Томск: Ин-т физики прочности и материаловедения СО РАН, 2016.
250. *Friedrich K.; Zhang Z.; Schlarb A.* // Compos. Sci. Technol. 2005, V. 65. P. 2329.
251. *Panin S.V., Alexenko V.O., Buslovich D.G.* // Polymers. 2022. V. 14. № 5. P. 975.
252. *Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O., Buslovich D.G., Bochkareva S.A., Lyukshin B.A.* // Materials. 2020. V. 13. № 2. P. 338.
253. *Panin S.V., Kornienko L.A., Ivanova L.R., Suan T.N., Korchagin M.A., Shil'ko S.V., Pleskachevskii Yu.M.* // J. Fricti. Wear. 2015. V. 36. P. 249.
254. *Bochkareva S.A., Panin S.V., Lyukshin B.A., Lyukshin P.A., Grishaeva N.Yu., Matolygina N.Yu., Aleksenko V.O.* // Phys. Mesomech. 2020. V. 23. № 2. P. 147.
255. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.
256. ГОСТ Р 57866-2017 Композиты полимерные. Метод определения характеристик при изгибе.
257. ISO 14125. Fibre-reinforced Plastic Composites. Determination of Flexural Properties
258. ASTM D7264/D7264M-07. Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials.
259. ASTM D2344/D2344M-13. Standard Test Method for Short-beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and their Laminates.
260. *Полилов А.Н., Татусь Н.А.* Биомеханика прочности волокнистых композитов. М.: Физматлит, 2018.
261. *Jalali S.J., Taheri F.* // J. Compos. Mater. 1999. V. 33. № 23. P. 2134.
262. *Sideridis E., Papadopoulos G.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. № 1. P. 63.
263. *Rácz Zs., Vas L.M.* // Compos. Interfaces. 2005. V. 12. № 3-4. P. 325.
264. *Mujika F.* // Polymer Testing. 2007. V. 27. № 7. P. 869.
265. *Hara E., Yokozeiki T., Hatta H., Iwahori Y., Ishikawa T.* // Composites A. 2014. V. 67. P. 77.
266. *Insausti N., Adarraga I., De Gracia J., Arrese A., Mujika F.* // Polym. Testing. 2020. V. 82. P. 106288.
267. *Guseinov K., Sapozhnikov S.B., Kudryavtsev O.A.* // Mech. Compos. Mater. 2022. V. 58. № 2. P. 223.
268. *Хохлов А.В.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2025, № 2.
269. *Хохлов А.В., Галышев С.Н., Аманов Б.И., Орлов В.И.* // Физ. мезомеханика. 2025, т. 28, № 2.