УДК 539.3

О.К. Гаришин

Институт механики сплошных сред УрО РАН (Пермь)

НЕЛИНЕЙНАЯ УПРУГОВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Abstract

The phenomenological model of nonlinear-elastic visco-plastic medium intended for exposition of mechanical behavior of polymeric materials polyolefine group and nanocomposites on their basis is developed.

In model the differential approach to build-up of the constitutional equations, grounded on interpretation of mechanical behavior of a material by means of symbolic circuits, and also additive decomposition of rate deformation tensor of medium on elastic, plastic and viscous parts is used. Comparison of model results with experiment has yielded satisfactory outcomes.

It is supposed, that the given procedure will be used for evaluating mechanical behavior not only pure polymers, but also polymeric nanocomposites type of polyolefin/clay. These data are necessary for understanding of peculiarities of mechanical properties of new materials formation and sampling of paths on their improvement

Полимеры полиолефиновой группы (полиэтилены, полипропилены и т.п.), а также различные композиты на их основе являются одними из наиболее распространенных на сегодняшний день конструкционных материалов. Эти материалы обладают сложным внутренним строением [1–3]. Многие из них способны к частичной кристаллизации, то есть в них можно наблюдать хорошо выраженную структурную неоднородность на нано- и микроуровне. При определенных условиях данные полимеры способны испытывать очень большие деформации (в опытах на растяжение они могут достигать десятков и даже сотен процентов), сопровождаемые пластическим и вязким течением.

Для описания сложного механического поведения таких систем была разработана соответствующая феноменологическая модель нелинейной упруговязкопластической среды. Предлагаемая модель является дальнейшим развитием дифференциального подхода к построению определяющих уравнений, основанного на интерпретации механического поведения материала с помощью символьных схем. Ранее этот подход был использован для описания упругопластического поведения подобных полимеров [4–5]. Таких схем в настоящее время известно достаточно много (схемы Максвелла, Кельвина–Фойгта, Пойнтинга–Томпсона и т. д.). Их основные достоинства: 1) физическая прозрачность каждого из математических выражений; 2) простота конструирования модели из отдельных элементов. Благодаря большому выбору способов соединения элементов на схеме есть дополнительные возможности для разработки модели, сочетающей точное описание поведения среды с содержанием минимального числа внутренних переменных.

В модели используется аддитивное разложение тензора скоростей деформации среды $\mathbf{D}$ на упругую $\mathbf{D}_{el}$, пластическую $\mathbf{D}_{pl}$ и вязкую $\mathbf{D}_{vs}$ части (аналогичное разложению, предложенному Пальмовым [6–7]: $\mathbf{D} = \mathbf{D}_{el} + \mathbf{D}_{pl}$). Такой подход не совместим с мультипликативным разложением деформационного градиента $\mathbf{F}$ на упругую $\mathbf{F}_{el}$, пластичную $\mathbf{F}_{pl}$ и вязкую $\mathbf{F}_{vs}$ составляющие, которое широко используется в настоящее время (например, разложение Ли для упругопластической среды $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{el}\,\mathbf{F}_{pl}$). Поэтому в модели фигурирует только деформационный градиент всей среды $\mathbf{F}$. Для отдельных элементов это понятие как внутренний параметр не рассматривается. Такой подход позволил избежать ряда дополнительных трудностей, связанных в основном с термодинамическим обоснованием используемых выражений.

При описании механического поведения пластического элемента схемы гиперповерхность пластичности задавали в пространстве деформаций, что позволило

не использовать в определяющих уравнениях объективных производных от тензоров напряжений, выбор которых требует обычно соответствующего обоснования.

Символьная схема модели состоит из двух параллельных ветвей, содержащих по два последовательно соединенных элемента: а) упругого (1) и пластического (3); б) упругого (2) и вязкого (4). Она показана на рис. 1. Для такой комбинации элементов будут выполняться следующие соотношения тензоров скоростей деформаций ($\mathbf{D}_i$) и напряжений ($\mathbf{T}_i$): $\mathbf{D} = \mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_3 = \mathbf{D}_2 + \mathbf{D}_4$; $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 = \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_4$.

Первая ветвь (упругопластическая) моделирует поведение агломератов из более жестких кристаллитов, их перемещение и разрушение при деформировании. Вторая (вязкоупругая) описывает течение аморфной части полимера между ламелями внутри кристаллитов и в пространстве около кристаллитов и частиц. Как показали эксперименты, эти процессы протекают практически независимо, что и послужило обоснованием выбора данной символьной схемы.

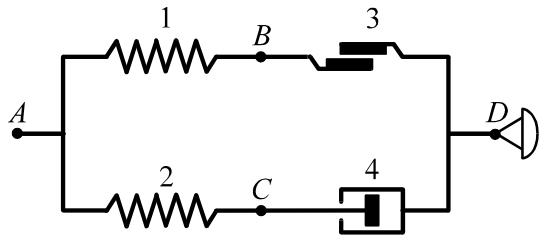

Рис. 1. Расчетная символьная схема упруговязкопластической модели

Для вычисления тензоров напряжений Коши $\mathbf{T}_i$ в упругих элементах ($i = 1, 2$) использовали стандартные уравнения нелинейной теории упругости. При этом считали, что объем тела и температура в процессе деформации не меняются. Объемную плотность свободной энергии для каждого i-го элемента записывали в виде потенциала Трелоара w_i, который выражается через свой тензор растяжения $\mathbf{V}_i$ как

$$w_i = C_i(\operatorname{tr} \mathbf{V}_i^2 - 3)\,. \tag{1}$$

Поведение пластического элемента определяли по аналогии с основными уравнениями пластического течения Прандтля–Рейсса [8]. Связь между девиатором тензора пластических напряжений $\mathbf{T}_{\mathrm{pl}}$ и тензором скорости пластической деформации $\mathbf{D}_{\mathrm{pl}}$ задавали в следующем виде:

$$\mathbf{D}_{\mathrm{pl}} = \sqrt{\frac{\mathbf{D}_{\mathrm{pl}} \cdot \mathbf{D}_{\mathrm{pl}}}{\operatorname{dev} \mathbf{T}_{\mathrm{pl}} \cdot \operatorname{dev} \mathbf{T}_{\mathrm{pl}}}}\, \operatorname{dev} \mathbf{T}_{\mathrm{pl}}\,, \tag{2}$$

Для замыкания системы определяющих уравнений использовали пропорциональную зависимость между девиатором тензора $\mathbf{D}$ и девиатором тензора скоростей деформации пластического элемента $\mathbf{D}_{\mathrm{pl}}$,

$$\sqrt{\operatorname{dev} \mathbf{D}_{\mathrm{plast}} \cdot \operatorname{dev} \mathbf{D}_{\mathrm{plast}}} = \kappa \sqrt{\operatorname{dev} \mathbf{D} \cdot \operatorname{dev} \mathbf{D}}\,, \tag{3}$$

где κ – неотрицательный параметр, показывающий, какую долю составляет скорость пластической деформации в общей скорости деформирования среды. Если κ=0, то материал ведет себя как чисто упругий; $0 < \kappa < 1$ – как упругопластический с упрочнением; $\kappa = 1$ соответствует идеальной пластичности; и, наконец, при $\kappa > 1$ кривая нагружения становится ниспадающей, т.е. происходит разупрочнение

материала. В модели параметр к задавали через функцию текучести Ф в следующем виде:

$$\kappa = \begin{cases} 0, & \Phi(\mathbf{V}) < q, \\ \varsigma(q), & \Phi(\mathbf{V}) = q, \end{cases} \tag{4}$$

где $q = \max \Phi(\mathbf{V})$.

Считали, что функция текучести Ф для пластического элемента, с помощью которой формируется критерий развития в среде пластических деформаций, зависит только от тензора **V** (зависимости от других параметров состояния среды в этой работе не рассматривались). В данном случае это гиперповерхность пластичности в пространстве деформаций, разделяющая области упругого и пластического поведения материала (в классической теории пластического течения ее чаще задают в пространстве напряжений). Таким образом, пластическое деформирование среды происходит в том и только в том случае, когда Ф имеет максимальное значение за всю предыдущую историю ее существования. В главных удлинениях выражение для Ф имеет вид

$$\Phi_2 = V_{\text{int}} = \sqrt{\operatorname{dev}\mathbf{V}\cdot\operatorname{dev}\mathbf{V}} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{(\lambda_1-\lambda_2)^2+(\lambda_2-\lambda_3)^2+(\lambda_3-\lambda_1)^2}\ . \tag{5}$$

Для одноосного растяжения сжимаемого материала получаем

$$\lambda_1 = \lambda,\ \ \lambda_2 = \lambda_3 = \sqrt{1/\lambda} \Rightarrow \Phi_2 = \sqrt{2/3}\left[\lambda - \sqrt{1/\lambda}\right].$$

Таким образом, для описания пластического поведения материала надо знать зависимость $\varsigma(q)$. Ее можно получить из анализа экспериментальных кривых.

Тензор напряжения для вязкого элемента ($\mathbf{T}_4$) и его девиатор рассчитывали по формулам (η – сдвиговая вязкость, σ_0 – среднее напряжение или отрицательное давление):

$$\mathbf{T}_4 = 2\eta\mathbf{D}_4 + (-\sigma_0)\mathbf{I}\,, \tag{6}$$

$$\operatorname{dev}\mathbf{T}_4 = 2\eta\operatorname{dev}\mathbf{D}_4\,. \tag{7}$$

Таким образом, для того чтобы описать нелинейное упруговязкопластическое поведение среды с помощью данной модели, необходимо знать четыре зависимости: упругие характеристики $C_1(q)$ и $C_2(q)$, пластический параметр $\kappa(q)$ и вязкость $\eta(q)$. В качестве инвариантной меры деформации использовали параметр $q = \max \Phi(\mathbf{V})$ [см. формулу (4)].

Для определения этих зависимостей была разработана оригинальная методика проведения соответствующих механических экспериментов. Предложено осуществлять циклическое деформирование материала с возрастающей амплитудой в режиме: растяжение → релаксация напряжений в течение определенного времени t_r → уменьшение деформаций до нулевого значения растягивающей силы → релаксация напряжений на время t_r → следующий цикл деформирования. Такой режим позволяет разделить вязкоупругое и упругопластическое поведение образца в одном эксперименте и самостоятельно изучить их.

Методика была опробована на чистом полиэтилене ПЭВП марки РА производства ОАО «Оргсинтез» (г. Казань). Это частично кристаллизующийся полимер, т.е. в нем можно наблюдать хорошо выраженную структурную

неоднородность на нано- микроуровне даже при отсутствии наполнителя. Растяжение проводили до того момента, пока в образце не начинала формироваться «пластическая шейка», т.е. до $\lambda \approx 1{,}5\ldots1{,}6$. Скорость деформирования $d\lambda/dt$ при растяжении и сжатии образца равнялась 1 мин.$^{-1}$. Время релаксации t_r составляло 10 минут.

Вычисления проводили в два этапа. На первом этапе считали, что среда упруго-пластическая, т.е. рассматривали равновесное нагружение материала (настолько медленное, что релаксационные процессы, связанные с вязким течением среды, можно не учитывать) (рис. 2). При этом упругую жесткость упругого элемента № 1 для максимальной на данном цикле деформации можно определить по кривой разгрузки, проходящей через «равновесные» точки, помеченные ○ (конец релаксации после нагрузки) и * (конец релаксации после разгрузки), так как этот процесс считали чисто упругим. Из решения задачи о прохождении упругой кривой через эти две точки можно определить значения параметра C_1 (в момент ○ для каждого цикла).

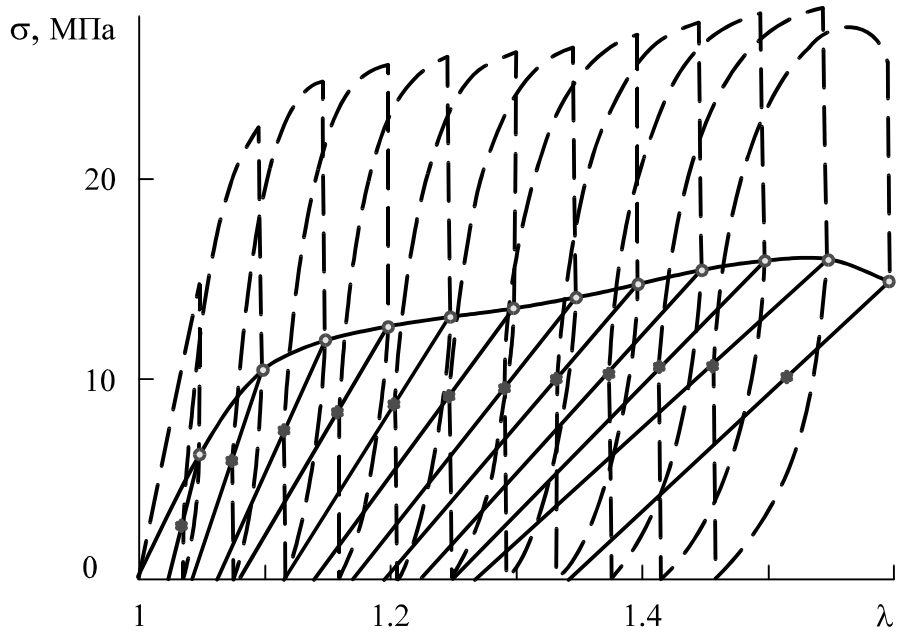

Рис. 2. Схема циклического равновесного нагружения (без учета вязких свойств среды); штриховые линии – эксперимент, сплошные – расчет

На рис. 3 показана соответствующая модельная зависимость $C_1(q)$ для данного материала. Как видно из данного графика, с увеличением деформации среды значение этого параметра падает, что отражает накопление внутренней поврежденности в среде.

C_1 — это упругий параметр, зависящий от необратимых структурных перестроек среды в процессе деформации, т.е. от тех процессов, что ведут к появлению остаточных пластических деформаций. К ним можно отнести разрушение и переориентацию надмолекулярных образований (в полиолефинах это кристаллические образования различного масштабного уровня — ламели, сферолиты и т.п.), повороты и разрушение частиц наполнителя (если он есть), изменения в других возможных дефектах структуры и т.д.

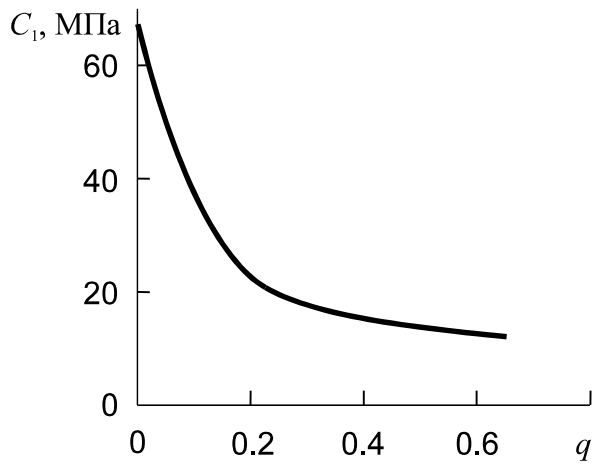

Рис.3. Зависимость жесткости упругого элемента № 1 от параметра q.

Зависимость пластического параметра к от q (который в отличие от λ не зависит от вида нагружения) подбирали из пошаговых упругопластических решений модельной задачи (исключив на этом этапе вязкую составляющую модели) так, чтобы добиться максимального совпадения с экспериментом. В данном случае это означает что расчетная кривая, соответствующая увеличению нагрузки, должна пройти через «кружки», а разгрузочные зависимости – через «кружки» и «звездочки» (см. рис. 2). Искомая зависимость показана на рис. 4.

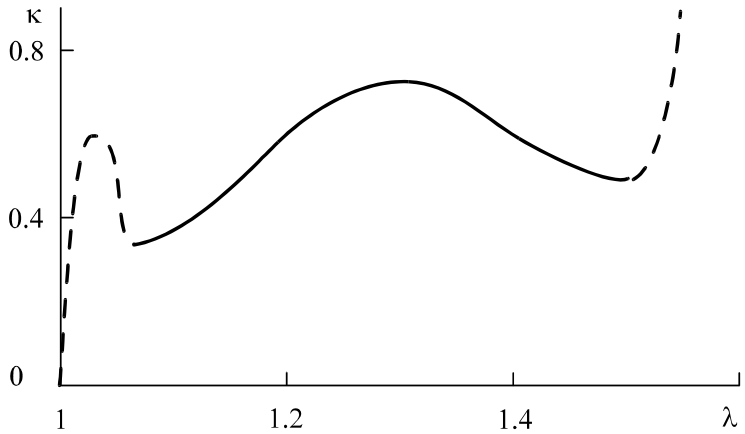

Рис. 4. Зависимость пластического параметра к от λ.

Поскольку первый цикл нагрузки заканчивался при λ = 1,05, то по имеющейся опытной информации довольно сложно судить о том, как развивается пластичность в самом начале нагружения. Поэтому данный участок зависимости к(λ) показан штриховой линией. В настоящее время планируется проведение соответствующих экспериментов по уточнению этого вопроса.

Резкий «взлет» кривой к(λ) при больших деформациях (он также выделен штрихами) можно объяснить возникновением и развитием пластической шейки, в результате чего НДС в материале образца уже нельзя считать однородным. Использование модели на данном участке нагружения становится неправомерным, хотя

при определенной доработке с ее помощью можно описать и этот процесс. Одно из предполагаемых направлений дальнейшего развития предлагаемого подхода как раз и состоит в обобщении модели на случай зарождения и распространения «шейки».

Определив искомые параметры C_1 и к, соответствующие «равновесному» упругопластическому деформированию среды (1-й и 3-й элементы символьной схемы), можно перейти к поиску вязко-упругих характеристик среды: C_2 (упругий параметр 2-го элемента) и η (динамическая вязкость 4-го элемента). Эти параметры подбирали аналогично, стараясь добиться наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных зависимостей σ(λ).

Считали, что C_2 отвечает за упругие свойства аморфной фазы полимера, которая не испытывает структурных перестроек в процессе деформирования среды. Поэтому в модели C_2 считали постоянной величиной. Задавая различные значения константы C_2 и подбирая соответствующий вид кривой η(q), было установлено, что оптимальная с точки зрения совпадения расчета и эксперимента величина C_2 равна примерно 80 МПа. Для Нео-Гука это соответствует начальному модулю Юнга E_0 = 480 МПа, что хорошо согласуется с известными данными о полиэтилене.

Вторая ветвь схемы описывает течение аморфной части полимера между ламелями внутри кристаллитов и в пространстве около кристаллитов. По мере того как к аморфной части добавляются осколки кристаллитов и под действием напряжений формируются новые кристаллиты, увеличивается вязкость аморфной части.

На рис. 5 показана расчетная зависимость η(λ), а на рис. 6 – сравнение окончательных расчетных кривых и эксперимента.

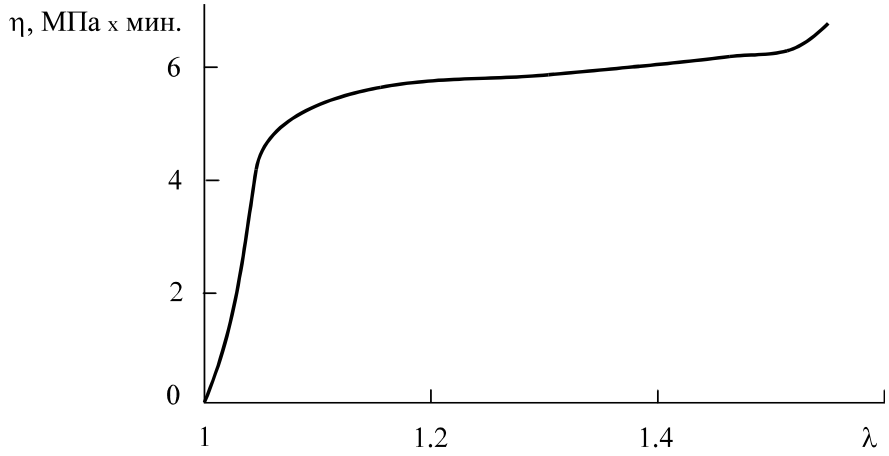

Рис. 5. Зависимость вязкости η от λ. C_2 = 80 МПа

Как видно из последнего графика, данная модель позволила достаточно точно описать реальное циклическое нагружение полиэтилена с увеличивающейся на каждом цикле деформацией. На первых циклах совпадение практически полное. Заметное расхождение наблюдается на последних циклах, но там уже идет формирование шейки и образец теряет свою макрооднородность.

Возможно дальнейшее усовершенствование модели, например, за счет введения не одного, а нескольких вязких элементов с различными временами релаксации. Используемое в данном подходе представление определяющих соотношений с помощью символьных схем позволяет без особых сложностей ввести в модель эти изменения.

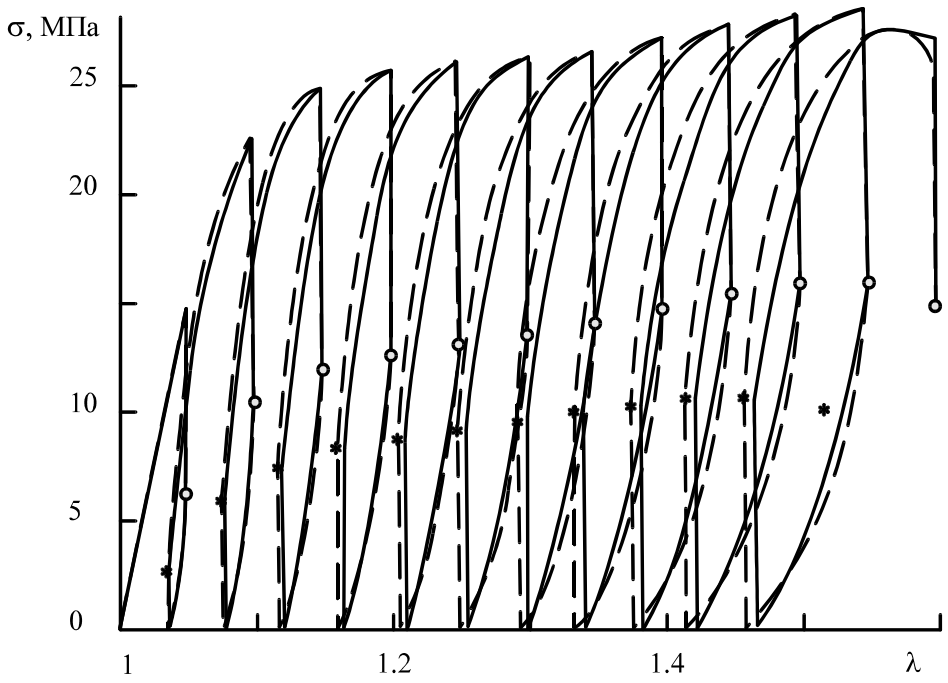

Рис. 6. Кривые циклического упруговязкопластического нагружения; штриховые линии – эксперимент, сплошные – расчет

Предполагается, что данная методика будет использована для описания механического поведения не только чистых полимеров, но и полимерных нанокомпозитов типа полиолефин/глина с учетом влияния наноструктурных параметров наполнителя (степень интеркаляции, концентрация частиц и т.д.). Эти данные необходимы для понимания особенностей формирования механических свойств новых материалов и выбора путей по их улучшению.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Гранты № 09-08-00339, № 09-03-00402).

Библиографический список

1. Перепечко И.И. Ведение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
2. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.В. Статистическая физика макромолекул. – М.: Наука, 1989. – 344 с.
3. Гуль В.Е., Князев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1982. – 320 с.
4. Гаришин О.К., Свистков А.Л. Моделирование упруго-пластического поведения нанокомпозита на основе силикатного наполнителя и полиолефиновой матрицы // Мат. моделирование систем и процессов. – Пермь: Изд-во Перм гос. техн. ун-та, 2006. – № 14. – С. 56–61.

5. Simulation of the elastic-plastic behavior of polyolefin-based nanocomposites with a different structure of layered filler / O.K. Garishin, A.L. Svistkov, V.A. Gerasin, M.A. Guseva // Polymer Science. – Ser. A. – 2009. – Vol. 51, № 4. – P. 407–415.

6. Palmov V. A. Large strains in viscoelastoplasticity // Acta Mechanica. – 1997. – Vol. 125. – P. 129–139.

7. Palmov V. A. Comparison of different approaches in viscoelastoplasticity for large strain // ZAMM. – 2000. – Vol. 80. – P. 801–806.

8. Рейс Э. Учет упругой деформации в теории пластичности // Теория пластичности. – М.: Иностранная литература, 1948. – С. 202–222.

Получено 15.06.2009