

Л.А. Голотина, И.Н. Шардаков

Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРА
В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ, ВКЛЮЧАЮЩЕМ
РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД¹**

Для описания термомеханического поведения аморфных полимеров использован вариант определяющих соотношений, позволяющий учесть влияние релаксационных переходов (типа стеклования) на напряженно-деформированное состояние. Для тензорных величин, которые на феноменологическом уровне характеризуют эволюцию межмолекулярного взаимодействия, сформулированы кинетические уравнения в арениусовской форме.

Приведенные результаты численных экспериментов демонстрируют возможности системы определяющих и кинетических уравнений для описания характерных особенностей термомеханического поведения аморфных полимеров, таких как эффекты памяти формы, вынужденной высокоэластичности и обратной ползучести.

Ключевые слова: численный эксперимент, релаксационный переход, термомеханика, полимер.

Вопросам изучения термомеханического поведения полимерных материалов, в том числе при релаксационных и фазовых переходах, за последние пятьдесят лет посвящено большое количество исследований. Однако интерес к таким исследованиям и в настоящее время остается достаточно высоким, что связано, во-первых, со все более широким использованием полимерных материалов в различных областях техники, в частности в качестве материалов с памятью формы, а также композитов на их основе. Приведем лишь несколько примеров работ последних лет, близких по теме к области наших исследований [1–6].

Предмет исследования – широкий класс аморфно-кристаллических и аморфных полимеров. Данная работа посвящена исследованию влияния релаксационных переходов на деформационные процессы в аморфных полимерах в широком температурном диапазоне, содержащем интервал стеклования. Как известно [7], релаксационный пере-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-01-96032 р_урал_а) и при финансовой поддержке ФЦП (ГК № 14.740.11.0352).

ход наиболее сильно проявляется в значительном изменении величин времен релаксации (которые могут изменяться на порядки) при изменении температуры. Следствием этого являются: изменение эффективных жесткостных свойств полимера в зависимости от температуры на порядки; возможность реализации явлений «замораживания» и «размораживания» механических деформаций; проявление эффекта обратной ползучести. Все эти макроскопические проявления свойств полимерных материалов обусловлены их высокомолекулярной структурой и являются следствием изменения сегментарной подвижности полимерных цепочек за счет физических связей межмолекулярного взаимодействия. Предполагается, что макроскопические определяющие уравнения должны на феноменологическом уровне описывать механизмы влияния вышеописанных механических явлений на характер деформационных процессов.

Для описания термомеханического поведения таких материалов предложен вариант определяющих соотношений. В общем случае полимерный материал рассматривается как двухкомпонентная смесь аморфной и кристаллической структур, удельная доля которых определяется степенью кристаллизации β . Выражение для удельной свободной энергии двухкомпонентной системы имеет вид

$$F[\varepsilon(t)] = \int_0^{\beta(t)} F_c[\varepsilon(t) - \varepsilon(\tau)] d\beta(\tau) + F_a[\varepsilon(t)](1 - \beta(t)),$$

где F_c – удельная свободная энергия кристаллической структуры; F_a – удельная свободная энергия аморфной структуры. Задавая конкретный вид F_c и F_a , можно получить определяющие соотношения

$$\sigma_{ij}(t) = \partial F / \partial \varepsilon_{ij}.$$

Аморфным полимерам соответствует вариант определяющих соотношений при $\beta = 0$.

Отличительной особенностью предложенного варианта определяющих соотношений является возможность учета влияния релаксационных переходов (типа стеклования) на напряженно-деформированное состояние. Естественно, предполагается, что этот переход может осуществляться только в аморфной составляющей двухкомпонентной системы.

Удельная свободная энергия для аморфной составляющей представлена в виде

$$F_a = \frac{\mu_1}{2} e_{ij} e_{ij} + \frac{\mu_2}{2} (e_{ij} - e_{ij}^*) (e_{ij} - e_{ij}^*) + \frac{k_1}{2} \varepsilon_{kk}^2 + \\ + \frac{k_2}{2} (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*)^2 - (k_1 + k_2) \alpha_T (T - T_0) \varepsilon_{kk},$$

где μ_1 , k_1 – сдвиговой и объемный модули, характеризующие упругие свойства полимера в высокоэластическом состоянии; μ_2 , k_2 – сдвиговой и объемный модули, характеризующие упругие свойства, обусловленные межмолекулярным взаимодействием полимерной сетки; e_{ij} – компоненты девиатора тензора деформации; ε_{kk} – относительная объемная деформация; e_{ij}^* , ε_{kk}^* – соответствующие тензорные величины, которые на феноменологическом уровне характеризуют эволюцию межмолекулярного взаимодействия; T_0 – температура окружающей среды; α_T – коэффициент линейного температурного расширения аморфной фазы.

Для тензорных величин e_{ij}^* , ε_{kk}^* были сформулированы кинетические уравнения в аррениусовской форме:

$$\dot{e}_{ij}^* = A_a \exp \left[- \frac{U_a - \frac{\mu_2}{2} (e_{ij} - e_{ij}^*) (e_{ij} - e_{ij}^*)}{T_k(T)} \right] (e_{ij} - e_{ij}^*), \\ \dot{\varepsilon}_{kk}^* = A_b \exp \left[- \frac{U_b - \frac{k_2}{2} (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*)^2}{T_k(T)} \right] (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*),$$

где U_a , U_b – величины, характеризующие энергию активации сегментарной подвижности полимерной сетки за счет физических связей межмолекулярного взаимодействия; $T_k(T)$ – энергетическая температура; A_a , A_b – экспоненциальные множители, характеризующие величину, обратно пропорциональную характерному времени перехода межмолекулярных связей в равновесное состояние.

Путем численных экспериментов было установлено, что предложенная система определяющих и кинетических уравнений описывает характерные особенности термомеханического поведения аморфных полимеров. Для некоторого модельного аморфного полимерного материала рассмотрены однородные напряженно-деформированные состояния для нескольких историй силового и кинематического нагружения в температурном диапазоне, включающем интервал стеклования.

На рис. 1 представлены результаты численного эксперимента по моделированию эффекта памяти формы. Результаты представлены в относительных величинах.

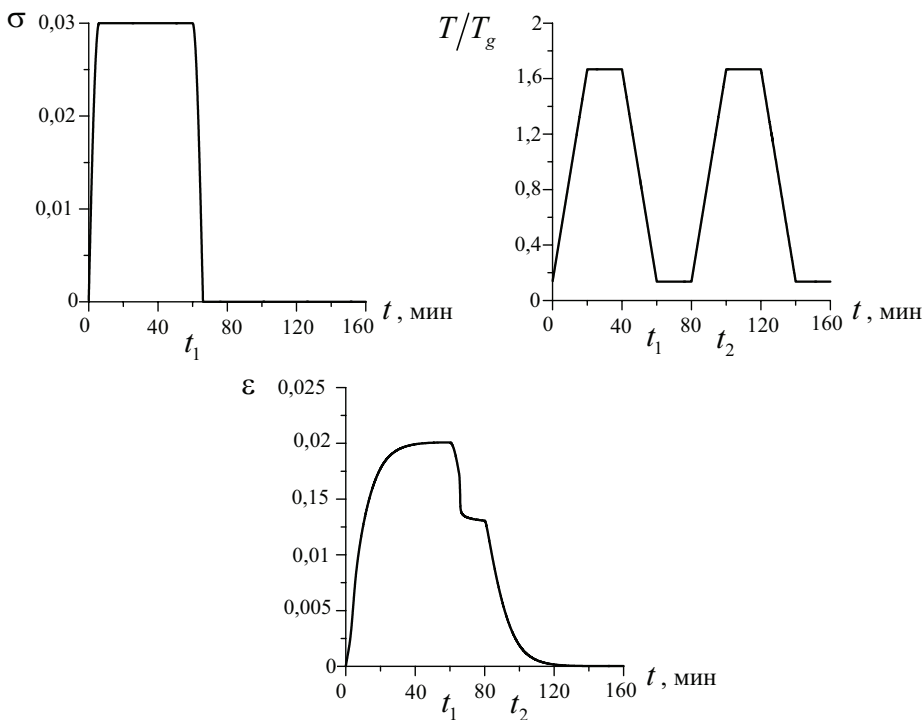


Рис. 1. Результаты численного эксперимента по моделированию эффекта памяти формы

Начальное недеформированное состояние образца – это состояние 1. Силовое нагружение образца производилось при температуре ниже температуры стеклования ($T/T_g < 1$) до значения $\sigma_x = 0,3$ и выдерживалось постоянным до момента времени $t = t_1$. При этом температура сначала повышалась до значения $T > T_g$, а затем снижалась до первоначального значения. В момент времени $t = t_1$ силовая нагрузка снималась, но в образце появлялись остаточные деформации. Это – состояние 2. С момента времени $t = t_2$ задается новый цикл изменения температуры до $T > T_g$ и обратно. Образец возвращается в исходное состояние 1.

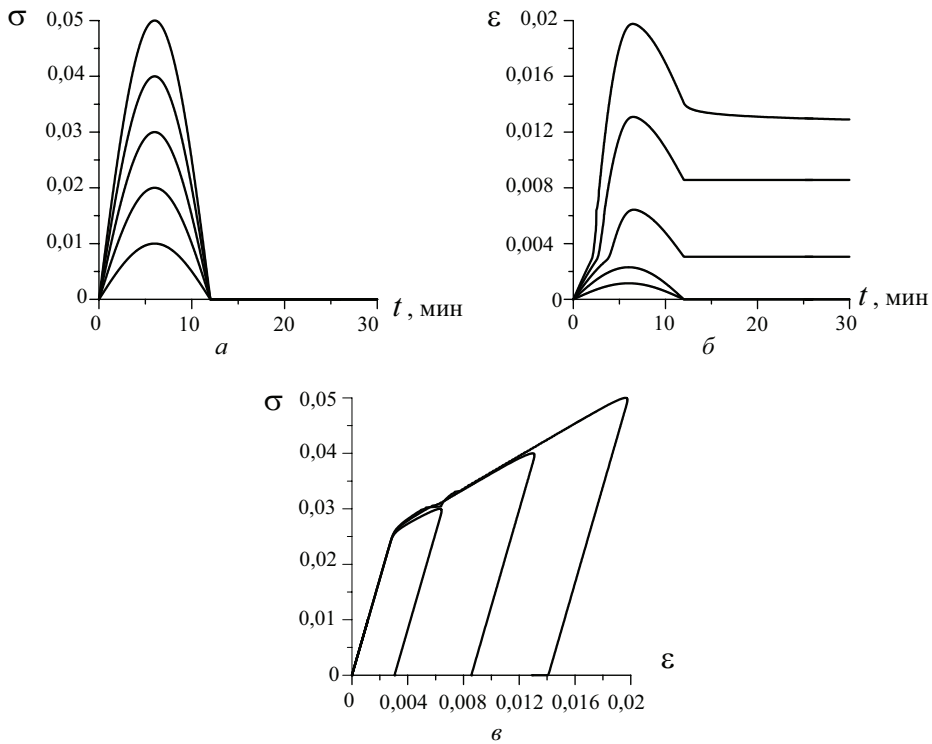


Рис. 2. Результаты численного моделирования силового изотермического деформирования при температуре ниже температуры стеклования: *а* – графики изменения заданного значения напряжения; *б* – графики отклика; *в* – графики изменения заданного значения напряжения от деформации

Результаты численного моделирования силового изотермического деформирования при температуре ниже температуры стеклования приведены на рис. 2. На рис. 2, *а* представлены графики изменения заданного значения напряжения, а на рис. 2, *б* – графики отклика (деформации ϵ_x) на соответствующее силовое воздействие. Результаты демонстрируют появление эффектов вынужденной высокоэластичности и обратной ползучести. При низких значениях максимальных напряжений материал ведет себя упруго. При определенном уровне максимальных напряжений материал проявляет повышенную деформируемость, в образце появляются остаточные деформации, а при дальнейшем увеличении максимальных напряжений в разгруженном образце наблюдается эффект обратной ползучести – уменьшение величины остаточных деформаций во времени.

Проведенные численные эксперименты позволили разработать программы экспериментального исследования термомеханического поведения аморфного полимера (ПММА) для определения материальных констант, входящих в определяющие и кинетические уравнения. Для определения модулей μ_1 и μ_2 а также энергии активации предлагается использовать результаты испытания образцов на установке DMA 242. Для определения остальных констант предлагается использовать результаты исследования при различных программах температурно-временного нагружения на универсальной испытательной машине Zwick.

Библиографический список

1. Varghese A.G., Batra R.C. Constitutive equations for thermomechanical deformations of glassy polymers // *Internation J. of Solids and Structures*. – 46 (2009). – 4079–4094.
2. Wool R.P. Tvinkling fractal theory of the glass transition // *J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Phisics*. – 46 (2008). – 2765–2778.
3. A thermo-mechanically coupled large-deformation theory for amorphouse polymers in a range which spans their glass transition / Vikas Srivastava [et al.] // *Int. J. of Plasticity*. – 26 (2010). – 1138–1182.
4. A new strain path to inducing phase transition in semi-crystalline polymers / E.N. Brown [et al.] // *Polymer*. – 48 (2007). – 2531–2536.
5. Thermomechanics of shape memory polymers: uniaxial experiments and constitutive modeling / Yipin Lui [et al.] // *Int. J. of Plasticity*. – 22 (2006). – 279–313.
6. Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода / В.П. Матвеевко [и др.]. – М.: Физматлит, 2009. – 176 с.
7. Слущкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В. Определение энергии активации сложных релаксационных процессов // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, вып. 2. – С. 1529–1555.

Получено 10.11.2010