

УДК 539.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

И.Н. Шардаков, Л.А. Голотина

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, 614013, Россия

Предмет исследования – широкий класс аморфно-кристаллических полимеров, в которых возможно устойчивое сосуществование аморфной и кристаллической фаз. При определенных термомеханических условиях аморфная фаза может переходить в кристаллическую, а также в ней возможна реализация процесса стеклования. В данной работе предложен вариант определяющих соотношений, разработанный на основе ранее развитых подходов, который описывает взаимосвязь напряженно-деформированного состояния с процессами кристаллизации и стеклования. Эти соотношения позволяют описывать эффекты вынужденной высокоэластичности, «замораживания» и «размораживания» деформированного состояния и некоторые другие. Для различных видов однородных напряженно-деформированных состояний приведены численные результаты, демонстрирующие возможности предлагаемых определяющих уравнений.

Ключевые слова: аморфно-кристаллический полимер, определяющие соотношения, численный эксперимент

MODELING OF DEFORMATION PROCESSES IN AMORPHOUS-CRYSTALLINE POLYMERS

I.N. Shardakov and L.A. Golotina

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, 614013, Russia

The present paper deals with consideration of a wide class of amorphous-crystalline polymers in which amorphous and crystalline phases may coexist. Under specific thermomechanical conditions, the amorphous phase may change into the crystalline phase, and the glass transition may take place. Using previous approaches, we have constructed a new variant of constitutive equations for describing the relationship between the stress-strain state and the crystallization and glass transition processes. The developed variant can adequately describe the effects of forced highelasticity, “freezing” and “unfreezing” of the deformed state and some others. Numerical results presented for different uniform stress-strain states demonstrate the capabilities of the proposed constitutive equations.

Keywords: amorphous-crystalline polymer, constitutive equations, numerical experiment

Предметом исследования являются полимерные материалы, в которых имеет место фазовый переход — кристаллизация. Научная проблема работы состоит в построении определяющих соотношений, которые позволяют описать взаимосвязь термомеханического поведения кристаллизующегося полимера с протекающими в нем фазовыми переходами. В предлагаемом варианте определяющих соотношений учитывается возможность реализации релаксационного перехода — стеклования в аморфной фазе. В отличие, например, от металлов, имеющих ярко выраженный фронт кристаллизации, у полимерных материалов кристаллизация распределена по временной и пространственной координатам.

Для описания пространственно-временного изменения температуры T , а также относительной степени кристаллизации β предлагается использовать систему дифференциальных уравнений, включающую в себя:

– уравнение нестационарной теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c\rho} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \frac{1}{c\rho} Q_{\beta} \frac{d\beta}{dt}; \quad (1)$$

– кинетическое уравнение кристаллизации

$$\frac{d\beta}{dt} = C_{\beta}^0 \exp\left(-\frac{E_1}{(T-T_c)} - \frac{E_2}{(T_a-T)}\right) (\beta_p(T) - \beta) (1 + C_{\beta}^1 \beta). \quad (2)$$

Здесь c , ρ , λ , — теплофизические константы; $Q_{\beta} \frac{d\beta}{dt}$ — интенсивность тепловых источников, обусловленных кристаллизацией; R — универсальная газовая постоянная; C_{β}^0 , C_{β}^1 , E_1 , E_2 , T_a , T_c — кинетические константы, определяемые экспериментально из калориметрических измерений; β_p — равновесная степень кристаллизации ($0 < \beta_p < 1$). Функциональный вид выражений в уравнении (2) может меняться в зависимости от типа процессов кристаллизации. В частности, эти процессы могут быть автокаталитическими или осуществляться по схеме автоторможения [1]. При решении краевых задач систему уравнений (1–2) необходимо дополнить соответствующими граничными и начальными условиями.

Подход к построению определяющих уравнений, которые позволяют описать эволюцию напряженно-деформированного состояния полимерного материала в процессе фазового перехода, осуществляется в рамках феноменологических теорий механики сплошных сред и использует результаты, ранее опубликованные в работах [2–5].

Кристаллизующийся полимерный материал рассматривается как двухкомпонентная смесь аморфной и кристаллической структур, удельная доля которых определяется степенью кристаллизации β . Предполагается, что в момент перехода в кристаллическое состояние каждая часть аморфной структуры полимера, пропорциональная приращению степени кристаллизации $\Delta\beta$, имеет нулевое напряженное состояние и согласована по деформированному состоянию с ранее существовавшей структурой. Такой подход идейно соответствует варианту, предложенному в статье [6], где для удельной свободной энергии двухкомпонентной системы используется выражение

$$F[\varepsilon(t)] = \int_0^{\beta(t)} F_c[\varepsilon(t) - \varepsilon(\tau)] d\beta(\tau) + F_a[\varepsilon(t)](1 - \beta(t)). \quad (3)$$

Здесь F_c и F_a — удельные свободные энергии кристаллической и аморфной структур.

Если задать конкретный вид функционалов F_c и F_a и принять во внимание формулу (3), можно получить определяющие соотношения:

$$\sigma_{ij}(t) = \partial F / \partial \varepsilon_{ij}. \quad (4)$$

Особенностью рассматриваемого варианта, в отличие от изложенного в работе [6], является возможность учитывать влияние релаксационных переходов (типа стеклования) на напряженно-деформированное состояние. Естественно, предполагается, что этот переход может осуществляться только в аморфной составляющей двухкомпонентной системы.

Предлагается представить удельную свободную энергию для аморфной составляющей в виде:

$$F_a = \frac{\mu_1}{2} e_{ij} e_{ij} + \frac{\mu_2}{2} (e_{ij} - e_{ij}^*)(e_{ij} - e_{ij}^*) + \frac{k_1}{2} \varepsilon_{kk}^2 + \frac{k_2}{2} (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*)^2 - (k_1 + k_2) \cdot \alpha_T \cdot (T - T_0) \cdot \varepsilon_{kk}. \quad (5)$$

Тогда с учетом соотношений (3–5) получаются следующие физические уравнения:

$$\begin{aligned} s_{ij} &= \frac{\partial F}{\partial e_{ij}} = \int_0^{\beta(t)} 2G [e_{ij}(t) - e_{ij}(\tau)] d\beta(\tau) + [\mu_1 e_{ij} + \mu_2 (e_{ij} - e_{ij}^*)] (1 - \beta(t)), \\ \sigma_{kk} &= 3 \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{kk}} = \int_0^{\beta(t)} \{3B_c [\varepsilon_{kk}(t) - \varepsilon_{kk}(\tau)] - 3B_c \alpha_c(T) [T(t) - T(\tau)]\} d\beta(\tau) + \\ &+ [3k_1 \varepsilon_{kk} + 3k_2 (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*) - 3(k_1 + k_2) \alpha_a (T(t) - T_0)] (1 - \beta(t)). \end{aligned} \quad (6)$$

В формулах (5), (6) приняты обозначения: G и B_c — сдвиговой и объемный модули закристаллизованной структуры; 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; $e_{ij}^*, \varepsilon_{kk}^*$ — соответствующие тензорные величины, которые на феноменологическом уровне характеризуют эволюцию межмолекулярного взаимодействия; T_0 — температура окружающей среды; s_{ij} — компоненты девиатора тензора напряжения; σ_{kk} — первый инвариант тензора напряжения; α_a и $\alpha_c(T)$ — коэффициенты линейного температурного расширения аморфной и кристаллической фаз.

Для определения тензорных величин $e_{ij}^*, \varepsilon_{kk}^*$ были построены дополнительные кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} \dot{e}_{ij}^* &= A_a \exp \left[-\frac{U_a - \frac{\mu_2}{2} (e_{ij} - e_{ij}^*)(e_{ij} - e_{ij}^*)}{T_k(T)} \right] (e_{ij} - e_{ij}^*), \\ \dot{\varepsilon}_{kk}^* &= A_b \exp \left[-\frac{U_b - \frac{k_2}{2} (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*)^2}{T_k(T)} \right] (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*), \end{aligned} \quad (7)$$

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.

Используя такие термины как «энергия активации физических связей межмолекулярного взаимодействия», «характерное время перехода межмолекулярных связей в равновесное состояние», авторы отдают себе отчет в том, что все эти параметры являются феноменологическими и отвечают на макроуровне за соответствующие процессы поведения аморфной компоненты полимерного материала.

Путем численных экспериментов, результаты которых приведены далее, было установлено, что система определяющих уравнений (6), (7) описывает характерные особенности термомеханического поведения аморфных полимеров в широком температурном диапазоне, охватывающем интервалы высокоэластичности, стеклования, застеклованного состояния и кристаллизации. Под характерными особенностями термомеханического поведения аморфной компоненты полимеров подразумеваются: эффект вынужденной высокоэластичности; «замораживание» и «размораживание» деформированного состояния. Для некоторого модельного полимерного материала, находящегося в аморфном состоянии, рассмотрены однородные напряженно-деформированные состояния для нескольких историй силового и кинематического нагружения в широком температурном диапазоне, включающем интервалы высокоэластичного и застеклованного состояний.

При моделировании однородного нестационарного деформирования исследуемого материала задача сводится к решению системы шести уравнений (трех алгебраических и трех дифференциальных) для определения шести неизвестных: трех компонент тензора деформации $\varepsilon_x(t)$, $\varepsilon_y(t)$, $\varepsilon_z(t)$ при рассмотрении процессов силового нагружения (или трех компонент тензора напряжений $\tilde{\sigma}_x(t)$, $\tilde{\sigma}_y(t)$, $\tilde{\sigma}_z(t)$ при кинематическом нагружении), а также трех компонент тензора ε^* . Для проведения численных экспериментов разработан пошаговый алгоритм, в котором на каждом шаге по времени используется метод Рунге–Кутты четвертого порядка.

1. Силовое нагружение

Рассматривается одноосное однородное напряженное состояние. задается характер изменения напряжения $\sigma_x = \sigma_x(t)$. Все остальные компоненты тензора напряжений равняются нулю. Из приведенных выше физических соотношений и кинетических уравнений определяются ненулевые компоненты тензора деформаций $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$. Здесь и далее используются компоненты напряжений, приведенные к безразмерному виду путем деления на величину модуля μ_1 : $\tilde{\sigma}_x = \sigma_x(t)/\mu_1$. При расчетах были приняты следующие значения входящих в уравнения термомеханических характеристик: $\mu_1 = 1$; $k_1 = 4,667$; $\mu_2 = 5$; $k_2 = 93,33$; $U_a = 1,0 \times 10^{-5}$, $U_b = 1,0 \times 10^{-3}$, $A_a = 1,0 \text{ сек}^{-1}$, $A_b = 0,1 \text{ сек}^{-1}$. Энергетическая температура T_k задавалась в виде линейной функции температуры.

На рисунке 1 приведены результаты моделирования изотермического деформирования при температуре ниже температуры стеклования. Многообразие зависимостей напряжений $\tilde{\sigma}_x(t)$, отличающихся друг от друга уровнем максимальных напряжений, представлено на рисунке 1, а. Рисунок 1, б содержит графики отклика (деформации ε_x) на соответствующее силовое воздействие. Из графиков видно, что система ведет себя упруго до определенного уровня максимальных напряжений. Затем в полностью разгруженном образце появляются остаточные деформации. При дальнейшем увеличении максимальных напряжений в разгруженном образце наблюдается эффект обратной ползучести — уменьшение величины остаточных деформаций во времени. Наиболее наглядно этот эффект проявляется на рисунке 1, в (см. кривую 3 в диапазоне изменения ε_x от $\sim 0,009$ до $0,007$). Кривые изменения величины энергии связей

межмолекулярного взаимодействия в процессе деформирования $U = \frac{\mu_2}{2} (e_{ij} - e_{ij}^*) (e_{ij} - e_{ij}^*)$ содержит рисунок 1, г. В полностью разгруженном образце при малых уровнях

максимальных напряжений (кривая 1) энергия U равна нулю; это обуславливает отсутствие остаточных деформаций (Рис. 1, *а–1, в*). Следует отметить, что эффект обратной ползучести наблюдается только в том случае, когда в процессе нагружения величина U превышает величину энергии активации межмолекулярных связей U_a (кривая 3, Рис. 1, *з*).

На рисунке 2 приведены результаты моделирования процесса деформирования при изменении температуры на фоне силового нагружения. Рисунок 2, *а* содержит график зависимости заданной величины напряжения $\tilde{\sigma}_x$ от времени. На рисунке 2, *б* показан график зависимости температуры образца от времени, имеющий два характерных участка. Первый из них включает интервал активного нагружения и некоторый интервал отсутствия нагрузки, при этом температура считается постоянной и равной 50°C , что ниже температуры стеклования. На втором участке температура возрастает по линейному закону до 200°C . Зависимость энергетической температуры T_k от $T(t)$ задается соотношением: $T_k = (p + q \cdot T(t)) \cdot 10^{-5}$, где $p = -1,533$, $q = 0,0327$ (1/град). На рисунке 2, *в* представлен график изменения деформации $\varepsilon_x(t)$ — отклика на суммарное (силовое и температурное) воздействие. После активного силового нагружения и разгрузки появляется остаточная деформация, которая остается постоянной до начала возрастания температуры. Затем с увеличением температуры остаточная деформация начинает уменьшаться. Известно, что такая закономерность деформационного поведения характерна для стеклующихся полимеров в окрестности температуры стеклования.

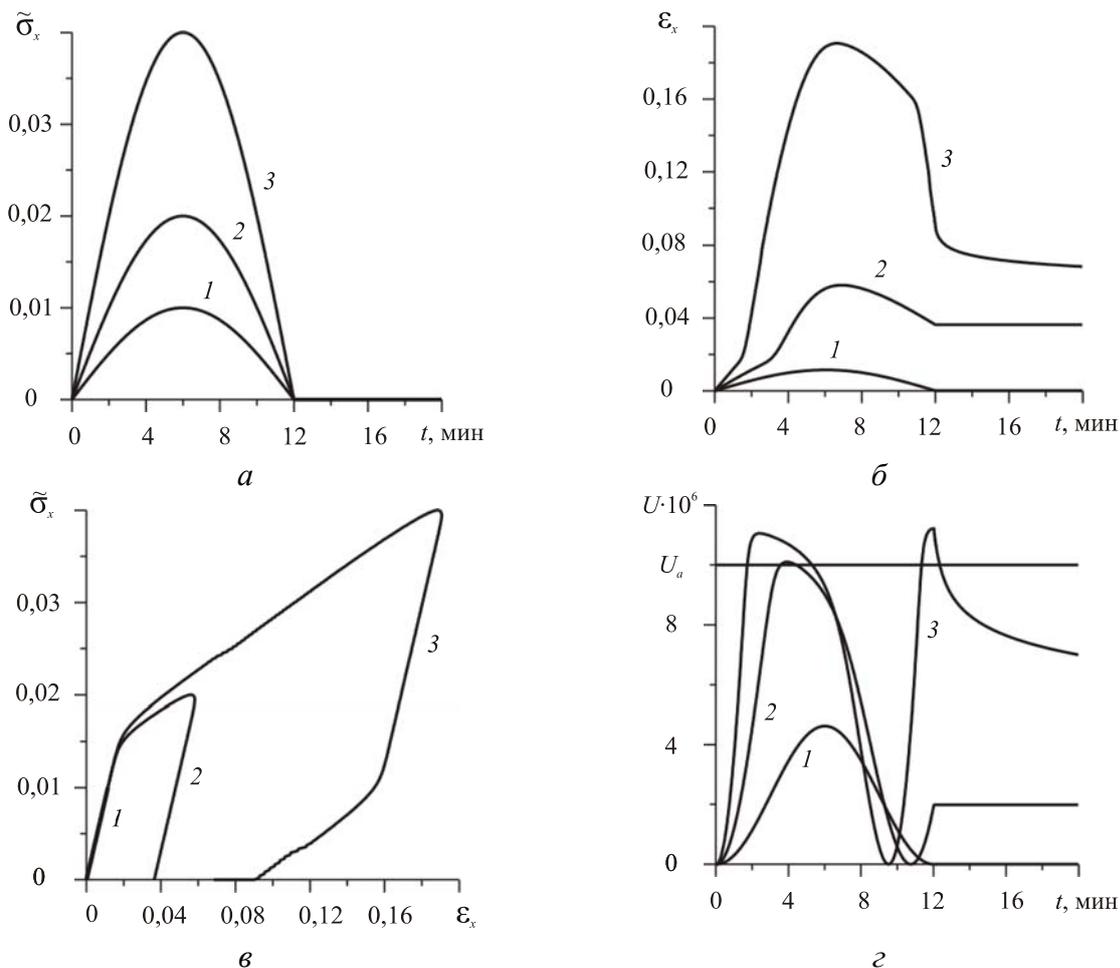


Рис. 1. Изотермическое деформирование при силовом нагружении

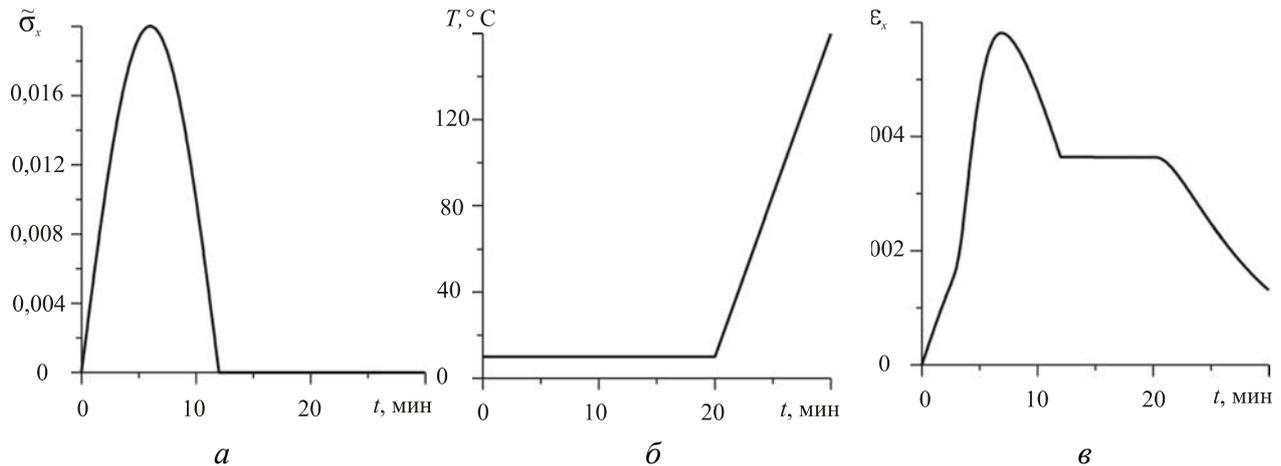


Рис. 2. Деформирование при изменении температуры на фоне силового нагружения

2. Кинематическое нагружение

В отличие от рассмотренного выше случая теперь внешнее воздействие задается изменением деформации $\varepsilon_x(t)$ во времени. Здесь откликом является компонента нормального напряжения $\tilde{\sigma}_x(t)$, которая определяется из решения совокупности физических и кинетических уравнений.

На рисунке 3 представлены результаты моделирования изотермического процесса. График изменения заданной величины деформации ε_x от времени имеет три характерных участка: участок активного увеличения деформации, участок уменьшения деформации до нулевого уровня и участок, на котором деформация равна нулю (Рис. 3, а). При малых значениях максимальной деформации материал ведет себя упругим образом — штриховые линии на рисунке 3, а и б). Сплошными линиями показано неупругое поведение при более высоком значении максимальной деформации. Изменение величины отклика (напряжения $\tilde{\sigma}_x$) во времени содержит рисунок 3, б. На первом участке деформирования напряжение нелинейно возрастает, на втором — появляются отрицательные напряжения, которые на третьем участке начинают релаксировать. Две зависимости $\tilde{\sigma}_x(t)$, соответствующие двум значениям температуры $T = 50^\circ\text{C}$ и $T = 100^\circ\text{C}$, показаны на рисунке 3, в. При более высоких значениях температуры (штрихпунктирная линия) релаксация напряжений происходит более активно.

Рисунок 4 демонстрирует результаты численных экспериментов при различных режимах изменения температуры на фоне кинематического нагружения. На рисунке 4, а приведен закон деформирования, имеющий два характерных участка: активное увеличение деформации и выдержку при постоянном уровне деформации. При заданной закономерности деформирования рассмотрены три режима изменения температуры (Рис. 4, б). Рисунок 4, в содержит отклики образца (напряжения $\tilde{\sigma}_x$) на заданные кинематические и температурные воздействия. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют трем режимам изменения температуры. Для первого участка деформирования характерно нелинейное увеличение $\tilde{\sigma}_x$, не пропорциональное изменению деформаций. На втором участке происходит процесс релаксации напряжений, ускоряющийся по мере увеличения температуры.

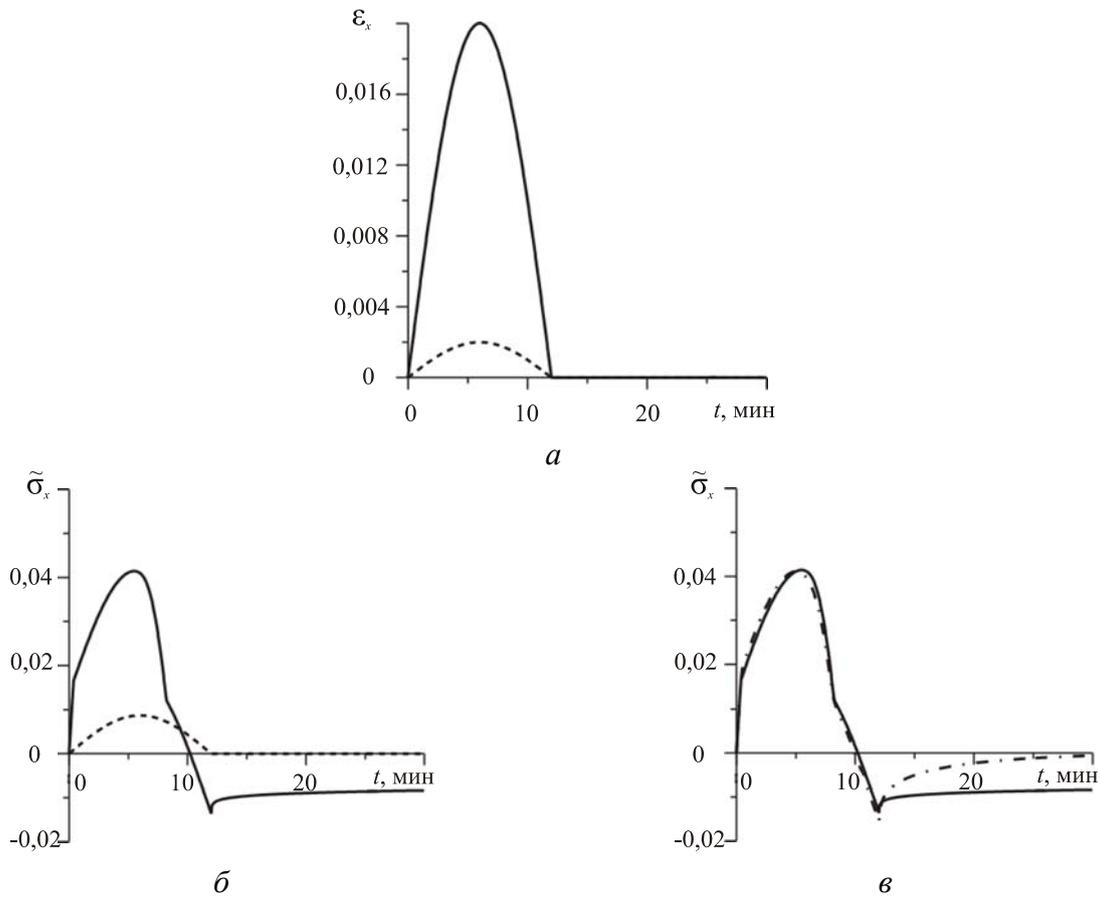


Рис. 3. Изотермическое кинематическое нагружение

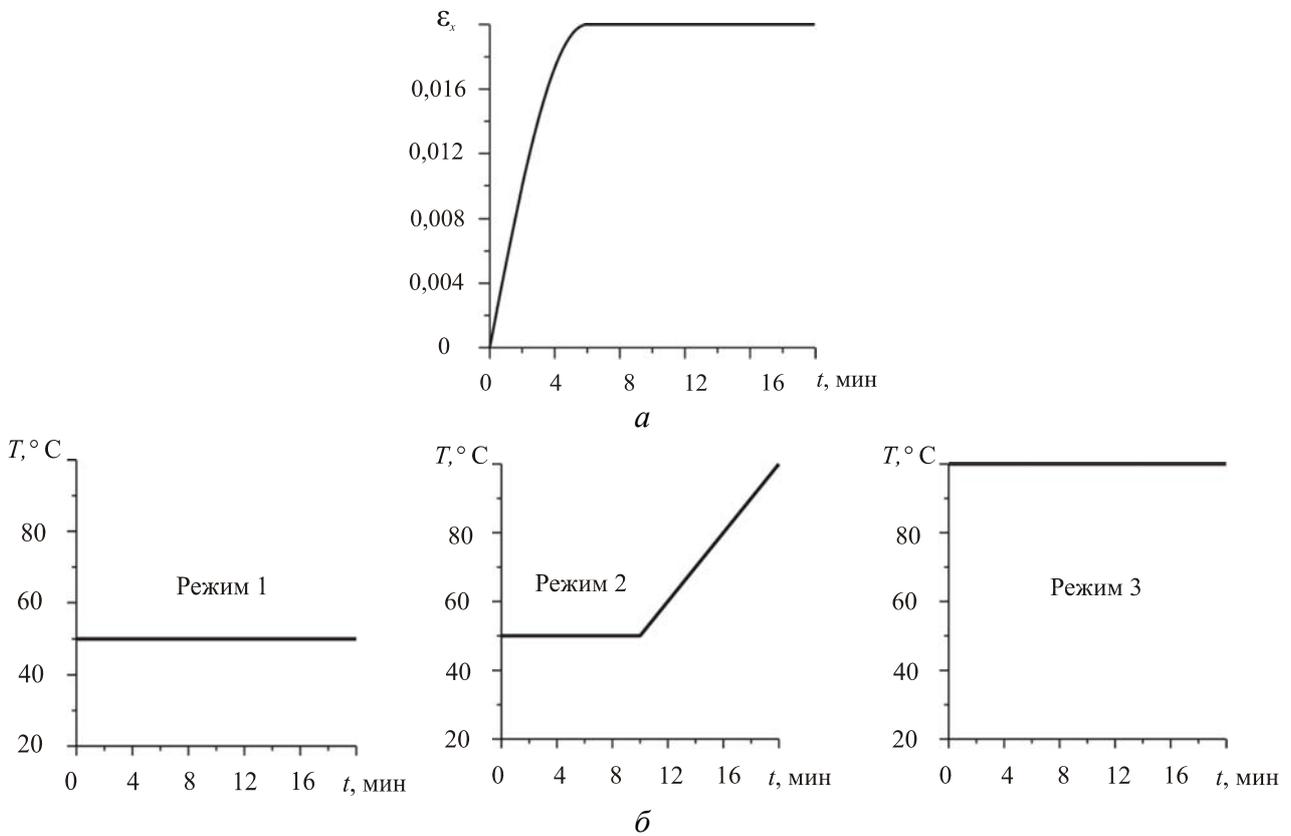


Рис. 4. Деформирование при различных режимах изменения температуры на фоне кинематического нагружения

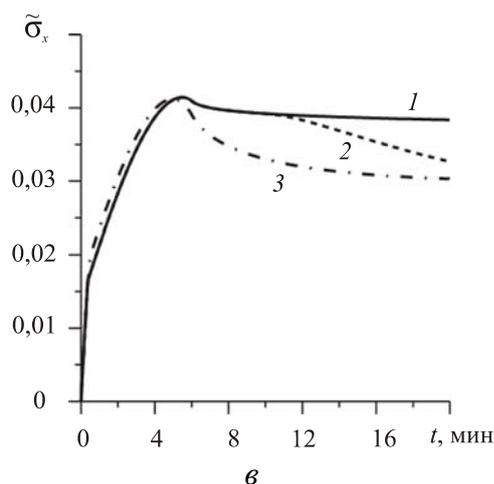


Рис. 4. Продолжение

3. Заключение

Для учета эволюции межмолекулярного взаимодействия полимерной сетки в аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров предложен вариант определяющих соотношений и новые кинетические уравнения. Показано, что полученная система уравнений позволяет описывать появление остаточных деформаций, процессы обратной ползучести и релаксации. Подход не исключает описания и других характерных особенностей термомеханического поведения аморфно-кристаллических полимеров в широком температурном диапазоне, включающем интервалы высокоэластичного и застеклованного состояний.

Предложенные соотношения могут быть использованы при решении задач определения рациональных параметров технологических процессов получения и переработки аморфно-кристаллических полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-01-96009-р_Урал_a).

Литература

1. Малкин А.Я., Бегисhev В.П. Химическое формирование полимеров. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Бегисhev В.П., Шадрин О.А., Шардаков И.Н. Об одном подходе к определению остаточных напряжений в полимерных конструкциях. // Тр. Всес. симпоз. по остаточным напряжениям и методам регулирования. – М., 1982. – С. 87-90.
3. Малкин А.Я., Бегисhev В.П., Шардаков И.М., Шадрин О.А., Болгов С.А. Остаточные напряжения, обусловленные кристаллизацией расплава полимера // Высокомолек. соединения. – 1987. – Т. XXIX А., № 9. – С. 1992-1999.
4. Begishev V., Matveyenko V., Trufanov N., Shardakov I. Simulation of thermomechanical behavior of polymer and polymer base composites during vitrification and crystallization. // Int. symp. «Advances in Structured and Heterogeneous Continua»: Abstracts. – Moscow, Russia, 1993. – P. 98.
5. Begishev V.P., Matveyenko V.P., Pistsov N.V., Shardakov I.N. Simulation of thermomechanical behavior of polymer materials in the process of crystallization. // Proc. of the First Int. symp. «Thermal Stresses'95». – Shizuoka University, Hamamatsu, Japan, 1995. – P. 537-540.
6. Бегисhev В.П., Матвеев В.П., Писцов Н.В., Шардаков И.Н. Моделирование термомеханических процессов в кристаллизующемся полимере. // Известия РАН. МТТ. – 1997. – № 4. – С. 120-132.

Поступила в редакцию 25.09.09

Сведения об авторах:

Шардаков Игорь Николаевич, главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика Королева, д. 1; shardakov@icmm.ru
Голотина Людмила Александровна, старший научный сотрудник, к.т.н., ИМСС УрО РАН; golotina@icmm.ru