

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

На правах рукописи

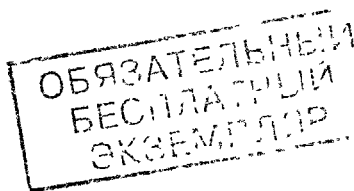
Шамаев Михаил Юрьевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ И ВЯЗКОГО
РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**



Москва – 2003

Работа выполнена в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Опшняк В.Г.

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Олейник Э.Ф.
доктор физико-математических наук Баженов С.Л.

Ведущая организация: Институт машиноведения (ИМАШ) РАН

Защита состоится “__” _____ 2003 г в _____ на заседании
диссертационного совета Д 002.012.01 при Институте химической
физики им. Н.Н. Семенова РАН по адресу:
119991 Москва, ул. Косыгина, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Автореферат разослан “__” _____ 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.012.01
кандидат химических наук

Ладыгина Т.А.

2003-A
16191

1

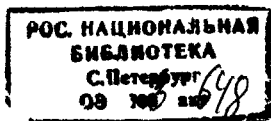
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Многие полимерные материалы, в частности, термопласты, способны к большим неразрушающим деформациям, характеризуемым целым рядом специфических особенностей. Среди них следует отметить сильную зависимость деформационно-прочностных характеристик от скорости деформирования, деформационное упрочнение и размягчение, заметное изменение морфологии. Тем самым модель, описывающая деформационное поведение полимерного материала, должна, во-первых, быть способной описывать большие деформации и, во-вторых, учитывать взаимосвязь между текстурой и механическими свойствами. Оба указанных направления являются актуальными областями современной механики полимеров и полимерных композитов. Принятый рядом авторов детерминистический способ описания текстуры сплошной среды состоит в задании триады векторов, определяющей ориентации элемента структуры в каждой точке пространства. Но такой способ, во-первых, фактически ограничивает применимость моделей к описанию свойств кристаллических или полукристаллических материалов. Во-вторых, необходимость детального учета локальной структуры сильно ограничивает возможности моделирования деформирования и разрушения неоднородных полимерных материалов, дополнительно характеризующихся геометрией и взаимным расположением компонент. В данной работе предлагается статистическое описание текстуры однофазного полимера, состоящее в локальном задании распределения полимерных фрагментов по направлениям ориентации. Предложенный подход позволил расширить возможности применения модели как для широкого класса однофазных полимеров, так и для гетерофазных, в частности, для полимерных смесей и композитов.

Цель работы — моделирование больших деформаций и вязкого разрушения однофазных, дисперсно наполненных, пористых и гетерофазных, точнее, частично-кристаллических, полимерных материалов на основе статистического способа локального описания текстуры. Предполагается модельное описание и анализ процессов деформирования и эволюции структуры как на макро-, так и на микроуровне.

Основные задачи исследования.

(1) Формулировка трехмерных (3D) определяющих соотношений больших деформаций однофазного полимера на основе статистического описания текстуры с учетом взаимосвязей между текстурой и механическими свойствами.



- (2) Моделирование деформационного поведения однофазного полимера (как в двух-, так и в трехмерной постановке) при различных условиях и режимах нагружения для проверки адекватности предсказаний модели поведению реальных материалов. В частности, моделирование одноосного и стесненного растяжения и сжатия, сдвига; режимов со сменой скорости и знака нагружения; режимов релаксации напряжений и деформаций.
- (3) Введение локального критерия разрушения и моделирование деформирования и разрушения полимерных смесей и композитов в рамках допущения о периодичности структуры материала. Целью данного этапа является изучение влияния типа, формы включений, их расположения и содержания на деформационные диаграммы и предельные характеристики неоднородного материала. Проанализированы случаи абсолютно жесткого (недеформируемого) наполнителя и пор. Системы первого типа интерпретируются как дисперсно наполненные композиты при идеальной адгезионной связности. Системы второго типа моделируют пористые материалы, полимеры, содержащие мягкие (например, эластомерные) включения, либо дисперсно наполненные композиты при низком уровне адгезионной прочности.
- (4) Исследование влияния структуры частично кристаллического полимера на его механические свойства. При моделировании частично кристаллический полимер представляется бинарной смесью аморфной и кристаллической компонент.
- (5) Разработка трехфазной модели композита и описание масштабного фактора деформирования и разрушения, состоящего в понижении прочностных характеристик композитов с ростом размера включений. Описание основано на гипотезе о повышении способности к пластическому течению полимера при увеличении свободного объема, в частности, вблизи свободной поверхности.

Научная новизна работы.

- (1) Предложена структурно-чувствительная модель больших деформаций полимеров, способная описывать их деформационное поведение в широком спектре условий и режимов нагружения.
- (2) Создан комплекс оригинальных алгоритмов и программ для расчета деформационного поведения неоднородных полимерных материалов: полимерных смесей, композитов, пористых полимеров. Предложенная модель позволяет анализировать как макроскопические деформационно-прочностные характеристики, так и распределения микромеханических полей.
- (3) С использованием нескольких структурных допущений исследовано влияние структуры частично кристаллического полимера на его механические свойства.

(4) На основе концепции об облегченном пластическом течении полимера вблизи свободной поверхности проведено моделирование масштабного фактора разрушения полимерных смесей и композитов. С этой целью развита трехфазная модель неоднородного полимерного материала. Показано, что нарушение связности окружающих включения высокопластичных слоев является причиной вязко-хрупкого перехода, происходящего при изменении как содержания, так и размера включений, что согласуется с экспериментально известным критерием. Количественно оценены параметры указанного перехода.

Научно-практическая ценность. Результаты моделирования позволяют рассчитывать и анализировать механические и морфологические характеристики полимерных материалов на макро- и микроуровнях без каких-либо ограничений на величины деформации. Разработанный аппарат позволяет анализировать сложные режимы нагружения. Предложенные алгоритмы и программы могут быть использованы как необходимые модули при расчете деталей и конструкций различной геометрии.

Апробации работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научных конференциях отдела полимеров и композиционных материалов Института Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва, 2001, 2002, 2003 года, Звенигород, 2000, 2001, 2003 года); XLV конференции МФТИ (Долгопрудный, 2002 г.); на международной конференции EUROMECH Colloquium 438 (Vienna, 2002); на юбилейной научной конференции (с международным участием) "Новые проблемы химической физики" (Ереван, 2002); на международной конференции "East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technologies (EASPAT-2001)" (Волгоград, 2001).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 работ и 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания модели и методов моделирования, изложения и обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 153 страницах и включает 73 рисунка. Список цитированной литературы включает 150 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, отмечена новизна работы, сформулированы основные цели и направления дальнейших исследований.

Литературный обзор (первая глава) посвящен анализу развития моделей деформирования однородных сред: от классических работ по теории упругости, пластичности и вязкоупругости до современных моделей больших деформаций полимеров. Особое внимание уделено определяющим соотношениям, учитывающим специфику строения полимеров; проанализированы их достоинства и недостатки, проведено сравнение с предлагаемой моделью. Проведен анализ подходов, методов и результатов описания механических свойств дисперсно наполненных композитов. Рассмотрены приближения, позволяющие вычислять их эффективные механические характеристики. Также проанализированы существующие модели, позволяющие оценивать предельные характеристики. Особое внимание уделено работам, в которых описываются явления резкого изменения предельных характеристик и типа разрушения (вязко-хрупкий и хрупко-вязкий переходы).

Вторая глава посвящена описанию модели больших деформаций однородных полимеров и базирующегося на соответствующих определяющих уравнениях конечноэлементного представления неоднородных полимерных материалов. Коротко изложим основные положения модели.

1. *Структура полимера* характеризуется распределением полимерных фрагментов по направлениям ориентации, $f(x, p)dp$, определяющим долю полимерных фрагментов в данной точке x деформируемого тела, ориентированных в малой окрестности dp рассматриваемого направления p (рис. 1). Термину “полимерный фрагмент” придается гибкий физический смысл, зависящий от типа полимера, условий и стадии деформирования. В частности фрагмент может быть полимерным кристаллитом или сегментом цепи. Может быть введено в рассмотрение несколько типов полимерных фрагментов разной физической природы.

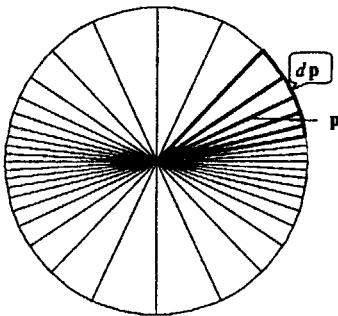


Рис. 1. Пример возможного распределения полимерных фрагментов по ориентациям. Направления полимерных фрагментов показаны радиальными отрезками единичной длины, огибающая линия указывает множество возможных направлений. Линиями увеличенной толщины выделены направления, формирующие окрестность dp направления p и их огибающая.

2. *Кинематические допущения* основаны на возможности локального представления зависимости текущих, x , от исходных, $X = x(0)$, координат точек тела, $x(t, X)$, в виде композиции отображений $X_p(t, X)$ и $x(t, X_p)$: $x(t, X) = x(t, X_p(t, X))$. Возможность такого представления эквивалентно возможности разложения полного градиента деформаций,

$$\mathbf{F} = \frac{\partial x}{\partial X}, \text{ в произведение упругой, } \mathbf{F}_e = \frac{\partial x}{\partial X_p}, \text{ и пластической: } \mathbf{F}_p = \frac{\partial X_p}{\partial X},$$

составляющих: $\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \circ \mathbf{F}_p$.

3. *Упругие определяющие соотношения* формулируются в терминах упругого потенциала, $U_e(\varepsilon)$, в текущей системе координат: величина $U_e dx$ составляет долю упругой энергии, запасенной малой областью dx деформируемого тела. При этом используется логарифмическое определение тензора упругих деформаций: $\varepsilon = \frac{1}{2} \ln(\mathbf{F}_e \circ \mathbf{F}_e^*)$. Упругий потенциал определяется, как и в случае малых деформаций, тензором упругих модулей, $C_{ijkl}^{(f)}$: $U_e = \frac{1}{2} C_{ijkl}^{(f)} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$, который существенным образом зависит от текстуры материала, т.е. от распределения по ориентациям $f(\mathbf{p})$. В рассматриваемом варианте модели принята простейшая, аддитивная зависимость, предполагающая линейный вклад в значение $C_{ijkl}^{(f)}$ значений компонент $C_{ijkl}(\mathbf{p})$ упругого тензора полимерных фрагментов, ориентированных в направлении $\mathbf{p}$, с весом $f(\mathbf{p})$.

4. *Кинетика пластического течения* определяется локально необратимым изменением конфигурации тела за малый промежуток времени Δt : $X_p(t + \Delta t, X) = X_p^a(\Delta t, X_p(t, X))$, что эквивалентно мультипликативному закону, связывающему значения градиента пластических деформаций, $\mathbf{F}_p$, в моменты времени $t + \Delta t$ и t : $\mathbf{F}_p(t + \Delta t) = \mathbf{F}_p^a(\Delta t) \cdot \mathbf{F}_p(t)$ (через $\mathbf{F}_p^a(\Delta t)$ обозначен градиент отображения X_p^a).

Уравнение для приращения пластического градиента, $\mathbf{F}_p^a(\Delta t)$, определяется следующими физическими предпосылками. Предполагается, что необратимым может быть только взаимное скольжение полимерных фрагментов в направлении их ориентации. Скорость скольжения пропорциональна соответствующей сдвиговой компоненте тензора упругих деформаций. Константа пропорциональности k_p является параметром модели, регулирующим способность полимера к необратимым пластическим деформациям. Наибольшего значения сдвиговая компонента достигает в системе координат, повернутой на 45°

относительно главных осей тензора упругих деформаций, и равна нулю для углов 0° и 90° .

5. Под *эволюцией текстуры полимера*, в соответствии с ее определением в модели, понимается кинетика изменения распределения, $f(p)$, полимерных фрагментов по ориентациям. Физический смысл принятого закона проясняет приведенная на рис. 2 схема изменения текстуры, $f(p) \Rightarrow f_e(p)$, обусловленная аффинным преобразованием пространства (растяжением-сжатием в λ_1 и λ_2 раз во взаимно перпендикулярных направлениях) на этапе упругого деформирования. Предполагается, что текстура полимера (распределение $f(p)$, рис. 2а) эволюционирует к "упругому состоянию" (к распределению $f_e(p)$, рис 2б). Скорость переориентации определяется значением второго кинетического параметра модели k_e . Отметим, что изменения текстуры не происходит (а) при всестороннем деформировании и (б) если все полимерные фрагменты уже ориентированы в направлениях растяжения-сжатия, т.е. в тех же условиях, при которых не происходит пластического течения.

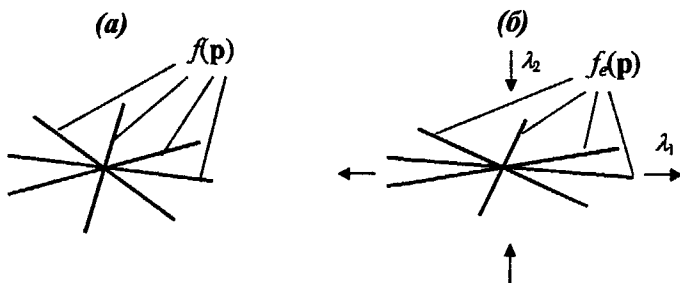


Рис. 2. Схема, поясняющая принятый в модели закон изменения текстуры полимера: распределение полимерных фрагментов по ориентациям в свободном от напряжений состоянии (а) и его изменение в результате упругого деформирования (б).

6. В качестве критерия разрушения принято локальное нарушение обратимости тензора касательных упругих модулей, связывающего приращения напряжений и упругих деформаций. Наличие пиков на деформационных диаграммах (точек нулевых значений производных) является хорошо известным критерием формирования полос сдвига, шейки и других форм потери устойчивости однородного деформирования. Отметим, что если при этом упругие деформации остаются стабильными, то материал, согласно модели, не теряет способности к неразрушающим деформациям. Только локальная потеря устойчивости упругой компонентой деформирования принимается в качестве критерия разрушения материала.

Задачи описания больших деформаций и разрушения неоднородных полимерных материалов решались в двумерной постановке в рамках периодической модели структуры неоднородного материала. Математическая теория осреднения сводит описание деформирования неоднородной среды периодической структуры (рис. 3а) к решению краевой задачи на представительной ячейке периодичности (рис. 3б). Зеркальные симметрии структуры и режимов нагружения относительно вертикальных и горизонтальных направлений позволяют сузить ячейку периодичности до ее четверти (рис. 3в) и упростить постановку краевых условий.

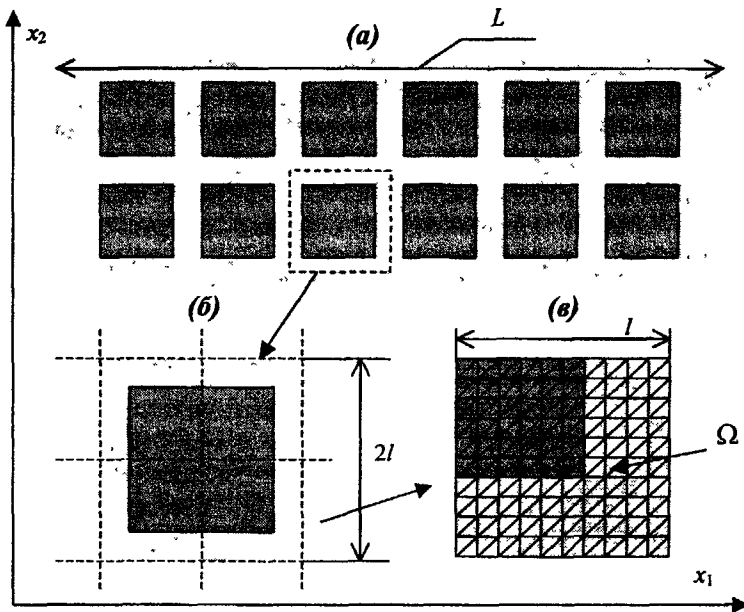


Рис. 3. Структурная модель композита (а), ячейка периодичности (б) и ее четверть (в). Тональность областей соответствует расположению компонент неоднородного материала.

Для численного решения краевой задачи в четверти ячейки периодичности Ω развит оригинальный алгоритм, основанный на методе конечных элементов. Область Ω разбивается на треугольные конечные элементы (рис. 3в). Отображения исходных координат в текущие интерполируются внутри каждого треугольника линейными функциями по значениям в узлах сетки (в вершинах конечных элементов). Линейность интерполяции обеспечивает однородность деформирования в пределах конечного элемента, что, безусловно, удобно для дальнейшего численного моделирования.

Целью вычислений является нахождение текущих положений x узлов сетки. Алгоритмически наиболее сложным является решение упругой части задачи. На этом этапе градиенты пластической деформации $F_p^{(k)}$ и ориентационные распределения $f^{(k)}(p)$ в каждом k -том конечном элементе, достигнутые к рассматриваемому моменту времени t , считаются известными из результатов реализации предыдущих шагов алгоритма.

Вариационная постановка краевой задачи сводится к минимизации полной упругой энергии системы. Искомые положения узлов находятся из условия равенства нулю производных энергии по всем текущим координатам узлов, за исключением тех, положение которых задается граничными условиями. Аппроксимация упругой энергии системы квадратичным полиномом является одной из ключевых идей алгоритма и обеспечивает линейность выражений для ее производных. Квадратичное разложение упругой энергии системы используется в следующей итерационной процедуре:

1. Начальная аппроксимация конфигурации узлов в рассматриваемый момент времени t осуществляется путем аффинного преобразования известной конфигурации в предыдущий момент времени $t - \Delta t$ в соответствии с макроскопическими степенями вытяжки $\tilde{\lambda}_j$:

$$x_{ij}^{(0)}(t) = x_{ij}(t - \Delta t) \tilde{\lambda}_j(t) / \tilde{\lambda}_j(t - \Delta t).$$

2. Следующий шаг итерационной процедуры осуществляется путем минимизации квадратичного разложения суммарной упругой энергии системы в точке $\bar{x}_{ij}$, полученной на предыдущем, s -том, шаге итерационного процесса: $\bar{x}_{ij} = x_{ij}^{(s)}$. Необходимые для квадратичного разложения производные вычислялись аналитически, что представляет собой наиболее трудоемкую часть алгоритма.

Следующими разделами алгоритма являются определение градиента пластической деформации $F_p^{(k)}(t + \Delta t)$ и ориентационного распределения $f^{(k)}(t + \Delta t)$ для каждого k -го конечного элемента в следующий момент времени при заданных текущих координатах узлов. Эти две стадии чрезвычайно важны для описания деформационных свойств материала, но являются значительно менее трудоемкими с вычислительной точки зрения.

Третья глава посвящена результатам моделирования деформирования однофазного полимера с моно- и бифрагментным ориентационными распределениями. Проведено моделирование деформирования однофазного полимера в широком спектре условий нагружения: одноосное растяжение и сжатие, стесненное и полустесненное растяжение, простой сдвиг. При этом анализировалось влияние

кинетических констант (скорости пластического течения k_p и скорости переориентации k_o), а также макроскопической скорости деформации $\dot{\epsilon}$ на инженерные (" $\sigma_0 - \lambda$ "), истинные (" $\sigma - \lambda$ ") и структурные диаграммы (зависимость среднего значения проекции направления полимерного фрагмента на направление деформирования).

Тензор упругих модулей полимера, текстура которого соответствует идеальной ориентированности фрагментов, определен следующими значениями упругих технических постоянных: $E_1 = 100$ отн. ед. (аксиальный модуль Юнга); $E_2 = 1$ отн. ед. (трансверсальный модуль Юнга); $\mu = 0.8$ отн. ед. (продольный модуль сдвига); $\nu_{12} = 0.3$ (коэффициент Пуассона трансверсального сжатия, обусловленного аксиальным растяжением); $\nu_{23} = 0.35$ (коэффициент Пуассона трансверсального сжатия, обусловленного трансверсальным растяжением). Обозначение размерности "отн. ед." означает, что здесь и далее напряжения и модули упругости являются приведенными, т.е. задаются в единицах трансверсального модуля Юнга E_2 .

Кинетические параметры варьировались около значений 0.5 и 1.0 для константы скорости переориентации k_o в двух- и трехмерном случаях соответственно и около значения 2.0 для константы k_p , определяющей скорости накопления пластических деформаций. Базовое значение макроскопической скорости деформирования составляло 0.1. Величины кинетических параметров приведены в безразмерных единицах, которые соответствуют условным единицам времени, использованным при моделировании.

Эксперименты по одноосному растяжению являются, пожалуй, самым распространенным видом испытаний. С увеличением константы скорости переориентации эффективность эволюции текстуры возрастает (рис. 4а), что приводит к росту напряжений (рис. 4б).

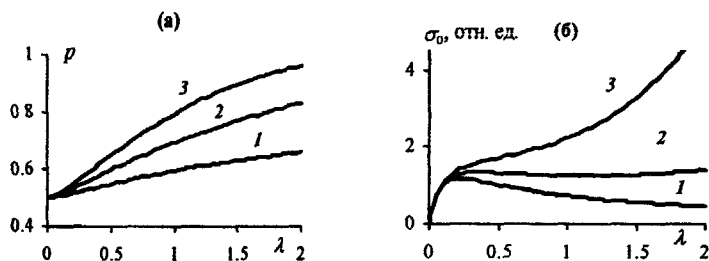


Рис. 4. Структурные (а) и инженерные (б) диаграммы одноосного растяжения, рассчитанные с использованием трехмерной монофрагментной модели. $k_o = 0.5$ (1), 1 (2) и 1.5 (3), $k_p = 2$. $\lambda = \Delta L/L_0$ - степень вытяжки.

Напротив, облегчение пластического течения приводит к падению напряжений и к снижению эффективности ориентации. Увеличение скорости растяжения (рис. 5) ведет к росту напряжений, в частности напряжения течения, без заметного изменения формы диаграмм, что отражает свойства реальных полимеров.

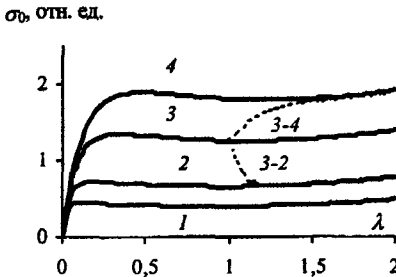


Рис. 5. Инженерные диаграммы одноосного растяжения. $\epsilon = 0.03$ (1), 0.05 (2), 0.1 (3) и 0.15 (4). Штриховые кривые 3-2 и 3-4 отражают результаты моделирования скачкообразного изменения скоростей с 0.1 на 0.05 (3-2) и с 0.1 на 0.15 (3-4) при степени вытяжки $\lambda = 1$.

Также проводилось моделирование более сложных режимов одноосной вытяжки. Первый из них заключался в изменении скорости растяжения. Моделирование подтверждает наличие для каждой скорости базовой диаграммы (рис. 5), к которой после изменения скорости стремятся рассчитываемые значения напряжений. Второе усложнение режима одноосной состояло в наличии участков релаксации напряжений, на протяжении которых в течение определенных промежутков времени фиксировались деформации, после чего возобновлялось растяжение с первоначальной скоростью. Для данного режима также характерно приближение к базовой диаграмме, соответствующей выбранной скорости вытяжки. Третья серия модельных испытаний состояла в чередовании участков активного нагружения с участками мгновенной и плавной разгрузки. Значение остаточной деформации уменьшается с ростом скорости разгрузки. Ориентационные процессы продолжаются и в течение периода разгрузки. По этой причине уменьшение скорости разгрузки приводит к более эффективной структуризации материала.

Очень информативными являются испытания в условиях одноосного сжатия. Основное преимущество испытаний на сжатие перед растяжением заключается в существенно менее заметной локализации деформаций. В частности, при сжатии не возникает неоднородности типа "шейки". Влияние кинетических параметров модели k_v и k_p отличается от случая растяжения. Увеличение каждой из них приводит к уменьшению напряжений (рис. 6а). Ускорение трансверсальной ориентации (рис. 6б), обусловленное увеличением параметра k_v , приводит к уменьшению аксиального модуля, а рост параметра k_p — к пластическому размягчению

материала. Рост скорости сжатия, аналогично случаю растяжения, ведет к повышению напряжений без качественного изменения формы диаграмм.

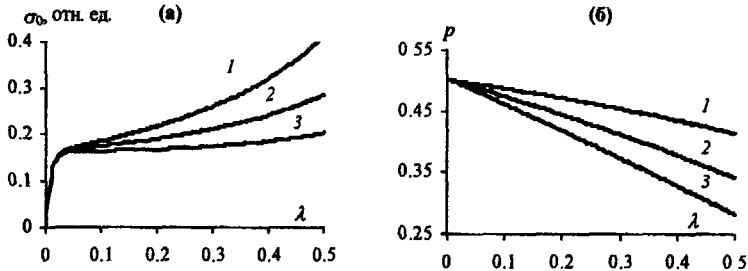


Рис. 6. Инженерные (а) и структурные (б) диаграммы одноосного сжатия; $k_0 = 0.5$ (1), 1 (2) и 1.5 (3); $k_p = 2$.

Моделирование других условий нагружения (стесненное, полустесненное растяжение, простой сдвиг) также демонстрирует согласие с экспериментом. Отметим, что одностороннее растяжение (плоско-деформированное состояние) и трехмерный (не имеющий плоских аналогов) режим полустесненного растяжения (фиксация одного из поперечных размеров при нулевых напряжениях в другом трансверсальном направлении) трудно осуществить экспериментально. По этой причине предсказания модели могут иметь особую ценность.

Интересные особенности деформирования предсказывает моделирование на основе бифрагментного ориентационного распределения. Типичным объектом, для которого такой подход может оказаться адекватным, является аморфно-кристаллический полимер, характеризующийся сосуществованием как минимум двух компонент — аморфной и кристаллической. Как и в однофазном приближении, предполагается, что все фрагменты, независимо от того, являются ли они элементами аморфной или кристаллической компоненты, равномерно перемещаются. По этой причине совпадают их полные градиенты деформаций. Указанное равенство не распространяется на градиенты упругих и пластических деформаций в отдельности.

Аморфная фаза предполагается высокоэластической, и ее деформирование описывается упругими определяющими соотношениями. Соответственно, она предполагается и неспособной к пластическому течению и изменению текстуры. Безусловно, это является приближением. Однако введенные ограничения могут быть устранены без существенного усложнения модели. Жесткость аморфной компоненты предполагалась на один-два порядка меньшей, чем жесткость кристаллической в изотропном состоянии, что могло соответствовать изменению температуры. Согласно результатам моделирования, увеличение содержания аморфной

компоненты (уменьшение степени кристалличности) приводит, во-первых, к уменьшению жесткости материала в целом, а во-вторых, к изменению вида диаграмм – исчезновению пика текучести.

Важной особенностью бифрагментной модели является ее способность описать характерное для аморфно-кристаллических полимеров восстановление деформаций после снятия нагрузки. Моделировался следующий режим нагружения: растяжение с постоянной скоростью, разгрузка до достижения нулевых макроскопических напряжений, восстановление деформаций в течение определенного промежутка времени и повторное нагружение. Возможность описания восстановления деформаций обусловлена тем, что после разгрузки аморфная фаза остается растянутой ($\sigma^{(a)} > 0$), а кристаллическая – сжатой ($\sigma^{(c)} > 0$). Из-за пластического течения кристаллической компоненты происходит уменьшение абсолютных значений напряжений и макроскопических размеров образца. Очевидно, модельное увеличение относительной жесткости аморфной компоненты приводит к увеличению эффективности восстановления. Степень кристалличности в данной серии экспериментов не варьировалась и составляла 50%. Важным результатом моделирования является изменение текстуры материала после цикла активное нагружение – разгрузка – восстановление деформации. Это изменение оказывается настолько заметным, что приводит к отличию (часто даже качественному) диаграмм повторного нагружения от диаграмм первичного.

Моделирование восстановления деформаций было проведено и в режиме одноосного сжатия. Полученные закономерности имеют много общих черт со случаем одноосного растяжения. Отметим, что именно эксперименты по одноосному сжатию наиболее удобны для изучения закономерностей восстановления деформаций полимеров.

Четвертая глава посвящена анализу результатов моделирования деформационно-прочностных свойств неоднородных полимеров и полимерных композитов. Разработанный комплекс программ предусматривает моделирование механического поведения широкого класса систем с произвольным соотношением механических параметров фаз. Расчеты проводились для дисперсно наполненных, пористых и аморфно-кристаллических полимеров. При моделировании деформирования пористых полимеров использовалось допущение о повышенной способности к пластическому течению полимера вблизи свободной поверхности, т.е. фактически использовалась трехфазная модель неоднородного материала. Аморфно-кристаллический полимер представлялся смесью кристаллической и аморфной компонент.

Дисперсно наполненные и пористые полимеры

Моделирование деформационного поведения дисперсно наполненных и пористых полимеров проводилось в режиме макроскопически однородной вытяжки с фиксированной скоростью $\dot{\varepsilon} = 0.1$. Значения кинетических параметров монофрагментной модели, определяющей деформирование полимерной матрицы, не варьировались и составляли $k_p = 2$, $k_o = 0.5$.

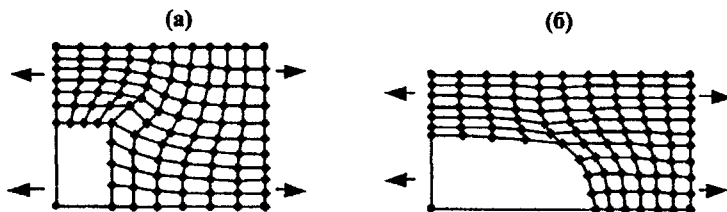


Рис. 7. Конфигурации узлов полимерной матрицы в четверти ячейки периодичности для композита, наполненного 16 об.% жестких включений (а) и 16 об.% (в недеформированном состоянии) пор (б).

Текущие положения узлов полимерной матрицы в четверти ячейки периодичности (рис. 3в) показаны на рис. 7. Видно, что в случае жесткого наполнителя материал матрицы деформируется преимущественно в полярной области включения, а в случае пор – в экваториальной области. Еще одно отличие заключается в сглаживании границы поры в процессе деформирования, чего не происходит в случае жесткого наполнителя. Общим следствием отмеченных микродеформационных особенностей должно являться более резкое уменьшение предельных удлинений высокопластичного полимера при введении в него жестких включений по сравнению с мягкими включениями и порами.

Напряжения, в частности, и пределы текучести (рис. 8а), растут с повышением содержания жестких включений и уменьшаются с увеличением пористости. Модель предсказывает резкое уменьшение предельных удлинений полимера при наполнении его материала жесткими включениями при условиях прочного межфазного взаимодействия (рис. 8б). Введение в полимер мягких включений или пор приводит к плавному уменьшению удлинений при разрыве. Более того, при превышении определенной концентрации включений анализируемый показатель увеличивается. Отмеченные закономерности имеют многочисленные экспериментальные подтверждения.

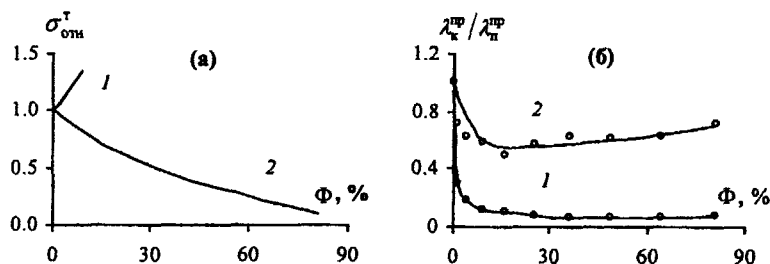


Рис. 8. Зависимости относительного предела текучести композита $\sigma_{\text{отн}}^T$ (а) и отношения $\lambda_k^{\text{пр}} / \lambda_n^{\text{пр}}$ предельного удлинения композита к предельному удлинению полимера (б) от объемной доли Φ для случая жесткого наполнителя (1) и пор (2).

Аморфно-кристаллические полимеры

В рамках двухфазной композитной модели (кристаллическая компонента, способная к пластическому течению и необратимым изменениям текстуры, и аморфная компонента, рассматриваемая в высокоэластическом состоянии) в работе моделируется влияние геометрии их взаимного расположения на свойства аморфно-кристаллического полимера. Анализируются следующие характеристики материала: модуль упругости, предел текучести, интенсивность деформационного размягчения и упрочнения, способность к восстановлению деформаций, характер и степень изменения деформационных диаграмм повторной вытяжки, обусловленных предварительным нагружением. Варьирование взаимного расположения фаз осуществляется в пределах повторяющейся ячейки в рамках предположения о периодичности структуры.

Анализировались пять моделей взаимного расположения фаз (рис. 9): (а) модель "идеальной смеси", подробно охарактеризованная в разделе, посвященном моделированию однородных полимеров; (б) структура с аморфной матрицей и дисперсным расположением кристаллических включений; (в) инверсная ей структура с кристаллической матрицей и дисперсным расположением аморфных включений; (г) структура с шахматным расположением центров симметрии кристаллической и аморфной компонент; (д) неупорядоченная структура.

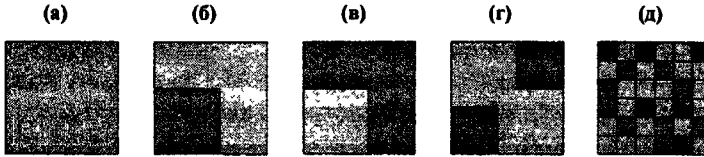


Рис. 9. Схемы взаимного расположения кристаллической (темные области) и аморфной (светлые) компонент внутри четверти ячейки периодичности. Пояснения в тексте.

Особенностями структур типов (б) и (в) является независимая от концентрации связность по одной из компонент (аморфной и кристаллической, соответственно). В структурных моделях (г) и (д) связность зависит от степени кристалличности α и изменяется при $\alpha = 50\%$ (г) и $\alpha = 40\%$ (д), соответственно. Жесткость аморфной фазы не варьировалась и задавалась в 10 раз меньше, чем жесткость кристаллической фазы в изотропном состоянии. Рассматривалась высокая, $\alpha = 75\%$, и низкая, $\alpha = 25\%$, степени кристалличности. Моделируемый режим нагружения описан в разделе, посвященном свойствам однофазного полимера бифрагментной текстуры. Для полимера высокой степени кристалличности результаты представлены в табл. 1.

Модель	E_1	E_2	E_2/ E_1	σ_T , отн.ед.	ε_T	ε_P	ε_B
	отн.ед.						
(а)	32.02	27.56	0.861	4.2	0.5	0.776	0.592
(б)	14.92	13.39	0.952	3.42	0.64	0.64	0.538
(в)	22.32	23.6	1.06	3.62	0.49	0.76	0.54
(г)	18.84	19.68	1.04	3.48	0.54	0.66	0.408
(д)	22.41	25.03	1.12	3.68	0.49	0.78	0.575

Таблица 1. Параметры деформационных диаграмм аморфно-кристаллического полимера высокой степени кристалличности.

Примечание: E_1 , E_2 – модули Юнга первичного и вторичного нагружения; σ_T – напряжение текучести; ε_T – деформация текучести; ε_p – деформация после участка разгрузки; ε_B – деформация после участка восстановления.

Согласно результатам моделирования, деформационное поведение полимера высокой степени кристалличности характеризуется следующими особенностями. На диаграммах первичного нагружения виден пик текучести, однако проявляется тенденция к его исчезновению при повторном нагружении. Основной причиной этого является, с нашей

точки зрения, неполное восстановление деформаций и, соответственно, неполное восстановление измененной текстуры. Видно, что модули первичного нагружения сильно зависят от структуры. Зависимость модулей вторичного нагружения оказывается существенно более слабой. Отмеченное различие дает основания для гипотезы, состоящей в том, что в результате сложного процесса нагружения происходит формирование текстуры, определяемой этим процессом, в результате которого "выравнивается" исходная морфология. Влияние структуры на значение предела текучести аналогично влиянию на модуль, хотя количественно оказывается более слабым. Еще менее значимо различие в значениях деформации после разгрузки, ϵ_r , и восстановленной деформации, ϵ_v . Деформации текучести, ϵ_T , не слишком чувствительны к структуре.

Для полимера низкой степени кристалличности следует отметить несколько кардинальных отличий. Пик текучести отсутствует даже на диаграммах первичного нагружения. Это объясняется тем, что за пластическое течение отвечает кристаллическая компонента, концентрация которой невелика. Вторым важным следствием снижения степени кристалличности является увеличение способности полимера к восстановлению деформаций. Это изменение деформационных свойств, безусловно, является следствием принятого механизма восстановления, состоящего в соответствующей способности высокоэластической аморфной фазы.

Анализ концентрационных зависимостей модулей Юнга первичного нагружения (рис. 10) показал сильное влияние структуры аморфно-кристаллического полимера на его механические свойства. Значения модуля упругости могут быть изменены в несколько раз в результате изменения взаимного расположения аморфной и кристаллической компонент. Его значения для моделей типов (б) и (в) близки к известным оценкам Хашина-Штрикмана [Hashin Z., Shtrikman S., 1963], ограничивающих значения модулей композитов изотропной структуры. Для "шахматной" структуры (тип (г)) наблюдается резкий скачок при $\alpha = 50\%$; для неупорядоченной структуры (тип (д)) он оказывается существенно более плавным.

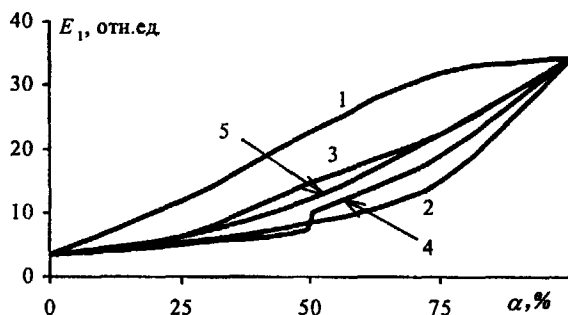


Рис. 10. Зависимости модуля первичного растяжения от степени кристалличности, рассчитанные с использованием пяти структурных моделей: 1 - идеальное смещение, рис. 9а; 2 - квадратная решетка кристаллических включений, рис. 9б; 3 - квадратная решетка аморфных включений, рис. 9в; 4 - шахматное расположение центров симметрий фаз, рис. 9г; 5 - случайное расположение компонент, рис. 9д.

Масштабный фактор деформирования и разрушения

Многочисленные экспериментальные результаты свидетельствуют о заметном влиянии масштабного фактора – характерного размера структуры полимерных смесей и композитов, частности, диаметра включений и расстояния между ними – на механизмы и параметры разрушения материалов. Экспериментально показано, что хрупко-вязкий переход происходит не только при увеличении содержания эластомерной фазы в каучуко наполненных полимерах, но и при уменьшении среднего размера включений. Параметр, ответственный за хрупко-вязкий переход, был экспериментально установлен B_u [Wu, 1985] для полимеров, содержащих эластомерную фазу. Им оказалась толщина полимерной прослойки между соседними включениями. Физическим обоснованием критерия B_u вязко-хрупкого перехода может служить формирование межфазного слоя с повышенной, по сравнению с блочным полимером, способностью к пластическому течению, если толщина этого слоя не зависит от содержания и размера включений. В работах Муратоглу с соавторами [Muratoglu et al, 1995] экспериментально показано наличие межфазного слоя транскристаллической структуры, формируемого при изготовлении композитов на основе полиамидной матрицы. Однако, проявление масштабного фактора разрушения характерно и для ряда материалов на основе стеклообразных полимеров, изменения текстуры которых, если они и имеются, не являются столь ярко выраженными. Нам представляется важным учет нелокальности

уравнений, определяющих пластическое течение полимеров. В частности, близость к свободной поверхности без каких-либо изменений текстуры полимера может являться причиной облегченного (по сравнению с полимером в блоке) течения.

Моделирование масштабного фактора - влияния толщины межфазной прослойки на деформационное поведение и предельные характеристики неоднородных полимерных материалов проводилось в рамках трехфазной периодической модели расположения включений. В работе не изучается причина проявления особых деформационных свойств межфазного слоя. Целью работы является моделирование механических следствий его формирования. В предположении об отслоении (кавитации) включений на ранних этапах деформирования дисперсная компонента заменяется геометрически идентичной системой пор. Каждое включение считается окруженным слоем высокопластичного полимера фиксированной толщины, h , не зависящей от объемного содержания включений, Φ , и их размера, d . При соотношении $d^2 = \alpha\Phi(d+2h)^2$ между h , Φ и d происходит объединение высокопластичных слоев в связную область. Параметр α определяется формой и расположением частиц. Анализируются три структурные модели. На рис. 11 приведены соответствующие им ячейки периодичности. Первая (рис. 11а) предполагает квадратную форму включений и расположение их центров в узлах квадратной решетки. Вторая модель (рис. 11б) отличается от первой "шахматным" расположением центров включений. Допущения третьей модели состоят в квадратном расположении круглых включений (рис. 11в). Значение параметра α составляет 1, 2 и $4/\pi$ соответственно.

Анализируется режим одноосной вытяжки с фиксированной скоростью $\dot{\epsilon} = 0.1$. Как тензор модулей жесткости, так и кинетический параметр k_e , ответственный за скорость эволюции текстуры, одинаковы для блочного полимера и межфазной прослойки. Только параметр k_p , определяющий способность к пластическому течению, изменялся от 1.5 для полимерной матрицы вдали от свободной поверхности до 2.5 для межфазной прослойки.

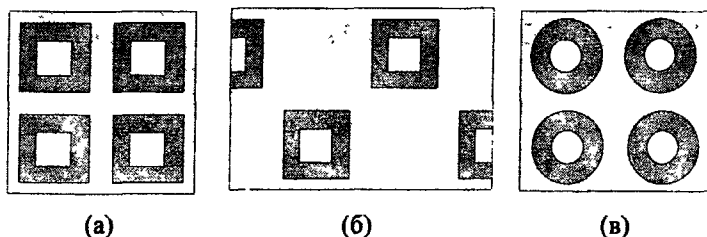


Рис. 11. Трехфазные структурные модели полимерного композита.

На рис. 12 представлены рассчитанные зависимости предельных удлинений, $\lambda_{пр}$, от отношения размера включений (пор) к толщине межфазной прослойки при фиксированных, но различных значениях объемной доли включений, Φ . Видно, что модель предсказывает резкое уменьшение удлинений при разрыве - вязко-хрупкий переход.

Закономерности моделируемого перехода качественно совпадают с экспериментальными результатами, полученными для наполненных эластомерами ударопрочных пластиков [Bartczak Z., Argon A.S., Cohen, R.E., Weinberg M., 1999] и дисперсно наполненных композитов [Pukanszky B., Fekete E., Tudos F., 1989]. В частности, увеличение объемной доли включений (пор) ведет к уменьшению критического размера включений. Однако, проведенное моделирование больших деформаций композитов в рамках различных структурных предположений показывает, что применять критерий критической толщины прослойки для описания точки перехода следует с осторожностью. Значения относительного размера включений, соответствующие перколяции высокопластичного полимера изображены на рис. 12 пунктирными линиями. Резкий вязко-хрупкий переход в случае расположения включений квадратной формы в узлах квадратной решетки происходит при значениях структурных параметров, в точности соответствующих слиянию высокопластичных областей. Качественно такой же вывод может быть сделан и в случае круглых включений. Изменение формы включений с квадратной на круглую обуславливает более плавный вязко-хрупкий переход, что является следствием полной замены блочного полимера высокопластичным в первом случае.

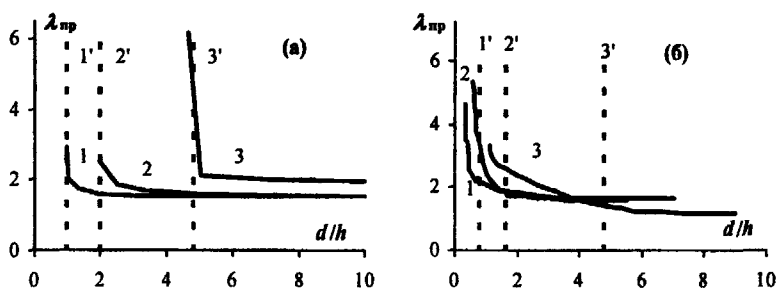


Рис. 12. Зависимости предельных удлинений от относительного размера включений (отношения размера включения к толщине межфазного слоя), рассчитанные в рамках двух структурных моделей. (а) включения квадратной формы в узлах квадратной решетки, степени наполнения составляют $\Phi = 10\%$ (1), 25% (2), 50% (3). (б) квадратные включения в шахматном порядке, $\Phi = 4\%$ (1), 10% (2), 25% (3). Значения относительных размеров, соответствующие слиянию высокопластичных областей в связанное множество, отмечены пунктирными линиями.

Для "шахматной" структуры значение относительного размера включений, соответствующее вязко-хрупкому переходу (рис. 126), заметно ниже значения, соответствующего моменту слияния межфазных прослоек. Отмеченная особенность, по-видимому, обусловлена очевидной неоднородностью по толщине связанных межфазных прослоек в случае "шахматной" структуры. Для придания композиту соответствующей структуры высокой пластичности необходима более развитая связность межфазных областей, чем та, которая образуется непосредственно за порогом.

Еще одной важной ролью межфазной прослойки является ее способность сглаживать особенности микроструктуры композита, тем самым снижая опасные с точки зрения разрушения концентрации напряжений. Этот эффект особенно важен в композитах неупорядоченной структуры вблизи порога образования связанного кластера, который может иметь весьма сложную структуру с множеством особенностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. Предложены оригинальные двух- и трехмерный варианты соотношений, определяющих большие деформации однофазного полимерного материала. Текстура полимера описывается распределением полимерных фрагментов по ориентациям. Подразумевается гибкая физическая интерпретация указанного элемента структуры (сегмент, кристаллит и т.д.), а также предоставляется возможность мультиструктурного (мультифрагментного) описания, зависящего от конкретного полимерного материала, его состояния, условий и стадий деформирования.

2. Проведено моделирование деформирования однородного полимера в широком спектре условий нагружения: одноосное растяжение и сжатие, одностороннее растяжение, полустесненное растяжение, простой сдвиг. Также моделировалось деформирование полимера при сложных условиях нагружения: смена скорости деформирования, разгрузка с повторным нагружением, релаксация напряжений и деформаций.

3. Определяющие соотношения больших деформаций однородной полимерной фазы использованы для численного моделирования механического поведения полимерных смесей и композитов в рамках периодической модели строения неоднородного материала. Рассчитаны и обсуждены микродеформационные, макромеханические, ориентационные и прочностные характеристики дисперсно наполненных и пористых полимеров в режиме одноосного нагружения при фиксированной скорости вытяжки. Приведенные результаты расчетов описывают и объясняют известные эффекты изменения модулей, пределов текучести и удлинений при разрыве со степенью наполнения либо степенью пористости.

4. Проведено моделирование деформационного поведения аморфно-кристаллического полимера в рамках его рассмотрения как двухфазного композита. Рассмотрено несколько вариантов взаимного расположения фаз. Установлено, что структура аморфно-кристаллического полимера может оказывать существенное влияние на его деформационные свойства: модули упругости, напряжения и деформации текучести, вид деформационных диаграмм при первичном и последующем нагружении, наличие либо отсутствие пика текучести, способность материала к восстановлению деформаций.

5. С целью моделирования масштабного фактора деформирования и разрушения полимерных смесей и композитов разработана трехфазная модель, допускающая различие в свойствах приграничного к включению и блочного полимера. Для анализа используется несколько структурных моделей. Моделируется и обсуждается переход от вязкого разрушения к хрупкому. Обоснована значимость экспериментально обнаруженного критерия вязко-хрупкого перехода, состоящего в достижении характерного для данного полимера значения толщины полимерного слоя между соседними включениями.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. М.Ю. Шамаев, В.Г. Ошмян. Моделирование течения и эволюции структуры полимера в сложных режимах нагружения. В кн.: Полимеры 2000. Сборник статей, посвященный 40-летию отдела Полимеров и Композиционных Материалов Института Химической Физики им. Н.Н. Семенова. Т. 2. Химическая Физика Полимеров и Композитных Материалов. М., 2000, с. 226-233.
2. К.Р. Нептманп, В.Г. Ошмян, С.А. Тиман, М.Ю. Шамаев. "Структурная модель больших деформаций полимерных материалов". Высокомолекулярные соединения. Сер. С, Т. 44, №9 (2002), с. 1677-1700.
3. В.Г. Ошмян, М.Ю. Шамаев, С.А. Тиман. Моделирование влияния геометрии расположения фаз аморфно-кристаллического полимера на его деформационные свойства. Полимеры и Композиты. Тезисы докладов ежегодной научной конференции. Отдел полимеров и композиционных материалов. Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН. Звенигород. 26 февраля – 1 марта 2001 г. М., 2001, с. 59.
4. В.Г. Ошмян, М.Ю. Шамаев, С.А. Тиман. «Моделирование масштабного фактора разрушения полимерных смесей, основанное на гипотезе межфазного слоя». Dynamical systems modeling and stability investigation. Modeling & Stability. Thesis of Conference Reports, May 22-25, 2001, Kyiv-2001. National Committee of Ukraine by Theoretical and Applied Mechanics, Kiev University named after Taras

Shevchenko, Space research Institute of NAS and NSA of Ukraine, Institute of Mathematics of NAS of Ukraine, Institute of Mechanics of NAS of Ukraine, International Conference, с. 312.

5. В.Г. Ошмян, С.А. Тиман, М.Ю. Шамаев. "Моделирование больших деформаций, вязкого разрушения и эволюции структуры полимерных материалов". Тезисы докладов 7-й научной конференции Института Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН, ноябрь 2001, с. 37-38.
6. V.G. Oshmyan, M.Yu. Shamaev, S.A. Timan. "Simulation of the scale factor of a ductile fracture of polymer blends and compodites on the basis of the specific interphase concept." *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 89, No.10 (2003), pp. 2771-2777.
7. K.P. Herrmann, V.G. Oshmyan, M.Yu. Shamaev, S.A. Timan. "New Type of Constitutive Equations for Polymer and Particulate Composite Large-Strain Deformation". Abstracts of the EUROMECH Colloquium 438: "Constitutive Equations for Polymer Microcomposites: On the Border of Mechanics and Chemistry". July 15-17 2002. Vienna. Austria. L. Dorfmann, A.D. Drozdov, R.W. Ogden (eds.). P. 38.
8. V.G. Oshmyan, M.Yu. Shamaev, S.A. Timan. "Finite-Element-Based Simulation of Ductile Fracture of the Notched Polymer Sample". Abstracts of the EUROMECH Colloquium 438: "Constitutive Equations for Polymer Microcomposites: On the Border of Mechanics and Chemistry". July 15-17 2002. Vienna. Austria. L. Dorfmann, A.D. Drozdov, R.W. Ogden (eds.). P. 54.
9. В.Г. Ошмян, С.А. Тиман, М.Ю. Шамаев. "Моделирование влияния структуры аморфно-кристаллического полимера на деформационные свойства". *Высокомолекулярные соединения*, Т. 45, №10 (2003), С.
10. В.Г. Ошмян, С.А. Тиман, М.Ю. Шамаев. "Моделирование вязкого разрушения полимерных смесей и композитов с учетом формирования межфазного слоя". *Высокомолекулярные соединения*, Т. 45, №10 (2003), С.
11. В.Г. Ошмян, С.А. Тиман, М.Ю. Шамаев. "Модификация структурной модели больших вязкопластических деформаций полимера с учетом термофлуктуационного механизма течения". Восьмая Научная конференция Института Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН. Тезисы докладов. Апрель 2002, с. 31–32.
12. М.Ю. Шамаев, В.Г. Ошмян, С.А. Тиман. " Моделирование масштабного фактора вязкого разрушения полимерных композитов с учетом формирования межфазного слоя". Труды XLV научной конференции Московского физико-технического института, часть IV. 29-30 ноября 2002 г. стр. 49.

2003-A
16191

№ 16 19 1

Издательство ООО "МАКС Пресс".

Лицензия ИД № 00510 от 01.12.99 г.

Подписано к печати 31.07.2003 г.

Формат 60х90 1/16. Усл.печ.л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 386.

Тел. 939-3890, 928-2227, 928-1042. Факс 939-3891.

119899, Москва, Воробьевы горы, МГУ.