

УДК 541.64:539.3

О ТИПАХ И МЕХАНИЗМАХ НЕЛИНЕЙНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Малкин А. Я.

Дано обобщение представлений о возможных типах нелинейного механического поведения полимерных материалов и о различных механизмах нелинейности. Слабая (геометрическая) нелинейность описывается внутренним параметром материала, характеризующим его линейное поведение (релаксационным спектром). Сильная (физическая) нелинейность связана с перестройкой структуры материала, но в некоторых случаях также предопределяется линейным релаксационным спектром. Разрывная нелинейность, выражаясь в скачкообразном изменении поведения материала, возникновении неустойчивости и разрывов сплошности, обусловлена фазовыми или релаксационными переходами, вызванными деформированием. Разрывная нелинейность в некоторых случаях объясняет проявление сильной (физической) нелинейности гомогенных сред.

Наиболее характерной общей особенностью любых полимерных материалов, находящихся во всех фазовых и релаксационных состояниях, является ярко выраженная нелинейность их механического поведения. При развитии методов описания свойств ВМС важнейшим этапом явилось создание и завершение в виде замкнутой системы уравнений линейной теории вязкоупругости [1], где полное представление деформационно-напряженного состояния дается внутренним параметром материала — его линейным релаксационным спектром $H(\theta)$. Использование этого подхода дало адекватное описание многих особенностей поведения ВМС, связанных с проявлением их «памяти» к предыстории нагружения, с механическими дисперсиями, с растянутой во времени релаксацией, ползучестью и т. п., однако увеличение уровня напряжений и деформаций неизбежно приводит к многообразным нелинейным эффектам. При этом надо подчеркнуть, что в настоящее время не существует замкнутой нелинейной теории вязкоупругости. Во многом это связано не столько со сложностью формального аппарата феноменологической теории, сколько с различной природой нелинейности, что далеко не всегда учитывается при построении феноменологической теории нелинейной вязкоупругости.

В связи с изложенным задача постоянной работы состоит в установлении различий типов нелинейного механического поведения полимерных материалов, обусловленных особенностями механизмов, ответственных за соответствующие эффекты. Эта задача подразумевает, в сущности, классификацию и обобщение разнообразных явлений, наблюдаемых при основных видах нагружения, которые используются в практике исследования и технологического воздействия на полимеры, находящиеся в различных релаксационных состояниях.

Будем различать три типа нелинейности — геометрическую (или слабую), физическую (или сильную) и разрывную (или фазово-неустойчивую) и обсудим, какие явления относятся к нелинейности разного типа и каковы механизмы, обуславливающие возникновение нелинейности различных типов.

Геометрическая (слабая) нелинейность — тип нелинейного поведения полимерных материалов, обусловленный принципиальной для полимеров возможностью развития больших обратимых деформаций; для ее феноменологического описания достаточно использования коррек-

ного выбора мер деформаций. Наиболее важные эффекты, обусловленные геометрической нелинейностью, это нормальные напряжения при сдвиговом течении (эффект Вейссенберга) и деформационно-напряженное состояние эластомеров, описываемое классической моделью энтропийной высокоэластичности. Эффект Вейссенберга нелинеен в том смысле, что он не возникает в таких линейных средах, как жидкость Ньютона — Стокса, упругое тело Гука или линейный вязкоупругий материал. Для эластомера геометрическая нелинейность состоит в отсутствии линейной зависимости напряжения от степени растяжения.

Характеристикой первой разности нормальных напряжений при сдвиговом течении $\sigma_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ служит коэффициент нормальных напряжений

$$\zeta_1 = \sigma_1 / 2\dot{\gamma}^2, \quad (1)$$

где $\dot{\gamma}$ — скорость установившегося сдвигового течения.

Теория показывает [1], что коэффициент ζ_1 может быть выражен как второй момент релаксационного спектра

$$\zeta_1 = \int_0^\infty \theta^2 H(\theta) d\theta, \quad (2)$$

т. е. для описания первой разности нормальных напряжений достаточно установления релаксационного (линейного) спектра.

Механические свойства эластомеров в рамках энтропийной теории высокоэластичности в обобщенной форме представляются как линейная зависимость упругого потенциала W от второго инварианта тензора деформаций I_2

$$W = G_{\text{вв}} I_2, \quad (3)$$

где поведение материала полностью характеризуется величиной модуля высокоэластичности $G_{\text{вв}}$.

Здесь важны два обстоятельства. Во-первых, модуль высокоэластичности $G_{\text{вв}}$, как и ζ_1 , является интегральной характеристикой релаксационного спектра, а именно

$$G_{\text{вв}} = \left[\int_0^\infty \theta H(\theta) d\theta \right]^2 / \int_0^\infty \theta^2 H(\theta) d\theta, \quad (4)$$

т. е. опять-таки релаксационный спектр материала является его внутренней характеристикой, достаточной для описания механических свойств эластомера, подчиняющихся уравнению (3).

Во-вторых, мерой больших деформаций является величина I_2 . Ее конкретные формы для простейших видов напряженного состояния хорошо известны. Так, например, при одноосном растяжении зависимость нормального напряжения σ от степени растяжения λ выражается формулой

$$\sigma = G_{\text{вв}} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (5)$$

К обсужденным выше нелинейным эффектам относится также появление нормальных напряжений при больших сдвиговых деформациях упругих тел. В этом случае нормальные напряжения σ пропорциональны квадрату сдвиговых деформаций γ [1]

$$\sigma = G_0 \gamma^2, \quad (6)$$

где G_0 — мгновенный модуль упругости. Он также выражается через релаксационный спектр материала как его нулевой момент

$$G_0 = \int_0^\infty H(\theta) d\theta \quad (7)$$

Таким образом, резюмируя ситуацию с геометрической (или слабой) нелинейностью ВМС, можно утверждать, что во всех случаях она, во-пер-

вых, эффект второго порядка по деформациям или скоростям деформаций (т. е. пропорциональна γ^2 или $\dot{\gamma}^2$), и, во-вторых, для ее количественного описания достаточно знания линейных свойств материала, т. е. его релаксационного спектра.

Границы геометрической нелинейности зависят от обсуждаемого эффекта. Для нормальных напряжений это возникновение второй разности нормальных напряжений [2]

$$\zeta_2 = \sigma_2 / 2\dot{\gamma}^2 \quad (8)$$

($\sigma_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33}$) и появление зависимости коэффициента ζ_1 от скорости сдвига. Для больших упругих деформаций эластомеров это отклонение от поведения, предсказываемого линейным соотношением (3).

Физическая (сильная) нелинейность — наиболее сложный и многообразный по своим проявлениям тип нелинейного поведения ВМС. Перечислим вначале эффекты, относящиеся к этой области. Для полимерных жидкостей это прежде всего неньютоновское поведение при сдвиговом течении, т. е. зависимость коэффициента эффективной вязкости

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (9)$$

от напряжения τ или скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в области достаточно больших скоростей деформации.

Затем возникновение ненулевой второй разности нормальных напряжений и существование зависимостей ζ_1 и ζ_2 от скорости сдвига, а также изменение продольной вязкости при одноосном растяжении в зависимости от степени растяжения и скорости деформации. Для эластомеров это сложные типы деформационного поведения, не подчиняющиеся уравнению (3) и возникающие при достаточно больших λ . Для твердых тел это нелинейное вязкоупругое поведение при ползучести, релаксации, других более сложных случаях нагружения, описываемое различными вариантами нелинейных теорий.

Сильная нелинейность может проявляться самым различным образом, что тем самым отражает разную природу явления. При их качественном обсуждении наиболее общий предполагаемый механизм заключается в «разрушении» исходной структуры материала. Это разрушение может протекать весьма разнообразно, так что общий подход здесь, по-видимому, невозможен. Но можно выделить некоторые механизмы, имеющие достаточно общее значение.

Таким общим для сильной нелинейности является, видимо, релаксационный механизм, критерий применимости которого связан с возможностью использования в качестве аргумента для количественного описания механического поведения материала безразмерного параметра $(T\dot{\gamma})$, где T — характерное время релаксации, выражющееся опять-таки с помощью моментов линейного релаксационного спектра, а именно

$$T = \eta / G_{\text{вн}} = \left[\int_0^\infty \theta^2 H(\theta) d\theta \right] / \int_0^\infty \theta H(\theta) d\theta \quad (10)$$

Этот подход по крайней мере в некоторых случаях дает вполне плотдоторвные результаты. Так, пусть определена функция, характеризующая эффект неньютоновского течения

$$\eta / \eta_0 = f(T\dot{\gamma}), \quad (11)$$

где η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость, выражющаяся как первый момент релаксационного спектра

$$\eta_0 = \int_0^\infty \theta H(\theta) d\theta \quad (12)$$

Тогда ζ_1 выражается [1] в виде

$$\zeta_1 = \zeta_{1,0} (\eta / \eta_0)^2 = f^2(T\dot{\gamma}), \quad (13)$$

где $\zeta_{1,0}$ — начальное значение ζ_1 , вычисляемое по формуле (2) в рамках «геометрической» нелинейности.

Действительно, эффект неильтоновского течения всегда количественно связан с величиной первой разности нормальных напряжений [3]. Самостоятельный вопрос, однако, состоит в определении вида функции $f(T\dot{\gamma})$, что никак не может быть достигнуто в рамках геометрической нелинейности.

Использование аргумента $T\dot{\gamma}$ для описания сильной нелинейности возможно прежде всего для гомогенных полимерных материалов, например растворов и расплавов, когда поведение ВМС определяется в конечном счете деформационными свойствами (жесткостью или характерным временем релаксации) индивидуальных макромолекул. В этом случае можно ожидать, что функция $f(T\dot{\gamma})$ должна иметь достаточно общий характер и не должна включать дополнительных внутренних параметров, что отражает известные скейлинговые подходы для описания свойств (поведения) полимерных тел. Существенно по-иному обстоит дело, когда материал обладает надмолекулярной структурой и при деформировании она разрушается или изменяется. Это происходит, например, в смесях, блок-сополимерах, наполненных и армированных полимерах. Во всех этих случаях действительно возникает физическая (структурная) нелинейность, и поскольку ее механизм каждый раз различен, не может существовать ее единообразное описание. Более того, здесь возникает необходимость в привлечении принципиально новых характеристик материала, не сводящихся ко времени релаксации и функции $f(T\dot{\gamma})$. Так, для наполненных расплавов полимеров и блок-сополимеров выше температуры стеклования новой внутренней характеристикой оказывается предел текучести, характеризующий прочность структуры материала [4, 5].

Разрывная (фазово-неустойчивая) нелинейность — наиболее сильный вид нелинейности поведения, принципиально возникающий тогда, когда деформирование приводит к фазовому или релаксационному переходу. В таком случае после совершения перехода возникает по существу другой материал (естественно, с совершенно другим поведением), и генетическая связь с исходными свойствами недеформированного материала может полностью утрачиваться.

Наиболее яркие случаи разрывной неустойчивости — это вынужденный деформированием переход из текучего в высокоэластическое состояние линейных гибкоцепных полимеров [6] и многократно описанное явление скачкообразного возникновения шейки при одноосном растяжении аморфных и кристаллических полимеров. К этому же типу явлений относятся ориентационная кристаллизация при вытяжке волокон и пленок [7], кристаллизация, вызванная сдвиговым течением [8, 9], а также распад раствора на фазы при интенсивном растяжении [10] (образно названный С. Я. Френкелем «ориентационной катастрофой») или сдвиговом течении [11, 12]. Видимо, к разрывной нелинейности механического поведения должен также приводить переход растворов жесткоцепных полимеров в ЖК-состояние, вызванный деформированием [13].

Как видно из перечисленного, всем этим явлениям присущ пороговый (скачкообразный) характер, что и является определяющим признаком разрывной нелинейности. Кроме того, во всех случаях «разрывной» нелинейности вследствие возникновения нового состояния возникает неустойчивость процесса деформирования, в принципе ведущая к разрывам сплошности материала.

Так как фазовые или релаксационные переходы в полимерных системах весьма многообразны, не может существовать единый критерий возникновения разрывной нелинейности. Особенно это относится к кристаллизующимся полимерам, для которых общие количественные оценки условий переходов, вызванных деформированием, вообще отсутствуют. Однако для аморфных (условно «бессструктурных») и в особенности текучих гибкоцепных полимеров формулировка таких критериев возможна. Действительно, релаксационный переход возникает при определенном соотношении между характерным временем релаксации системы T и временем

внешнего воздействия (внутренней и внешней временными шкалами). При течении мерой времени воздействия является скорость деформации — скорость сдвига $\dot{\gamma}$ или градиент скорости при растяжении $\dot{\epsilon}$. Поэтому условием релаксационного перехода из текущего в вынужденное высокоэластическое состояние служит безразмерный критерий $T_{\dot{\gamma}}$ или $T_{\dot{\epsilon}}$. Как было показано в работах [1, 6], достижение определенной величины этого критерия приводит к радикальному изменению поведения расплава: он утрачивает способность течь и становится квазивердым телом, скользящим по граничным поверхностям при сдвиге или претерпевающим разрывы при растяжении [14].

Этот механизм разрывной нелинейности довольно нагляден. Весьма интересно также, что с его помощью можно объяснить некоторые случаи сильной (физической) нелинейности. Фактически это было сделано в работе [15], в которой полидисперсный полимер был рассмотрен как смесь монодисперсных фракций. Для каждой из них вовсе не характерна сильная нелинейность (они практически не проявляют ньютоновских свойств), но по достижении критических условий возникает разрывная нелинейность. Однако для их смеси, т. е. полидисперсного полимера, наоборот, характерна сильная нелинейность. Тогда можно предположить, что сильная нелинейность в действительности возникает как суперпозиция последовательных релаксационных переходов отдельных фракций, т. е. как наложение разрывной нелинейности их поведения. Эта модель нашла количественное подтверждение как объяснение ньютоновского поведения полидисперсных полимеров [15]. Остается, однако, открытым вопрос, может ли этот подход оказаться общим для всех случаев сильной нелинейности, определяемых критерием $T_{\dot{\gamma}}$, т. е. тем же по своей природе критерием, что и условие релаксационного перехода. Положительный ответ на этот вопрос позволил бы установить единство различных типов нелинейного поведения гомогенных сред, оставив в качестве независимых свойств материала характеристику их линейного поведения (релаксационный спектр) и критическое условие достижения состояния релаксационного перехода.

Общий подход с формулировкой соответствующего физического критерия был развит также в отношении классического для твердых ВМС явления разрывной неустойчивости — образования шейки при одноосном растяжении [16]: этот переход из стеклообразного в вынужденное высокоэластическое состояние был связан с достижением критической величины свободного объема в аморфном полимере.

Образование шейки при одноосном растяжении кристаллического полимера также носит характер критического явления — скачкообразного перехода из неориентированного (изотропного) в ориентированное (анизотропное) состояние. Эти представления были развиты в форме феноменологической теории [17]; однако должное количественное обобщение всех известных экспериментальных фактов здесь отсутствует.

Наконец, в последнее время особое внимание исследователей привлекает важнейшее в теоретическом и практическом отношении явление ориентационной кристаллизации, связанное с разворачиванием макромолекулярных клубков. Существуют теоретические оценки условий достижения этого перехода [7, 18]. Однако, к сожалению, отсутствуют систематические измерения изменений механических свойств материала, претерпевающего этот переход, хотя, несомненно, в этих условиях, как и в предыдущих обсуждавшихся случаях, должно наблюдаться скачкообразное, т. е. разрывно-нелинейное изменение механического поведения полимера.

Таким образом, из анализа известных экспериментальных фактов очевидно, что существует группа нелинейных эффектов, наблюдаемых при деформации ВМС и объясняемых возникновением вызванных механическим нагружением фазовых или релаксационных переходов. Они выражаются в скачкообразном изменении внутренней структуры и поведения материала вплоть до возникновения механической неустойчивости и разрывов сплошности. Критерий возникновения нелинейности такого типа зависит от природы перехода, определяющего суть явления. При этом

но крайней мере в некоторых случаях нелинейностью такого типа (разрывной, или фазово-неустойчивой) объясняются также эффекты сильной (физической, или структурной) нелинейности механического поведения полимерных тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
2. Лодж А. С. Эластичные жидкости. М., 1969. 464 с.
3. Малкин А. Я. // Механика полимеров. 1971. № 3. С. 506.
4. Малкин А. Я. // Композиционные полимерные материалы. Киев, 1975. С. 60.
5. Vinogradov G. V., Drelal V. E., Malkin A. Ya., Yanowsky Yu. G., Barancheeva V. V., Borisenkova E. K., Zabugina M. P., Plotnikova E. P., Sabsai O. Yu. // Rheol. Acta. 1978. V. 17. № 3. P. 258.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Яновский Ю. Г., Борисенкова Е. К., Ярлыков Б. В., Бережная Г. В., Шаталов В. П., Шалганова В. Г., Юдин В. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
7. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М., 1980. С. 9.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Борисенкова Е. К., Ярлыков Б. В., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 6. С. 1366.
9. Vegt van der A. K., Smit P. P. A. // Soc. Chem. Inst. Monograph. 1965. № 26. P. 313.
10. Frenkel S. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1/2. P. 117.
11. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
12. Вшивков С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
13. Чиффери А., Валенти Б. // Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Малкина А. Я. Л., 1983. С. 151.
14. Малкин А. Я., Виноградов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 227.
15. Malkin A. Ya., Blinova N. K., Vinogradov G. V., Zabugina M. P., Sabsai O. Yu., Shalganova V. G., Kirchevskaya I. Yu., Shatalov V. P. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 5. P. 445.
16. Андранинова Г. П., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
17. Баренблагт Г. И. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1964. Т. 28. С. 1048.
18. Elyashevich G. K., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // J. Macromolec. Sci. B. 1977. V. 13. № 2. P. 255.
19. Elyashevich G. K. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 43. P. 205.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
13.IX.1985

ON TYPES AND MECHANISMS OF NONLINEARITY OF MECHANICAL BEHAVIOUR OF POLYMERS

Malkin A. Ya.

Summary

The concepts on possible types of nonlinear mechanical behaviour of polymeric materials and on various mechanisms of nonlinearity are generalized. The weak (geometrical) nonlinearity is described by internal parameters of the material characterizing its linear behaviour (relaxational spectrum). The strong (physical) nonlinearity is related with rearrangement of the material structure, but sometimes is related also with the linear relaxational spectrum. The fracture nonlinearity being manifested in jump-like change of behaviour of material, appearance of instability and continuity ruptures depends on phase or relaxational transitions related with deformation. The fracture nonlinearity explains sometimes the manifestation of strong (physical) nonlinearity of homogeneous media.