

УДК 541.64:539.3

АНИЗОТРОПНАЯ ТЕОРИЯ БОЛЬШИХ ВЫСОКОПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1995 г. В. Г. Ошмян

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 01.02.94 г.

Предложены определяющие соотношения для больших пластических деформаций полимерных материалов, основанные на определенных релаксационных законах ориентации макромолекул и накопления зависящих от распределения по ориентациям пластических дисторсий. Компоненты анизотропного тензора упругих модулей рассчитываются на основе соответствующей функции распределения. Варьирование соотношений между скоростью нагружения и двумя характерными временами релаксации (ориентации макромолекул и накопления необратимых деформаций) позволяют описать различные экспериментально наблюдаемые типы диаграмм одноосного растяжения: с максимумом или без него, с наличием либо отсутствием деформационного упрочнения, объяснить рост предела текучести с увеличением скорости растяжения и т.д. Предполагается использование данной модели для решения задач описания неоднородных больших деформаций полимеров и композитов: распространения шейки, развития трещин и полостей, деформирования и разрушения дисперсно наполненных материалов. Сильной стороной предлагаемой теории является предоставляемая ею возможность описания изменения структуры (распределения по ориентациям) в процессе деформирования.

ВВЕДЕНИЕ

Пластическое течение полимеров существенным образом определяется временным фактором и температурой. С изменением скорости деформирования изменяются параметры диаграмм (пределы и деформации текучести, разрывные удлинения и т.д.), их вид (монотонный или экстремальный, с наличием деформационного упрочнения или без него), макроскопический характер течения (однородный или неоднородный – с образованием и развитием шейки) [1, 2].

Зависимость физических параметров от скорости, экстремальность кинетических кривых указывают на протекание в материалах релаксационных процессов. Гуревич [3] и Рабинович [4] предложили считать приращение остаточных деформаций $\Delta\epsilon_p$ пропорциональным достигнутому к настоящему моменту t уровню упругих деформаций ϵ_e (точнее его девиатору) и промежутку времени Δt :

$$\Delta\epsilon_p = k\epsilon_e \Delta t. \quad (1)$$

В случае малых деформаций $\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_e$, $\sigma = E\epsilon_e$ (через σ и E обозначены напряжение и модуль Юнга) и кинетическая модель (1) становится математически эквивалентной вязкоупругой модели Максвелла

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\eta} \sigma + \frac{1}{E} \dot{\sigma}, \quad (2)$$

¹ Работа выполнена при поддержке фонда Mary Greeve Foundation.

состоящей в последовательном соединении вязкого и упругого элементов. Вязкость η модели Максвелла связана с константой скорости накопления остаточных деформаций k модели Гуревича выражением

$$\eta = E/k, \quad (3)$$

придающим вязкоупругой модели (2) физический смысл пластических определяющих соотношений.

При постоянной скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ диаграммы растяжения, определяемые решением уравнения (2)

$$\sigma(\epsilon) = \frac{E\dot{\epsilon}}{k} [1 - \exp(-k\epsilon/\dot{\epsilon})], \quad (4)$$

отражают увеличение предела текучести с ростом скорости деформирования, однако реальные диаграммы существенно более сложные и характеризуются наличием точек перегиба, деформационного упрочнения, максимумов и минимумов.

Перечисленные особенности определяются структурными изменениями в ходе деформирования. В случае полимерных материалов одна из основных характеристик структуры – функция распределения макромолекул по ориентациям. Закономерности ее необратимых изменений, а также накопления остаточных деформаций со скоростью, зависящей от ориентации, являются основой предлагаемой в настоящей работе модели больших пластических деформаций полимеров.

Хавард, Текрей [5] и Аргон [6] отмечают два источника сопротивления пластическому течению полимеров – затруднение сегментальной подвижности, обусловленное межмолекулярным взаимодействием, и изменение конформационной энтропии вследствие ориентации макромолекул в процессе вытяжки. Развитые представления явились основой для разработки трехмерных определяющих соотношений больших пластических деформаций полимеров [7, 8].

Основная отличительная особенность модели, предлагаемой в настоящей работе, – введение в рассмотрение и количественное описание анизотропии, обусловленной необратимой переориентацией макромолекул в процессе деформирования. Модель характеризуется, кроме того, относительной простотой и обладает очевидными возможностями для дальнейшего уточнения и детализации. Исключительно с целью уменьшения громоздкости формулировок в статье изложен двумерный вариант определяющих соотношений.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СООТНОШЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Геометрия деформирования полностью определяется заданием координат X точек рассматриваемого тела как функций от времени t и координат x в исходном (недеформированном) состоянии

$$X = X(t, x). \quad (5)$$

Если к моменту времени t накоплены необратимые изменения геометрии области $X_p = X_p(t, x)$, координаты (5) становятся сложной функцией t и x

$$X = X[t, X_p(x, t)]. \quad (6)$$

Локальные деформации тела определяются матрицей производных функции (5)

$$w = \partial X / \partial x, \quad (7)$$

раскладывающейся в произведение упругих $w_e = \partial X / \partial X_p$ и пластических $w_p = \partial X_p / \partial x$ дисторсий

$$w = w_e w_p = (\partial X / \partial X_p)(\partial X_p / \partial x). \quad (8)$$

Тензор деформаций ε_d , непосредственно характеризующий изменение расстояний ($dL^2 - dl^2 = 2\varepsilon_{ij} dx_i dx_j$), вычисляется через матрицу дисторсий w по формуле

$$\varepsilon_d = \frac{1}{2} (ww^* - 1), \quad (9)$$

где через w^* обозначена матрица, сопряженная w . В случае больших деформаций более удобной является логарифмическая функция ε_l . Для ее вычисления следует выделить симметрическую часть w^s матрицы w

$$w = w^s u \quad (10)$$

(w^s – симметрическая, $(w^s)^* = w^s$, а u – ортогональная, $u^{-1} = u^*$, матрицы) и положить

$$\varepsilon_l = \lg(w^s). \quad (11)$$

Тензоры ε_d и ε_l имеют одинаковые главные оси и связаны следующим простым соотношением:

$$\varepsilon_l = \frac{1}{2} \lg(2\varepsilon_d + 1). \quad (12)$$

РАСЧЕТ ТЕНЗОРА УПРУГИХ МОДУЛЕЙ ПРИ ЗАДАННОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ОРИЕНТАЦИЯМ

Обозначим через $E_{||}$, E_{\perp} , $v_{||}$, v_{\perp} , G модули Юнга, коэффициенты Пуассона ($E_{||}v_{||} = E_{\perp}v_{\perp}$) и модуль сдвига идеально ориентированного полимера вдоль оси ориентации и в трансверсальном направлении. Независимые ненулевые компоненты тензора упругих модулей вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} C_{1111} &= \frac{E_{||}}{1 - v_{||}v_{\perp}}, & C_{2222} &= \frac{E_{\perp}}{1 - v_{||}v_{\perp}}, \\ C_{1122} &= \frac{E_{||}v_{||}}{1 - v_{||}v_{\perp}} = \frac{E_{\perp}v_{\perp}}{1 - v_{||}v_{\perp}}, & C_{1212} &= G. \end{aligned} \quad (13)$$

Результатом поворота системы координат на угол ϕ являются следующие выражения для жесткостей $C_{ijkl}(\phi)$:

$$C'_{1111}(\phi) = c^4 C_{1111} + s^4 C_{2222} + 2c^2 s^2 (C_{1122} + 2C_{1212}),$$

$$\begin{aligned} C'_{1122}(\phi) &= C'_{2211} = c^2 s^2 (C_{1111} + C_{2222} - 4C_{1212}) + \\ &+ (c^4 + s^4) C_{1122}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C'_{1112}(\phi) &= C'_{1121} = C'_{1211} = C'_{2111} = \\ &= c^3 s C_{1111} - s^3 c C_{2222} + (s^3 c - c^3 s) (C_{1122} + 2C_{1212}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C'_{2222}(\phi) &= s^4 C_{1111} + c^4 C_{2222} + \\ &+ 2c^2 s^2 (C_{1122} + 2C_{1212}), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} C'_{2212}(\phi) &= C'_{2221} = C'_{1222} = C'_{2122} = \\ &= s^3 c C_{1111} - c^3 s C_{2222} + (c^3 s - s^3 c) (C_{1122} + 2C_{1212}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C'_{1212}(\phi) &= C'_{1221} = C'_{2112} = C'_{2121} = \\ &= s^2 c^2 (C_{1111} + C_{2222} - 2C_{1122}) + (c^2 - s^2)^2 C_{1212}, \\ c &= \cos(\phi), \quad s = \sin(\phi). \end{aligned}$$

Предположение о совместности деформаций $\varepsilon = \text{const}$ приводит к следующему выражению для компонент тензора упругих модулей $C_{ijkl}^{(0)}$, соот-

ветствующего функции распределения по ориентациям $f(\phi)$, $0 \leq \phi \leq \pi$

$$C_{ijkl}^{(f)} = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} C'_{ijkl}(\phi) f(\phi) d\phi. \quad (15)$$

В случае равномерной ориентации $f(\phi) \equiv c = 1/\pi$ жесткости

$$\begin{aligned} C_{1111}^{(c)} &= C_{2222}^{(c)} = \frac{3}{8} (C_{1111} + C_{2222}) + \\ &+ \frac{1}{4} (C_{1122} + 2C_{1212}), \\ C_{1111}^{(c)} &= \frac{1}{8} (C_{1111} + C_{2222} - 4C_{1212}) + \frac{3}{4} C_{1122}, \\ C_{1212}^{(c)} &= \frac{1}{8} (C_{1111} + C_{2222} - 2C_{1122}) + \frac{1}{2} C_{1212}, \end{aligned} \quad (16)$$

определеняемые предлагаемым способом осреднения (15), соответствуют изотропному материалу.

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ОРИЕНТАЦИЯМ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Заметим прежде всего, что тензор упругих дисторсий

$$w_e = w w_p^{-1} \quad (17)$$

можно считать симметрическим, поскольку любая положительно определенная матрица A может быть разложена на произведение симметрической S и ортогональной U

$$A = SU, \quad S = \sqrt{AA^*}, \quad U = S^{-1}A. \quad (18)$$

Последняя может быть отнесена в качестве сомножителя к необратимым пластическим дисторсиям.

Приведем w_e к главным осям

$$w_e = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Рассмотрим фрагмент полимерной цепи, ориентированный в свободном от напряжений материале в соответствии с единичным вектором $\mathbf{p} = (p_1, p_2)$, $p_1 \geq 0$, $p_1^2 + p_2^2 = 1$. Приложение деформаций (19) переводит вектор \mathbf{p} в вектор $\mathbf{q} = (\lambda_1 p_1, \lambda_2 p_2)$. Обозначим через k его модуль, $k = \sqrt{\lambda_1^2 p_1^2 + \lambda_2^2 p_2^2}$, а через \mathbf{p}_e – направление, $\mathbf{p}_e = \frac{1}{k} \mathbf{q}$.

Предполагается, что фрагменты полимерных цепей, ориентированных в направлении вектора \mathbf{p} , релаксируют с заданной скоростью k_o во множество направлений ξ со средним значением \mathbf{p}_e :

$$M\xi = \mathbf{p}_e. \quad (20)$$

Ширина распределения $\kappa(\xi)$ направлений релаксации определяется степенью “сжатия” вектора \mathbf{p} в результате рассматриваемой упругой деформации w_e , т.е. модулем k вектора q

$$\kappa(\xi) = \begin{cases} \delta(\xi - p_e), & \text{если } k \geq 1, \\ \kappa_0 > 0 \text{ при } \psi < \psi_0, & \text{если } k < 1, \\ 0 & \text{при } \psi > \psi_0, \end{cases} \quad (21)$$

$$\psi = (\pi/2)(1-k), \quad \kappa_0 = 1/2\psi_0$$

(через ψ обозначен угол между векторами ξ и \mathbf{p}_e). Причиной введения в модель уширения распределения $\kappa(\xi)$ является неоднозначность направления ориентирования полимерной цепи при ее сжатии.

Новая ориентация \mathbf{p}_ξ рассматриваемого фрагмента вычисляется по формуле

$$\mathbf{p}_\xi = \mathbf{p} + \alpha_\xi k_o \Delta t \mathbf{p}_\perp, \quad (22)$$

в которой α_ξ – угол между векторами \mathbf{p} и \mathbf{p}_ξ , \mathbf{p}_\perp – единичный вектор, перпендикулярный \mathbf{p} и направленный к \mathbf{p}_ξ .

ЗАКОН НАКОПЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

В данном варианте модели определяющих соотношений предполагается, что необратимой является только сохраняющая объем компонента деформаций. В соответствии с этим разложим тензор упругих дисторсий в произведение шаровой и девиаторной составляющих:

$$w_e = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \beta_1 & 0 \\ 0 & \beta_2 \end{pmatrix}, \quad (23)$$

$$\lambda = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}, \quad \beta_i = \lambda_i / \lambda, \quad \prod_i \beta_i = 1.$$

Будем считать мультипликативными вклады различным образом ориентированных макромолекул в изменение матрицы остаточных дисторсий за промежуток времени Δt

$$\begin{aligned} w_p(t + \Delta t) &= w_p(t) \times \\ &\times \begin{pmatrix} \exp \left\{ \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \ln \gamma_1(\phi) d\phi \right\} & 0 \\ 0 & \exp \left\{ \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \ln \gamma_2(\phi) d\phi \right\} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (24)$$

Мультипликативность (24) становится особенно наглядной в случае дискретного распределения $f(\phi) = \sum f_i \delta(\phi - \phi_i)$

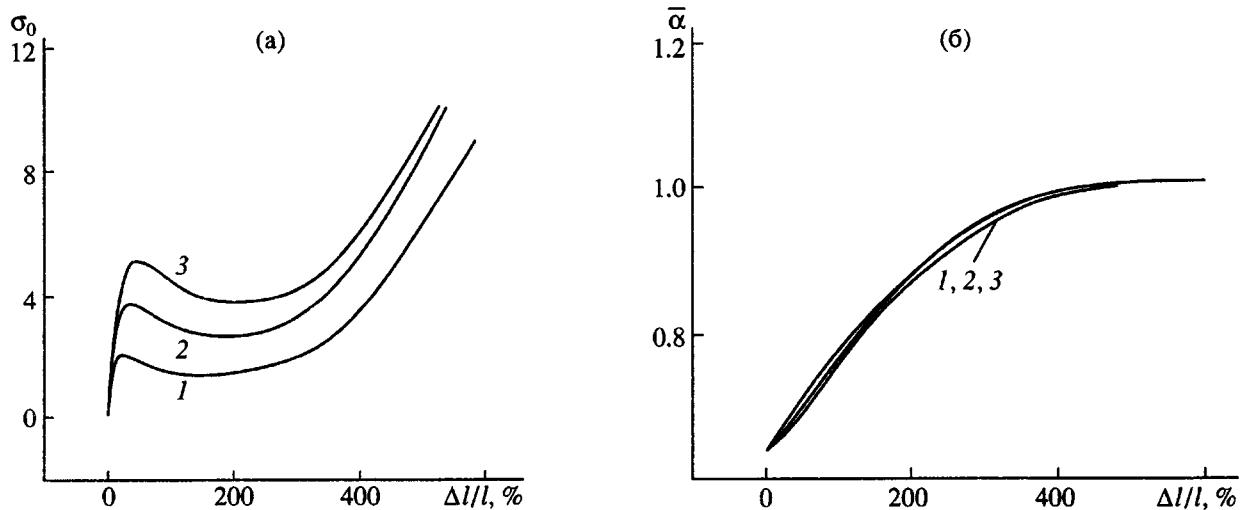


Рис. 1. Зависимости отнесенной к первоначальному сечению нагрузки (а) и степени ориентации (б) от относительной степени вытяжки, рассчитанные в условиях постоянства скорости деформации $\dot{\epsilon} = 0.05$ (1), 0.1 (2) и 0.15 с^{-1} (3).

$$w_p(t + \Delta t) = w_p(t) \prod_i \begin{pmatrix} \gamma_1^{f_i}(\phi_i) & 0 \\ 0 & \gamma_1^{f_i}(\phi_i) \end{pmatrix}.$$

Пусть для определенности $\beta_1 = \max\{\beta_i\} \geq 1 \geq \beta_2$. Положим

$$\gamma_i(\phi) = 1 + k_w \ln \beta_i \Delta t p_2^2 = 1 + k_w \ln \beta_i \Delta t \sin^2 \phi. \quad (25)$$

С точностью $O(\Delta t^2)$ $\gamma_1(\phi)\gamma_2(\phi) = 1$, т.е. выполняется условие сохранения объема. Введение сомножителя $p_2^2 = \sin^2 \phi$ в закон (24) накопления остаточных дисторсий (он был бы заменен $p_1^2 = \cos^2 \phi$ в случае $\beta_2 \geq 1 \geq \beta_1$) приводит к уменьшению остаточных деформаций в случае ориентации макромолекул вдоль направления максимальной степени вытяжки.

В предлагаемой модели предусмотрено также задание некоторого критического уровня ϵ_y интенсивности I сдвиговых деформаций

$$I = \sqrt{(\ln \beta_1^2) + (\ln \beta_2^2)} \quad (26)$$

(будем называть его пределом упругости), до достижения которого накопления остаточных дисторсий и необратимых изменений структуры не происходит, однако в конкретных расчетах, результаты которых будут обсуждаться ниже, значение ϵ_y полагалось равным нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры модели определяющих соотношений могут быть разделены на две группы. Первые определяют связь между напряжениями и упругой составляющей деформаций при задан-

ном распределении по ориентациям. Для идеально ориентированного полимера они были выбраны равными: $E_{||} = 100$ усл. ед., $E_{\perp} = 1$, $v_{\perp} = 0.3$, $G = 0.8$. Вторая группа параметров (константы скоростей изменения ориентаций k_o , накопления остаточных дисторсий k_w и предел упругости ϵ_y) количественно характеризуют закономерности необратимых геометрических и структурных изменений. При проведении обсуждаемых в настоящем пункте расчетах предел упругости выбирался нулевым, а константы скоростей варьировались около значений $k_o = 0.5$ и $k_w = 2$.

На рис. 1 приведены диаграммы одноосного растяжения, т.е. зависимости растягивающей силы, деленной на первоначальное сечение образца σ_0 , от относительного удлинения $\Delta l/l$ (рис. 1а) и соответствующие степени ориентации $\bar{\alpha}$, рассчитанные при различных скоростях деформирования $\dot{\epsilon}$ (рис. 1б). В качестве характеристики степени ориентации $\bar{\alpha}$ выбрано среднее значение проекций направлений p фрагментов цепей на ось растяжения. В плоском случае $\bar{\alpha}$ составляет $2/\pi \approx 0.63$ для изотропного распределения и 1 при идеальной вытяжке.

Отметим, что наличие максимума σ_t (предела текучести), минимума σ_w (напряжения образования шейки) и участка упрочнения является необходимым условием формирования и развития шейки – явлением, характерным для большинства пластичных полимеров. Диаграммы, рассчитанные на основе предлагаемой модели при указанных значениях параметров, обладают этим свойством.

С увеличением скорости растяжения предел текучести и напряжение образования шейки

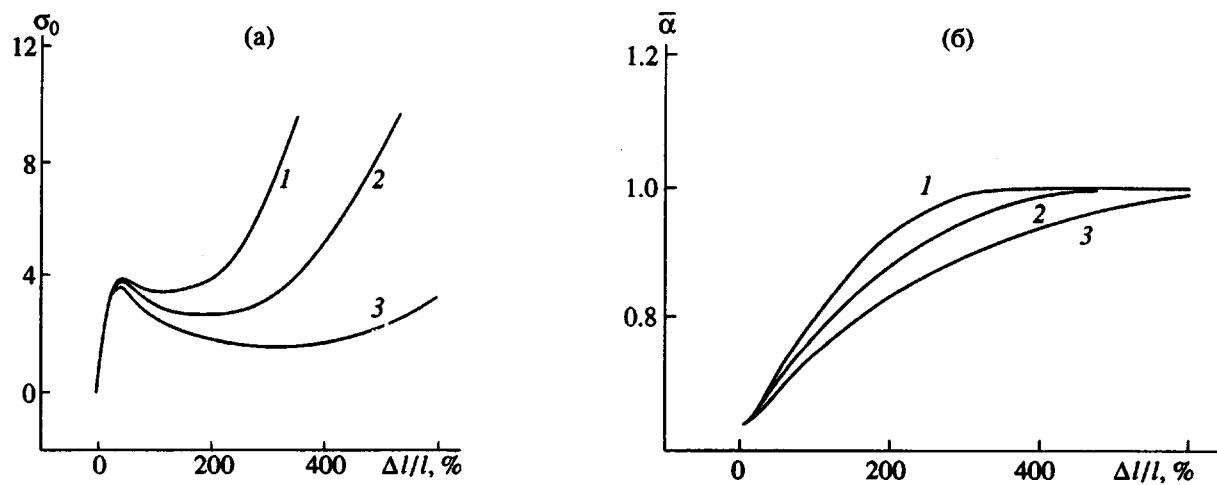


Рис. 2. Зависимости отнесенной к первоначальному сечению нагрузки (а) и степени ориентации (б) от относительной степени вытяжки, рассчитанные в условиях постоянства скорости деформации $\dot{\epsilon}$ при значениях константы скорости ориентации $k_o = 0.4$ (1); 0.5 (2) и 0.6 (3).

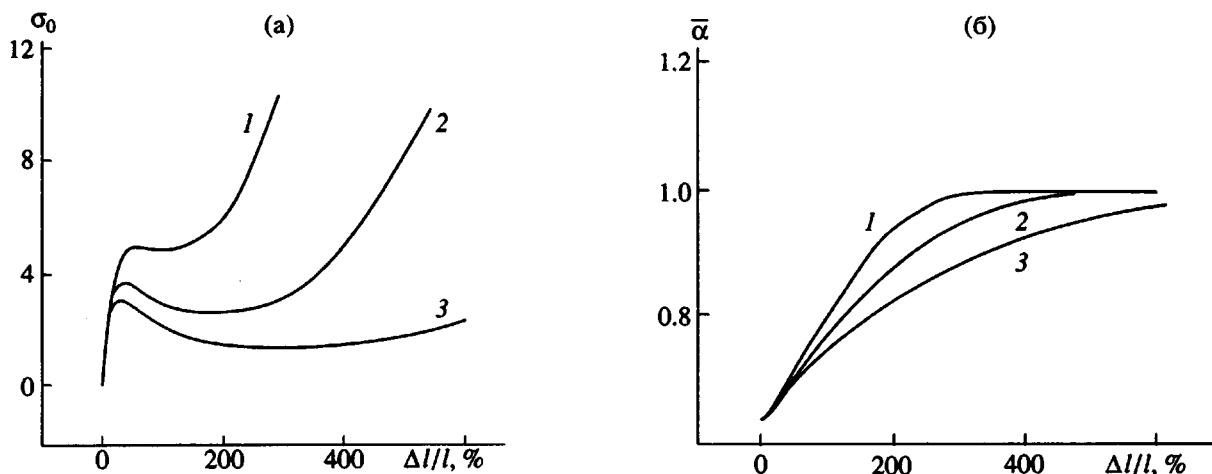


Рис. 3. Зависимости отнесенной к первоначальному сечению нагрузки (а) и степени ориентации (б) от относительной степени вытяжки, рассчитанные в условиях постоянства скорости растяжения $\dot{\epsilon}$ при значениях константы скорости накопления остаточных дисторсий $k_w = 1.5$ (1); 2.0 (2) и 2.5 (3).

увеличиваются, а степени ориентации и, следовательно, деформации в шейке $\lambda_{\text{ш}}$ – абсциссы начала участка деформационного упрочнения – изменяются слабо. Объяснение этого постоянства состоит в том, что относительное уменьшение константы скорости ориентации по сравнению со скоростью растяжения $k_o/\dot{\epsilon}$ при сохранении отношения $k_w/\dot{\epsilon}$ (рис. 2) приводит, естественно, к замедлению ориентирования и соответственно к росту $\lambda_{\text{ш}}$. Однако уменьшение скорости пластических деформаций $k_w/\dot{\epsilon}$ при постоянстве $k_o/\dot{\epsilon}$ (рис. 3) приводит к увеличению упругой составляющей тензора деформаций, следовательно, к компенсирующему ускорению ориентационного процесса и росту $\lambda_{\text{ш}}$.

Отметим, что зависимости истинных напряжений σ от степени вытяжки являются S-образными, но в отличие от σ_0 монотонно возрастающими функциями.

Перечисленные свойства и вид диаграмм качественно правильно отражают особенности больших пластических деформаций линейных полимеров. Параметры модели могут быть уточнены и привязаны к структурным и динамическим характеристикам конкретных материалов. Могут быть введены в рассмотрение распределения времен релаксаций (в частности, различные для кристаллических и аморфных областей), их зависимости от температуры.

Наличие определяющих соотношений больших пластических деформаций полимеров позво-

лит решать задачи описания неоднородных процессов деформирования, в частности закономерностей формирования шейки, развития трещин и пор, предсказания деформационно-прочностных свойств композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
3. Гуревич Г.И. // Тр. Геофизического института АН СССР. № 21(168). М.: Изд-во АН СССР, 1953.
4. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970.
5. Haward R.N., Thackray G. // Proc. Roy. Soc. 1968. V. 302. P. 453.
6. Argon A.S. // Phil. Mag. 1973. V. 28. P. 39.
7. Parks D.M., Argon A.S., Bagepalli B. Large Elastoplastic Deformation of Glassy Polymers. MIT Program in Polymer Science and Technology Report. Massachusetts Institute of Technology, 1984.
8. Boyce M.S., Parks D.M., Argon A.S. // Mech. Mater. 1988. V. 7. P. 15.

Anisotropic Theory of Finite Viscoplastic Deformation of Polymeric Materials

V. G. Oshmyan

*Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – Constitutive correlations for finite plastic deformation of polymeric material are proposed. They are based on the certain regularities of relaxation of macro molecules orientation and of accumulation of residual distortions in dependence on orientation. Components of the tensor of elastic modules for arbitrary oriented chains are calculated through the corresponding distribution. Experimentally observed peculiarities of drawing diagrams: maximums, minimums, strain hardening, increase of the yield stress with the stretching rate and so on may be explained by the proper choice of the correlation between the rate of the loading and characteristic relaxation times. The use of the model for the description of polymers and composites large not uniform deformation: neck formation, simulation of the cracks and voids growth, composites cold drawing is planned. Possibility of the description of the structural (orientation) changes is essential feature of represented model.