

УДК 541.64:532.135

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ПРИМЕНЕНИЕ КООПЕРАТИВНОЙ МОДЕЛИ ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ РАСТЯЖЕНИЯ

© 2005 г. J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, Y. Rémond

*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides,
UMR 7507, Université Louis Pasteur 2, rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Принята в печать 27.10.2004 г.

Рассмотрено моделирование механических свойств аморфных полимеров. Особое внимание уделено случаю высоких скоростей растяжения, который для полимеров в сравнении с металлами пока еще мало исследован. Проанализированы некоторые молекулярные и структурные теории течения, проведено их сопоставление с результатами экспериментов, взятых из литературы. В рамках формализма описания больших деформаций предложено получать механический отклик с помощью модифицированной версии кооперативной модели для напряжения течения. Эта модель используется нами вместо модели Argon, широко применяемой для описания пластического течения. Проведено численное моделирование поликарбоната в изотермических условиях в широком диапазоне скоростей растяжения и температур. Сделан вывод, что модель Argon неспособна предсказать механическое поведение полимеров при высоких скоростях деформирования.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность предсказания механического поведения полимеров в твердом состоянии является убедительной мотивацией для математического моделирования неупругих деформаций этих материалов. Начиная с работы Eyring [1], обычно допускается, что в полимерах начало течения и пластическая деформация активируются процессами на молекулярном уровне. Это предполагает, что как начальное напряжение течения, так и кривые напряжение–деформация (развитое течение) зависят от скоростей деформирования и температуры. В течение последних лет основные усилия концентрировались на одновременном учете температурных и скоростных зависимостей напряжения течения, и Boyce, Parks и Argon [2] предложили достаточно строгую теорию больших деформаций стеклообразных полимеров. Такого рода модели обычно сочетают описание сетки молекулярных зацеплений с моделью пластичности, зависящей от скорости деформирования.

В настоящей работе мы в первую очередь представляем краткий обзор наиболее значимых моделей для предсказания напряжения течения, а также предлагаем новый подход, основанный на

кооперативной модели Fotheringham и Cherry [3, 4] для описания резкого роста напряжения течения при высоких скоростях деформирования. Затем кратко рассмотрим микромеханическое моделирование Boyce с соавторами [2] неупругих деформаций твердых полимеров. Воспользуемся теоретическими рамками их модели и покажем, что их исходное моделирование, основанное на модели Argon [5], ограничено лишь диапазоном низких и средних скоростей, в противоположность нашему формализму, базирующемуся на кооперативной модели. Предлагаемый нами подход расширяет рамки моделирования больших деформаций твердых полимеров на широкий диапазон температур и скоростей деформирования.

СУЩЕСТВУЮЩИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ

Напряжение течения аморфных полимеров подчиняется закону скоростей термически активированных процессов. Одним из первых описаний явилась теория переходного состояния Eyring [1], в которой фундаментальный процесс состоит из перескоков сегментов макромолекул. При достижении достаточного сдвигового напряжения кинк в макромолекуле способен преодолеть ак-

E-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr (Ahzi S.).

тивационный барьер и перескочить в доступную свободную область. Подразумевается, что деформация такого типа имеет место в пике текучести, где стартует чисто вязкое течение. Скорость деформирования $\dot{\gamma}$, получающаяся из теории Eyring, выражается формулой

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{\tau_y V}{kT}\right), \quad (1)$$

где $\dot{\gamma}_0$ – предэкспоненциальный скоростной фактор, ΔH – энергия активации, необходимая для перемещения молекулы, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, V – активационный объем, τ_y – сдвиговое напряжение течения. С использованием приближенного равенства $\operatorname{sh}^{-1}(x) \approx \ln(2x)$ уравнение (1) может быть записано в более простой форме

$$\frac{\tau_y}{T} = A \left(\ln(2C\dot{\gamma}) + \frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (2)$$

(A и C – активационные параметры). Однако оно верно только в определенном диапазоне скоростей вытяжки. Поэтому, согласно теории неньютоновской вязкости Ree–Eyring [6], Bauwens-Crowet и Bauwens с коллегами [7–13] предложили дальнейшее развитие данного закона. Эта модель, рассматривающая два реологических процесса, обозначаемых α и β , была проверена для многих аморфных полимеров в условиях одноосного сжатия и растяжения [7–13]:

$$\frac{\sigma_y}{T} = A_\alpha \left(\ln(2C_\alpha \dot{\epsilon}) + \frac{Q_\alpha}{kT} \right) + A_\beta \operatorname{sh}^{-1} \left(C_\beta \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_\beta}{kT}\right) \right) \quad (3)$$

Здесь σ_y – напряжение течения при растяжении, $\dot{\epsilon}$ – скорость деформирования, Q_i ($i = \alpha, \beta$) – энергии активации, A_i и C_i – активационные параметры. α -Процесс относится к области низких скоростей вытяжки и высоких температур, тогда как β -процесс играет основную роль при высоких скоростях вытяжки и низких температурах. Согласно работам [9–13], β -процесс в уравнении Ree–Eyring связан с β -пиком механических потерь при динамических испытаниях. При этом по крайней мере для пяти стеклообразных полимеров соответствующие энергии активации одинаковы.

Другая модель с отличным подходом к природе течения была предложена Robertson [14]. В своей теории Robertson определил, как сдвиговые напряжения могут инициировать течение в аморфных полимерах посредством изменения реальной структуры полимерной цепи. Молекулярная цепь упрощенно представляется таким способом, что вращение вокруг ковалентной связи имеет два энергетических состояния: *транс*-конформацию с низкой энергией и *цис*-конформацию с высокой энергией. Robertson установил, что под действием напряжений доля *цис*-конформаций временно увеличивается по сравнению с таковой в стеклообразном состоянии. Результатом является то, что структура полимера становится близкой к его структуре при некоторой температуре θ выше стеклования. Другими словами, способность полимера к течению в стеклообразном состоянии под воздействием сдвигового напряжения эквивалентна способности к течению полимера, находящегося в жидким состоянии при соответствующей температуре θ . Robertson определяет эту температуру, считая, что конформационные изменения в полимере обусловлены термоактивационными процессами. Предложенное им выражение в данной статье не приводится, но для уточнения деталей читатель может посмотреть работу [14]. Учитывая определяющие соотношения Ньютона и уравнение Вильямса–Ландела–Ферри, Robertson получил уравнение

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau_y}{\eta_g} \exp \left\{ 2.303 \left[\left(\frac{c_1^g c_2^g}{\theta - T_g + c_2^g} \right) \left(\frac{\theta}{T} \right) - c_1^g \right] \right\}, \quad (4)$$

где c_1^g и c_2^g – универсальные константы, а η_g – вязкость полимера при температуре стеклования T_g . Эта модель особенно успешно работает при температурах немного ниже температуры стеклования. Однако Argon и Bessonov [15] показали, что данная модель неверна при температурах намного ниже T_g . Если при температурах около T_g под действием напряжений доля высокозэнергетичных конформаций увеличивается, то при низких температурах это не так, и при деформировании доля *цис*-конформаций падает.

Последняя модель, рассматриваемая в этом разделе, предложена Argon [5] и работает в области низких температур. Эта модель учитывает межмолекулярное сопротивление сдвиговому течению посред-

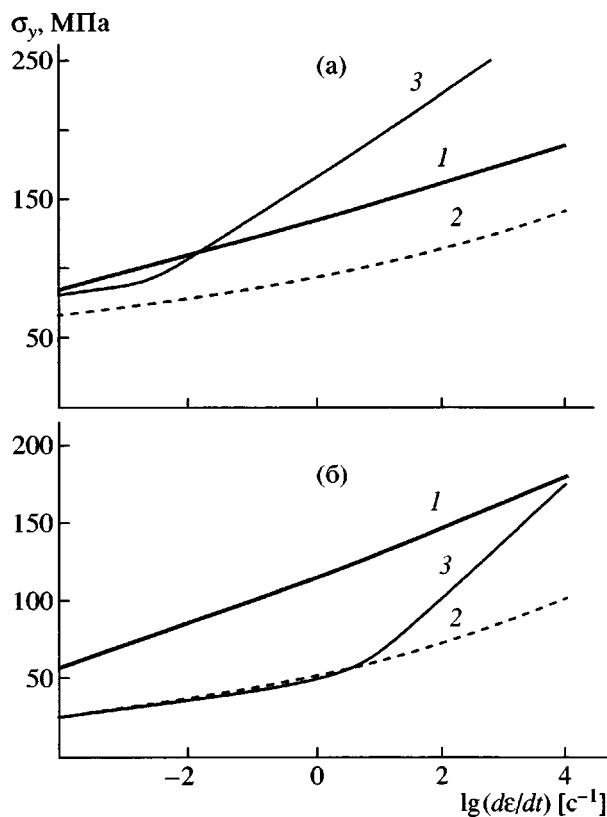


Рис. 1. Зависимости напряжения течения от десятичного логарифма скорости деформирования для ПММА в режиме одноосной вытяжки, даваемые различными моделями для 25 (а) и 90°C (б). 1 – модель Argon, 2 – модель Robertson, 3 – модель Ree–Eyring.

ством вращения сегментов цепи с образованием в цепи кинок. Argon принял за основу термоактивационный процесс для учета зависимости скорости деформирования от сдвиговых напряжений:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f^*(\tau)}{kT}\right) \quad (5)$$

В этом уравнении большинство параметров уже были определены выше, $\Delta G_f^*(\tau)$ – активационная свободная энергия для образования пары молекулярных кинок; ее выражение зависит от напряжения согласно теории дисклинаций Li и Gilman [16]. Модель Argon позднее была модифицирована Boyce с сотрудниками [2] с помощью учета объемных напряжений и деформационного размягчения для описания больших деформаций:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left[-\frac{As}{kT}\left(1 - \left(\frac{\tau_y}{s}\right)^{5/6}\right)\right], \quad (6)$$

где s – атермическое сопротивление сдвига, A – параметр материала, другие параметры те же, что и выше. Если показатель степени 5/6 положить равным единице, модель может быть записана в той же форме, что и уравнение (2), которое отвечает модели Eyring.

На рис. 1 показаны зависимости напряжений течения при сжатии от скорости деформирования для ПММА, даваемые тремя описанными выше моделями. Параметры моделей, использованные для расчетов, в этой статье не приведены, но могут быть найдены в литературе: в работах [12, 14 и 17] для моделей Ree–Eyring, Robertson и Argon соответственно. Кроме того, сдвиговое напряжение и скорость сдвига здесь преобразованы с использованием эквивалентности von Mises:

$$\begin{cases} \sigma_y = \sqrt{3}\tau_y \\ \dot{\epsilon} = \dot{\gamma}/\sqrt{3} \end{cases} \quad (7)$$

При комнатной температуре и низких скоростях деформирования модели дают хорошо сравнимые результаты и следуют линейной зависимости напряжения течения от логарифма скорости деформирования. Основная разница между моделями проявляется при высоких скоростях и температурах около T_g (~105°C для ПММА). Из всех моделей, представленных в данном разделе, модель Ree–Eyring, по-видимому, наиболее подходит для расчета напряжения течения при высоких скоростях деформирования, так как она рассматривает два активационных процесса. Теории Robertson и Argon дают очень хорошие результаты вплоть до средних скоростей нагружения в соответствующих диапазонах температур. В самом деле, ранее мы показали [18], что первоначальная теория Argon неверна при температурах около T_g . Перед тем, как модель была переформулирована Boyce с сотрудниками [2], в исходном выражении модели Argon предполагалось, что напряжение течения пропорционально модулю сдвига [5]. Такая пропорциональность неявно предполагает резкое падение напряжения течения в области стеклования из-за резкого уменьшения модуля сдвига около T_g . Этого не наблюдается на рис. 1, и мы использовали параметры, данные Arruda и Boyce [17], которые не рассматривали оригинальное выражение модели Argon. В других теориях, например, теории Bowden и Raha [19], учитывается температурная зависимость модуля сдвига. Эта

модель основывается на образовании и распространении в материале дислокационных петель. К сожалению, по сравнению с другими моделями указанная модель дает пренебрежимо малое влияние скорости деформирования.

КООПЕРАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ

Для учета значимости активационного объема при процессах течения Fotheringham и Cherry [3, 4] использовали идею, что течение обусловлено кооперативным движением сегментов полимерных цепей. В их работе в оригинальном уравнении Eyring было сделано две поправки. Во-первых, они приняли допущение, схожее с допущением Naward и Thackray [20], предполагающее, что существует внутреннее напряжение σ_i , уменьшающее эффективное напряжение σ^* , определяемое как

$$\sigma^* = \sigma_y - \sigma_i \quad (8)$$

Это внутреннее напряжение является структурным параметром, обеспечивающим лучший способ описания наблюдаемых макроскопических свойств полимерных материалов. Величина σ_i сильно зависит от температуры. Во-вторых, они полагали, что напряжение течения достигается, когда одновременно много сегментов полимерных цепей движутся кооперативно. В итоге модель описывается уравнением типа Eyring, в котором гиперболический синус возводится в n -ю степень:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^* \operatorname{sh}^n \left(\frac{\sigma^* V}{2kT} \right) \quad (9)$$

Здесь n является параметром материала, используемым для характеристики совместного движения сегментов цепей, V – активационный объем, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Характерная скорость деформации $\dot{\epsilon}^*$ является термоактивационной. Ее зависимость от температуры, как и для внутренних напряжений, определяется согласно принципу суперпозиции скорость деформации–температура для напряжения течения [7]. Кривые, изображенные в координатах $\sigma_y/T - \lg \dot{\epsilon}$ (так называемые графики Eyring), могут быть сдвинуты по горизонтали и вертикали. Несмотря на то, что масштабные свойства кооперативной модели уже исследова-

лись Povolo и Hermida [21, 22], мы недавно предложили новую концепцию, в которой предполагается, что независимо от модели напряжения течения как горизонтальное, так и вертикальное смещения должны следовать температурной зависимости аррениусового типа [23]. Позже мы провели параллель с работой Bauwens и Bauwens-Crowet [7], где выражения для обоих смещений могут быть записаны в виде функций параметра Q_β , который, как известно, является активационной энергией процесса β -потерь. Таким образом, согласно нашему предположению, выражения для $\dot{\epsilon}^*$ и σ_i могут быть записаны в виде

$$\begin{cases} \dot{\epsilon}^*(T) = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_\beta}{kT}\right), \\ \sigma_i(T) = \sigma_i(0) - mT \end{cases} \quad (10)$$

где $\dot{\epsilon}_0$ – постоянная (предэкспоненциальная) скорость деформации, ΔH_β – энергия активации β -процесса, $\sigma_i(0)$ – атермическое внутреннее напряжение течения, m – параметр материала. Комбинируя уравнения (8), (9) и (10), получаем выражение для напряжения течения

$$\sigma_y = \sigma_i(0) - mT + \frac{2kT}{V} \operatorname{sh}^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_\beta}{kT}\right)} \right)^{1/n} \quad (11)$$

Fotheringham и Cherry [3, 4], Povolo и Hermida [21, 22] изначально не давали никакой информации относительно природы энергии активации. Следует отметить, что β -процесс также вовлечен в кооперативный процесс, поскольку он является физическим процессом, идентифицируемым с началом пластичности. Для аморфных полимеров такие авторы, как Yee с сотрудниками [24–26] и Halary с сотрудниками [27, 28], обратили внимание на существование корреляции между течением и сегментальной подвижностью, ассоциируемой с процессами β -релаксации (локализованные движения, обычно соответствующие вращению боковых групп около основной цепи). Следовательно, за искривление графиков представления Eyring при высоких скоростях деформирования может отвечать существование таких вторичных переходов.

Что касается внутренних напряжений, Povolo и Hermida [21, 22] предложили линейную зависи-

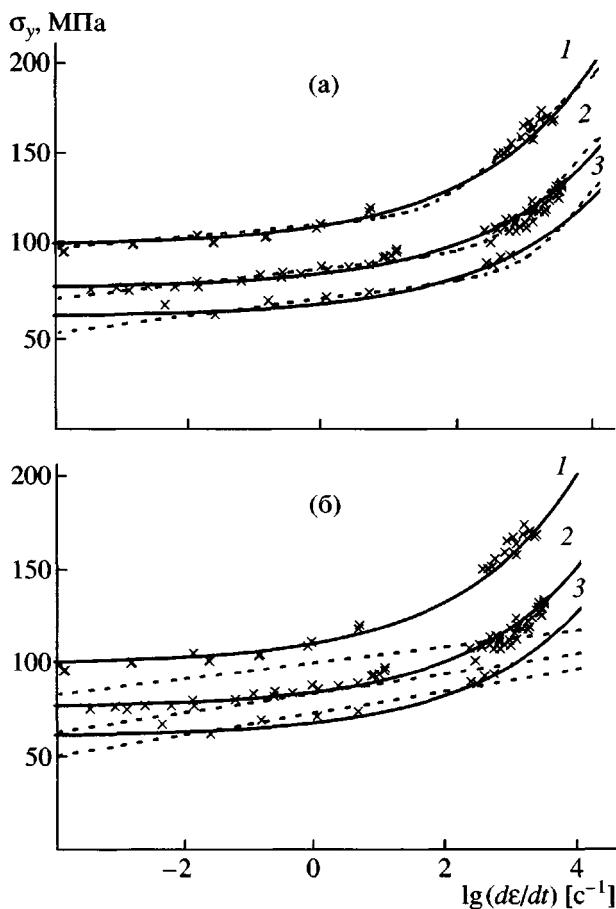


Рис. 2. Напряжение течения при сжатии для ПК как функция скорости деформирования и температуры: а – сравнение кооперативной модели (сплошные линии), модели Ree–Eyring (штриховые) и экспериментальных данных Steer [30]; б – сравнение кооперативной модели (сплошные линии), модели Argon (штриховые) и экспериментальных данных Steer [30]. $T = 40$ (1), 20 (2) и 60°C (3).

мость внутренних напряжений от температуры, но не дали никакой физической модели для ее объяснения. Однако мы полагаем, что некоторое объяснение линейной зависимости σ_i от температуры может быть найдено в работе Rault [29]. Этот автор применил компенсационный закон к течению аморфных и частично кристаллических полимеров, согласно которому напряжение течения записывается как

$$\sigma_y = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{T_g} T + 2.3 \frac{kT}{V} \lg \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}, \quad (12)$$

где σ_0 можно связать с атермическими напряжениями $\sigma_i(0)$ кооперативной модели, а все остальные параметры имеют тот же смысл, что и ранее.

Если сравнить уравнения (11) и (12), можно заметить, что первый член обеих моделей для напряжения течения представляет собой линейную температурную зависимость. Как отмечалось Rault [29], отношение σ_0/T_g по порядку величины равно 0.5 МПа/К для многих термопластичных полимеров. Этот результат находится в хорошем согласии с кооперативной моделью, так как мы недавно установили, что $m \approx 0.5 \text{ МПа/К}$ для трех аморфных полимеров [23].

На рис. 2 для ПК, испытанного в условиях одностороннего сжатия, показано сравнение скоростных зависимостей напряжения течения, задаваемых разработанной нами кооперативной моделью, с экспериментальными данными [30] и либо моделью Ree–Eyring (рис. 2а), либо моделью Argon (рис. 2б). Параметры, использованные при моделировании, для модели Ree–Eyring [30] следующие: $A_\alpha = 6000 \text{ Па}$, $C_\alpha = 4.10 \times 10^{-30} \text{ с}$, $Q_\alpha = 284.2 \text{ кДж/моль}$, $A_\beta = 54 \text{ кПа}$, $C_\beta = 2.90 \times 10^{-7} \text{ с}$, $Q_\beta = 20.9 \text{ кДж/моль}$; для кооперативной модели [23] $\sigma_i(0) = 190 \text{ МПа}$, $m = 0.384 \text{ МПа/К}$, $V = 4.66 \times 10^{-29} \text{ м}^3$, $n = 3.91$, $\dot{\varepsilon}_0 = 1.25 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\Delta H_\beta = 20.9 \text{ кДж/моль}$, $h = 500 \text{ МПа}$, $\sigma_{ss}/(\sigma_i(0) - mT) = 0.45$; для модели Argon [17] $s_{initial} = 97 \text{ МПа}$, $A = 3.31 \times 10^{-27} \text{ м}^3$, $\dot{\gamma}_0 = 2 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $h = 500 \text{ МПа}$, $s_{ss}/s_{initial} = 0.78$. Отметим, что кооперативная модель обеспечивает превосходное совпадение расчетов с экспериментальными данными для различных скоростей деформирования и температур. Благодаря результатам Steer [30] предсказания кооперативной модели впервые подтверждены для высоких скоростей деформирования. Это доказывает справедливость принципа суперпозиции скорость деформирования–температура. В теории Ree–Eyring зависимость напряжения течения от температуры и скорости деформирования хорошо описана, особенно в асимптотических случаях. Однако для промежуточных скоростей ее результаты не совпадают с экспериментальными данными для ПК и ПММА [21]. Это происходит из-за применения модели к двум различным процессам. Что касается сравнения кооперативной модели и модели Argon, следует отметить, что последняя неспособна описать экспериментальные результаты при высоких скоростях деформирования как для ПК, так и для ПММА (см. рис. 1). Более того, эта модель при использовании параметров, данных Arruda и Boyce [17] для ПК, не обеспечивает совпадения

при низких температурах. Такое наблюдение снова согласуется с принципом суперпозиции температура–скорость деформирования: низкие температуры соответствуют высоким скоростям.

Кооперативная модель, учитывающая реальные физические процессы, позволяет количественно описать многие явления, связанные с пластической деформацией, например температурную и скорость зависимость напряжения течения. Сравнение с экспериментальными результатами для двух аморфных полимеров дало очень хорошее соответствие в широком диапазоне скоростей деформирования и температур. Интересно также отметить, что модель может быть распространена на температуры выше T_g внедрением температурной зависимости типа Вильямса–Ландела–Ферри для данного температурного диапазона [23].

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ НЕУПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Структуру стеклообразных полимеров обычно представляют в виде случайно ориентированных цепей макромолекул, связанных физическими зацеплениями. Когда материал деформируется, цепи сначала вынуждены преодолевать изотропное внутримолекулярное сопротивление, а потом анизотропное сопротивление вытягиванию цепей.

Bouse с соавторами [3] предложили модель, в которой изотропное сопротивление моделируется согласно теории Argon для напряжения течения:

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \exp\left[-\frac{As}{kT}\left(1 - \left(\frac{\tau}{s}\right)^{5/6}\right)\right] \quad (13)$$

Здесь $\dot{\gamma}^p$ – пластическая скорость сдвига, $\dot{\gamma}_0$ – относительная скорость деформирования, A – параметр материала, s – сопротивление сдвига, T – абсолютная температура, τ – эффективное сдвиговое напряжение. Эволюция сопротивления сдвига s моделируется его уменьшением с накоплением пластической деформации до тех пор, пока не будет достигнуто предпочтительное состояние структуры, определяемое насыщением сдвиговых напряжений s_{ss}

$$\dot{s} = h\left(1 - \frac{s}{s_{ss}}\right)\dot{\gamma}^p \quad (14)$$

(h – наклон участка размягчения, \dot{s} – производная от s по времени). Для кооперативной модели мы предложили ввести похожую зависимость. Скорость пластического течения $\dot{\gamma}^p$ выражается в виде

$$\dot{\gamma}^p = \sqrt{3}\dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_B}{kT}\right) \operatorname{sh}^n\left(\frac{V}{2kT}(\sqrt{3}\tau - \sigma_i)\right), \quad (15)$$

где все параметры введены в предыдущем разделе. Множитель $\sqrt{3}$ использован для выражения кооперативной модели в терминах сдвига, как это сделано в модели Argon. Внутреннее напряжение σ_i , заданное уравнением (10), также будет уменьшаться с ростом пластических деформаций до тех пор, пока не будет достигнута предпочтительная внутренняя структура, определяемая напряжением σ_i^{ps} . Скорость такого уменьшения задается уравнением

$$\dot{\sigma}_i = \frac{h}{\sqrt{3}}\left(1 - \frac{\sigma_i}{\sigma_i^{ps}}\right)\dot{\gamma}^p \quad (16)$$

В процессе деформирования также проявляется и второй тип сопротивления, приводящий к напряжению внутренней сетки зацеплений из-за уменьшения конфигурационной энтропии системы в связи с вытягиванием цепей. Это внутреннее напряжение уменьшает полное напряжение и моделируется с использованием моделей статистической механики высокоэластичности. Artuda и Boose [17] разработали модель, которая рассматривает набор из восьми цепей, соединяющих центр и восемь вершин куба. В системе главных осей все восемь цепей испытывают одинаковое растяжение. Согласно данной модели, собственные значения тензора обратных напряжений определяются формулой

$$B_i = C_R \frac{\sqrt{N}}{3} \left(\frac{\lambda_i^2 - \lambda_{chain}^2}{\lambda_{chain}} L^{-1}\left(\frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{N}}\right) \right) \quad (17)$$

при $i = 1, 2, 3$,

где C_R – модуль высокоэластичности, N – число звеньев цепи между зацеплениями, λ_i – главные значения степени вытяжки, $\lambda_{chain} = \sqrt{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)/3}$ – среднее значение степени вытяжки. Для обратной функции Ланжевена L^{-1} мы использовали аппроксимацию Padé согласно Cohen [31], $L^{-1}(x) \approx x(3 - x^2)/(1 - x^2)$, являющуюся очень хорошей

оценкой данной функции. Кроме того, мы выбрали обратные напряжения не зависящими от температуры и скорости деформирования.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ КРИВЫХ

Согласно подходу Boyce с соавторами [2], трехмерные определяющие соотношения для больших неупругих деформаций основаны на тензоре градиента деформаций \mathbf{F} , который переводит материальную точку из исходной в текущую конфигурацию. Этот тензор мультиплексивно разлагается на упругую и пластическую компоненты: $\mathbf{F} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^p$. Упругая часть \mathbf{F}^e выбирается симметричной, а из пластической части \mathbf{F}^p может быть выделен тензор пластических деформаций \mathbf{V}^p согласно полярному разложению $\mathbf{F}^p = \mathbf{V}^p \mathbf{R}$, где \mathbf{R} – матрица поворота. Главные значения степени вытяжки λ_i получаются из \mathbf{F}^p , λ_i^2 являются главными значениями тензора $\mathbf{V}^{p2} = \mathbf{F}^p \mathbf{F}^{pT}$ (\mathbf{F}^{pT} – транспонированный тензор \mathbf{F}^p). Градиент скорости \mathbf{L} выражается формулой $\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1} = \mathbf{D} + \mathbf{W}$, где \mathbf{D} – скорость деформации (симметричная часть \mathbf{L}), \mathbf{W} – поворот (антисимметрическая часть \mathbf{L}). Пластический градиент скорости определен как $\mathbf{L}^p = \dot{\mathbf{F}}^p \mathbf{F}^{p-1} = \mathbf{D}^p + \mathbf{W}^p$, где \mathbf{W}^p – пластический поворот (антисимметрическая часть \mathbf{L}^p), \mathbf{D}^p – скорость пластической деформации (симметричная часть \mathbf{L}^p). Пластический поворот \mathbf{W}^p полагается равным нулю и \mathbf{D}^p определяется согласно закону течения

$$\mathbf{D}^p = \dot{\gamma}^p \mathbf{N} \quad (18)$$

($\dot{\gamma}^p$ – скорость сдвига, заданная описанными выше определяющими соотношениями: уравнением (13) для модели Argon и уравнением (15) для кооперативной модели). Нормированное движущее напряжение \mathbf{N} задается формулой

$$\mathbf{N} = \frac{1}{\sqrt{2}\tau} \mathbf{T}^*, \quad (19)$$

где \mathbf{T}^* – девиаторная часть движущего напряжения \mathbf{T}^* :

$$\mathbf{T}^* = \mathbf{T} - \frac{1}{J} \mathbf{F}^e \mathbf{B} \mathbf{F}^{eT} \quad (20)$$

Здесь \mathbf{B} – тензор обратных напряжений, определяемый уравнением (17), J – изменение объема, равное $\det \mathbf{F}^e$ (подразумевается, что пластика не вносит вклада в изменение объема), $\mathbf{T} = \frac{1}{J} \mathbf{L}^e \ln \mathbf{V}^e$ – тензор напряжений Коши (\mathbf{L}^e – тензор упругих модулей и $\mathbf{V}^e = \sqrt{\mathbf{F}^e \mathbf{F}^{eT}}$). Эффективные сдвиговые напряжения τ определяются как

$$\tau = \sqrt{\frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{T}^* \mathbf{T}^*)} \quad (21)$$

Более детальное описание можно найти в работе Boyce с соавторами [3].

После краткого описания основ теории больших неупругих деформаций мы сравним кривые напряжение–деформация, даваемые двумя моделями течения. Объектом исследования является ПК, испытанный в условиях одноосного сжатия при различных температурах и скоростях деформирования. При одноосном сжатии градиент скорости выражается формулой

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} -v\dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -v\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon} \end{pmatrix}, \quad (22)$$

где v – коэффициент Пуассона, $\dot{\epsilon}$ – скорость деформирования. Параметры, использованные при моделировании течения и деформационного размягчения, для кооперативной модели и для модели Argon (согласно Arruda и Boyce [17]) приведены выше. Другие параметры материала, используемые для обеих моделей, равны (согласно Arruda и Boyce [17]) $E = 2300$ МПа, $v = 0.33$, $C_R = 18$ МПа, $N = 2.78$.

На рис. 3 показано влияние скорости деформирования и температуры на кривые напряжение–деформация. Сначала рассмотрим влияние скорости деформирования. Кривые были получены при комнатной температуре для низкой (0.01 с^{-1}) и высокой (5000 с^{-1}) скоростей деформирования. Кооперативная модель и модель Argon дают одинаковые результаты для скорости деформирования 0.01 с^{-1} . Аналогичные результаты (не приведенные в данной работе) наблюдаются вплоть до средних скоростей деформирования. Однако для высоких скоростей деформирования модели при-

водят к различным значениям напряжений течения: для скорости 5000 с^{-1} разница составляет порядка 40 МПа. Объяснение поведения за пиком текучести является более сложным. В данной работе мы не учитываем адиабатические эффекты, и представленные деформационные кривые не способны описать экспериментальные данные. По этой причине планируется провести ряд экспериментов при высоких скоростях деформирования для оценки влияния роста температуры на деформационные кривые из-за адиабатического эффекта.

Теперь обсудим роль температуры. Температурная зависимость была исследована при $-50, 25$ и 100°C при постоянной скорости сжатия 0.01 с^{-1} . Разница между двумя моделями оказалась менее существенной, чем при высоких скоростях деформирования. Согласно описанному выше принципу суперпозиции, низкие температуры отвечают высоким скоростям деформирования, и кооперативная модель при -50°C дает более высокое напряжение течения по сравнению с моделью Argon. Тем не менее резкий рост напряжения течения, как и для случая высоких скоростей деформирования, наблюдается только при температурах ниже β -перехода (около -100°C для ПК) [23]. Для более высоких температур также характерна разница порядка нескольких МПа. Чем ближе температура к T_g (около 145°C для ПК), тем выше разница между моделями. Это находится в соответствии с результатами, представленными на рис. 1. Будучи согласованной с экспериментальными данными при комнатной температуре, модель Argon не способна описать течение около T_g . Что касается поведения после пика текучести, то существенного различия между случаями различных температур нет; основная причина – независимость от температуры ориентационного упрочнения. Поэтому требуются дополнительные эксперименты по определению температурной зависимости обратных напряжений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно физическим предположениям кооперативной модели для предсказания напряжения течения, мы показали, что механическое поведение аморфных полимеров может быть промоделировано в широком диапазоне скоростей нагрузления и температур. Из приведенных диаграмм видно, что результаты моделирования должны

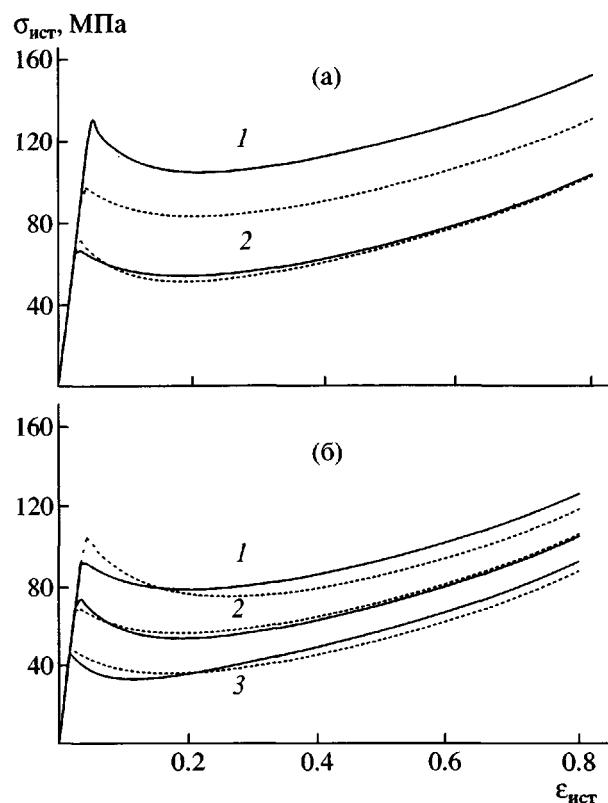


Рис. 3. Истинные диаграммы напряжение–деформация, полученные с помощью кооперативной модели (сплошные линии) и модели Argon (штриховые) для ПК в условиях одноосного сжатия. а: $T = 25^\circ\text{C}$; скорость деформирования – 5000 (1) и -0.01 с^{-1} (2); б: $\dot{\epsilon} = -0.01 \text{ с}^{-1}$; $T = -50$ (1), 25 (2) и 100°C (3).

образом учитывать влияние скорости и температуры, особенно в области высоких скоростей нагружения. В дальнейшем планируется моделирование деформирования в адиабатических условиях и сопоставление результатов с экспериментальными данными для высоких скоростей нагружения.

J. Richeton признателен “Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)” и “Région Alsace” за финансовую поддержку его докторской работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eyring H. // J. Chem. Phys. 1936. V. 4. P. 283.
2. Boyce M.C., Parks D.M., Argon A.S. // Mech. Mater. 1988. V. 7. P. 15.
3. Fotheringham D., Cherry B.W. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 1368.
4. Fotheringham D., Cherry B.W. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 951.

5. Argon A.S. // Phil. Mag. 1973. V. 28. P. 839.
6. Ree T., Eyring H. // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. P. 793.
7. Bauwens-Crowet C., Bauwens J.C., Homès G. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 735.
8. Bauwens-Crowet C., Bauwens J.C., Homès G. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 1745.
9. Bauwens J.C. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1972. V. 33. P. 1971.
10. Bauwens-Crowet C., Bauwens J.C., Homès G. // J. Mater. Sci. 1977. V. 7. P. 176.
11. Bauwens J.C. // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 577.
12. Bauwens-Crowet C. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 968.
13. Bauwens-Crowet C. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 1370.
14. Robertson R.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 3950.
15. Argon A.S., Bessonov M.I. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. P. 174.
16. Li J.C.M., Gilman J.J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 4248.
17. Arruda E.M., Boyce M.C. // Int. J. Plasticity. 1993. V. 9. P. 697.
18. Richeton J., Ahzi A., Daridon L., Rémond Y. // J. Phys. IV. 2003. V. 110. P. 39.
19. Bowden P.B., Raha S. // Phil. Mag. 1974. V. 29. P. 149.
20. Haward R.N., Thackray G. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1968. V. 302. P. 453.
21. Povolo F., Hermida E.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. P. 55.
22. Povolo F., Schwartz G., Hermida E.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 109.
23. Richeton J., Ahzi S., Daridon L., Rémond Y. // Macromolecules (in press).
24. Xiao C., Jho J.Y., Yee A.F. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2761.
25. Chen L.P., Yee A.F., Goetz J.M., Schaefer J. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5371.
26. Chen L.P., Yee A.F., Moskala E.J. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 5944.
27. Brûlé B., Halary J.L., Monnerie L. // Polymer. 2001. V. 42. P. 9073.
28. Rana D., Sauvant V., Halary J.L. // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 5267.
29. Rault J. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235–237. P. 737.
30. Rietsch F., Bouette B. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. P. 1071.
31. Cohen A. // Rheol. Acta. 1991. V. 310. P. 270.

Yield and Post-Yield Modeling of Amorphous Polymers: Application of the Cooperative Model for High Strain Rates

J. Richeton, S. Ahzi*, L. Daridon, and Y. Rémond

*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides,
UMR 7507, Université Louis Pasteur 2, rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

**e-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr*

Abstract—The present paper deals with the modeling of the mechanical response of solid amorphous polymers. Specific emphasis is made in the case of high strain rates since, so far, limited work has been done on polymers in comparison to metals. The purpose of this paper is first to review and comment on some of the molecular and structural theories of yield before comparing them with experimental results taken from the literature. Knowing the dependence of the yield stress on strain rate and temperature will allow description of the non-linear behavior of polymeric materials. According to the formalism of the large deformations, it is proposed to obtain the stress-strain response by implementing a modified version of the cooperative model for the yield stress within this framework. Instead of using the Argon model, which is widely used for the plastic flow rule, the cooperative model is used. The numerical simulations are performed under isothermal conditions for polycarbonate under a large range of strain rates and temperatures. It is concluded that the Argon model is unable to predict the mechanical behavior of polymers at high strain rates.