

УДК 541.64:539(2+3)

## ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ<sup>1</sup>

© 2006 г. **В. Г. Ошмян**, С. А. Патлажан\*, **Y. Remond\*\***

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

\*\*Institute of Mechanics of Fluids and Solids UMR 7507 ULP CNRS  
2 rue Boussingault, F-67000 Strasbourg

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.  
Принята в печать 02.05.2006 г.

Развивается общий подход к описанию механических свойств материалов, деформирование которых сопровождается заметными структурными перестройками. Аналогично классическому моделированию деформационного поведения вязкоупругих и упругопластических тел вводится понятие базисного структурно-механического элемента, отражающего свойства того или иного фрагмента сплошной среды. Рассматривается простейший вариант двух альтернативных структурных состояний. Уравнения, определяющие кинетику перехода между ними и механические свойства базисного структурно-механического элемента, включают соотношения для упругих деформаций, пластического течения и эволюции структуры. Предполагается, что структурные переходы и пластическое течение реализуются в соответствии с термофлуктуационным механизмом. Показано, что совокупность элементов, характеризуемых подходящим набором параметров, способна описать особенности деформационного поведения и эволюции структуры широкого спектра материалов, в частности полимеров и композитов на ранних стадиях деформирования.

### ВВЕДЕНИЕ

Качественное различие откликов материалов на приложение механической нагрузки породило разнообразие типов уравнений, связывающих напряжение  $\sigma$  и деформацию  $\epsilon$  в сплошной среде, способных описать соответствующие особенности деформирования. Среди них следует выделить упругую (линейную либо нелинейную), вязкую и пластическую реакцию твердого тела.

Первая характеризуется независимостью деформационных диаграмм (зависимостей  $\sigma-\epsilon$ ) от знака и абсолютной величины скорости деформирования и их обратимостью, т.е. полным и мгновенным восстановлением геометрии образца после снятия нагрузки. В статье обсуждается феноменологическое описание деформационного поведения сплошных сред безотносительно микромеханизмов, определяющих соответствующее

поведение. В указанном контексте к классу упругих материалов относятся как стеклообразные и частично кристаллические полимеры на ранних стадиях деформирования, так и высокоэластические полимерные сетки. Диаграммы деформирования упругих материалов описываются соотношением

$$\epsilon = f(\sigma)$$

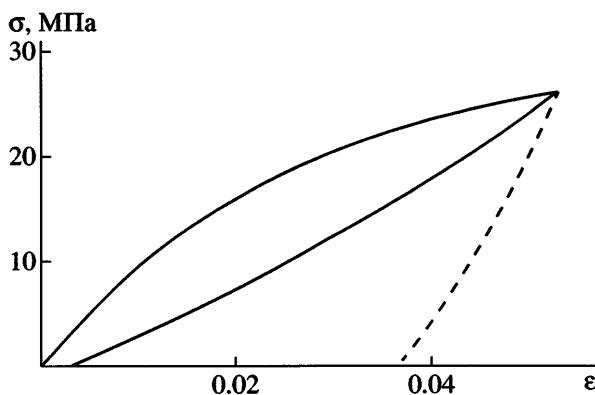
Вязкий отклик среды на приложение нагрузки состоит в необратимом течении со скоростью, зависящей от приложенного напряжения:

$$\dot{\epsilon} = g(\sigma)$$

Наконец, необратимое пластическое (жестко-пластическое в общепринятой терминологии) накопление деформаций начинается при достижении определенной нагрузки, называемой пределом текучести  $\sigma_y$ , и его величина не зависит от времени и скорости нагружения:

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32208-а).

E-mail: sapat@polymer.chph.ras.ru (Патлажан Станислав Абрамович).



**Рис. 1.** Диаграмма одноосного растяжения ПП до 5% с последующей разгрузкой (сплошные линии). Скорость деформирования  $\dot{\epsilon} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Штриховая линия отражает описание участка разгрузки классическими моделями вязкоупругости без учета размягчения материала.

$$d\epsilon = \begin{cases} 0, & \sigma < \sigma_y \\ \infty, & \sigma > \sigma_y \end{cases}$$

Деформационное поведение реальных материалов чаще описывается не одним из трех приведенных типов уравнений, а их комбинацией. В соответствии с тем или иным сочетанием перечисленных особенностей деформационного поведения материалы характеризуются как вязкоупругие, упругопластические и т.д.

Однако некоторые механические свойства ряда материалов, прежде всего полимеров и полимерных композиций, не могут быть объяснены формальным комбинированием трех идеализированных типов определяющих соотношений без учета изменения структуры в процессе деформирования. К ним относятся, в частности, деформационное размягчение и упрочнение.

Обусловленная большими деформациями эволюция структуры полимерных материалов является в настоящее время неоспоримым экспериментально установленным фактом [1–6]. В то же время при малых деформациях изменения текстуры либо небольшие, либо вообще малозаметны. К примеру, при растяжении некоторых частично кристаллических полимеров (ПП, ПЭВП, полиметиленоксид) было обнаружено порообразование, но в ПА или ПЭНП оно не зарегистрировано [7]. При этом аморфно-кристаллические [8–10], стеклообразные [11, 12] полимеры, а также ком-

позиты [13–15] демонстрируют общие закономерности, выражющиеся в размягчении материалов уже при нескольких процентах вытяжки. Такой эффект проявляется в заметно уменьшенной величине модуля упругости при разгрузке и соответственно в малом значении остаточных деформаций. В качестве примера на рис. 1 приведены диаграммы одноосного растяжения ПП с последующей разгрузкой и описание участка разгрузки классическими моделями вязкоупругости без учета размягчения материала.

Отмеченное размягчение аморфно-кристаллического полимера объясняется авторами [8] частичным разрушением жестких кристаллических узлов, связывающих мягкие аморфные области на стадии разгрузки. Предложенные определяющие соотношения позволили количественно описать диаграммы, однако для этого потребовалось допустить разрушение значительной части кристаллитов, что нереально при малых деформациях. Указанного несоответствия удалось избежать, предположив, что в исходном состоянии кристаллическая фаза образует жесткий слабо связанный кластер [9, 10]. На протяжении всего процесса деформирования происходит локальная аморфизация и размягчение наиболее нагруженных жестких (кристаллических) областей. В результате структурные изменения приобретают критический характер, и заметное размягчение первоначально жесткого каркаса достигается трансформацией относительно малого объема материала. Предложенные в работах [8–10] уравнения следует отнести к обобщению моделей теории вязкоупругости, в которой напряжения сильно (фактически линейно) зависят от скоростей деформирования.

Уменьшение модуля упругости при растяжении дисперсно-наполненных полимерных композитов объясняется в работах [13, 16–18] также локальным размягчением материала, происходящим вследствие адгезионного разрушения и фактически замены жесткого включения порой. В упомянутых моделях процессы деформирования не зависят от скоростей их протекания. По этой причине их следует классифицировать как упругопластические.

Диаграммы растяжения полимеров, в частности аморфно-кристаллических, при комнатной температуре зависят от скоростей деформирова-

ния. Однако данная зависимость, как правило, оказывается существенно более слабой (логарифмической), чем предполагается в работах [8–10]. Кроме того, упомянутые модели не отражают зависимости деформационных свойств материалов от температуры.

В настоящей работе предлагается единый подход к моделированию механического поведения сплошных сред до небольших степеней деформирования с учетом обусловленных деформированием структурных переходов. С этой целью будет введен базисный структурно механический элемент (БСМЭ) (рис. 2а; пояснения и обоснования схемы будут приведены ниже), аналогичный элементу Зенера [19] теории вязкоупругости (базисный вязкоупругий элемент (БВЭ), рис. 2б). Допускается минимальное число (два) возможных локальных структурных состояний материала. Они обозначаются как  $H$  – (твердая) и  $S$  – (мягкая) компоненты. Примерами могут служить аморфно-кристаллические полимеры ( $H$  – кристаллическая,  $S$  – аморфная компоненты) и дисперсно-наполненные композиты ( $H$  – области, в которых жесткие включения связаны с полимерной матрицей,  $S$  – области с отслоенными частицами). Уравнения, определяющие деформирование БСМЭ и их структурную эволюцию, включают обратимые упругие деформации, пластическое течение и структурные переходы. Предполагается термофлуктуационный механизм реализации двух последних процессов. Соответственно скорость их протекания описывается уравнением Эйринга с зависящими от напряжений энергиями активации.

Показано, что выбор определенных значений параметров соотношений, определяющих деформирование и структурное преобразования БСМЭ, позволяет в рамках единой модели качественно описать различные типы структурно-механического поведения. В частности, описание поддаются линейно вязкоупругие материалы, полимеры, деформационные диаграммы которых существенно слабее зависят от скоростей деформирования, и упругопластические среды, напряженно-деформированное состояние которых не зависит от скоростей, дисперсно-наполненные композиты с учетом адгезионного разрушения и другие материалы.

Аналогично обобщенной модели вязкоупругости для количественного описания структурно-деформационных свойств материалов предлага-

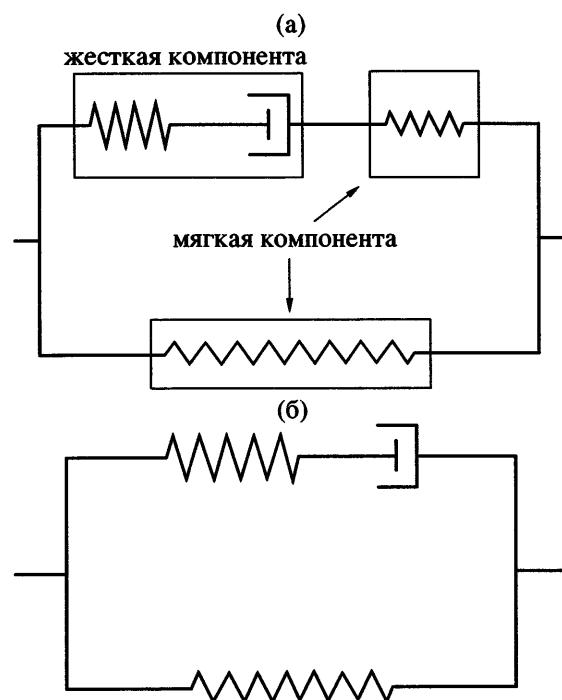
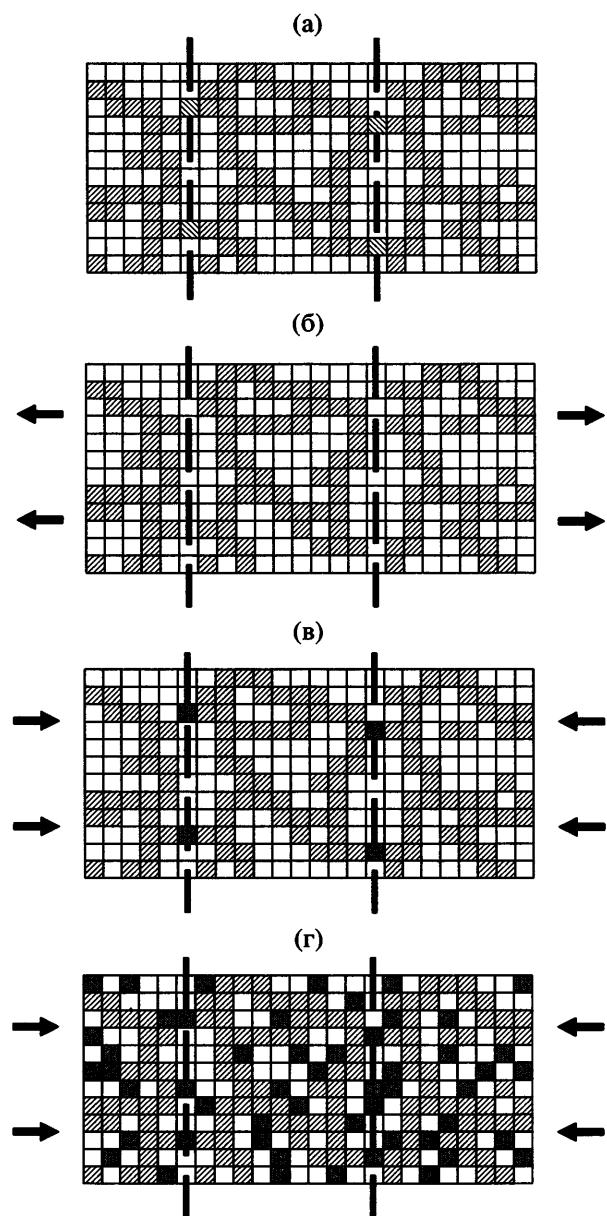


Рис. 2. Схемы БСМЭ (а) и классического элемента вязкоупругости Зенера [19] (б). Пояснения в тексте.

ется использование набора БСМЭ единой структуры, но характеризуемые различными значениями параметров. Такой подход отражает сложность структуры реальных полимеров и композитов, и каждому БСМЭ в идеале следует придать физический смысл того или иного микро- или мезоскопического фрагмента: кристаллита, аморфного участка, пучка проходных цепей, области, содержащей одно или несколько включений либо пор и т.п. Подобное соотнесение позволило бы наполнить данный подход конкретным физическим содержанием. Цель настоящей работы – демонстрация принципиальных возможностей моделирования деформационного поведения структурно чувствительных материалов на основе предлагаемого описания. Термины “кристаллическая”, “аморфная”, “жесткая”, “мягкая” компоненты, характеризующие структурное состояние БСМЭ, следует рассматривать как условные.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

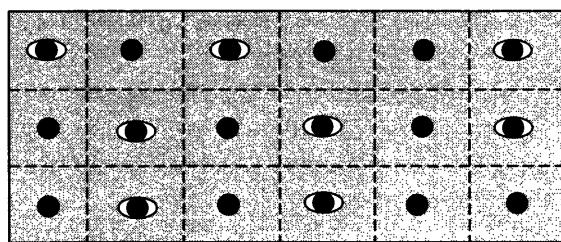
Конструкция БСМЭ, схематически изображенная на рис. 2а, и уравнения, описывающие его деформирование и преобразование структуры,



**Рис. 3.** Схемы исходной (а) и трансформированной структуры БСМЭ (б–г). Квадраты, заштрихованные вправо – жесткие области (в исходном состоянии жесткая область предполагается слабо связанный); светлые квадраты – мягкие области; квадраты, заштрихованные влево – слабые связи, пересекаемые вертикальными штриховыми линиями; темные квадраты – жесткие области, сформированные путем перехода мягких доменов в жесткие. б – потеря связности жесткого кластера при растяжении; в – восстановление связности; г – наращивание мощности жесткого кластера при сжатии или в свободном от макронапряжений состоянии.

основаны на следующих представлениях и упрощающих предположениях.

1. Допускается минимальное число (два) локальных состояний материала, схематически от-



**Рис. 4.** Схематическое изображение структуры дисперсно наполненного композита со связанными и отслоенными включениями.

меченных на рис. 3 светлыми и заштрихованными квадратами. В предыдущих публикациях [9, 10] моделировалось структурно-механическое поведение аморфно-кристаллических полимеров, и эти состояния собираательно назывались кристаллической и аморфной компонентами. В случае дисперсно-наполненных композитов их роль играют области, содержащие связанное с матрицей либо отслоенное включение (рис. 4). В обоих случаях первые состояния характеризуются большими модулями упругости, чем вторые. Обобщая приведенные примеры, будем в дальнейшем называть альтернативные структурные состояния жестким (*H*) и мягким (*S*).

2. Деформирование аморфных областей частично кристаллического полимера описывается в модели упругими определяющими соотношениями, а жесткая кристаллическая компонента, напротив, считается способной к вязкопластическому течению, что отражено на рис. 2а. Применительно к анализу упругих свойств дисперсно-наполненных композитов материал считается упругим в обоих структурных состояниях, что позволяет оставаться в рамках общей схемы, допускающей, но не требующей способности жесткой компоненты к пластическому течению.

3. Предполагается, что накопление необратимых пластических деформаций жесткой компонентой проистекает в соответствии с термофлуктуационным механизмом. Соответственно его скорость экспоненциально зависит от обратной температуры  $1/T$  и напряжения  $\sigma$ :

$$\dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_p^0 \exp\left(-\frac{U_p}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{\gamma_p \sigma}{kT}\right) = a \operatorname{sh}(\alpha \sigma) \quad (1)$$

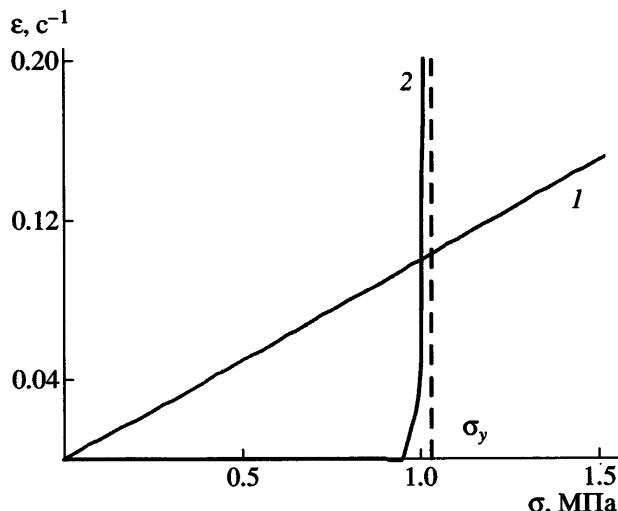


Рис. 5. Зависимость скорости течения от напряжения, определяемая уравнением (1) при малом ( $\alpha = 10^{-2}$ ) (1) и большом ( $\alpha = 10^2$ ) (2) значениях показателя.

Сокращенная форма уравнения (1) удобна при проводимом в статье моделировании в изотермических условиях.

Отметим, что при малых значениях  $\alpha$  и(или) напряжения закон (1) хорошо аппроксимируется линейной зависимостью  $\dot{\epsilon}_p \equiv a\alpha\sigma = \sigma/\eta$ , что соответствует ньютоновскому вязкому течению. Напротив, при больших величинах показателя  $\alpha$  течение становится пластическим: оно начинается при достижении не зависящего от скорости деформирования предела текучести  $\sigma > \sigma_y \approx -\ln(a)/\alpha$  и становится быстрым (рис. 5).

4. Предполагается, что деформирование БСМЭ (рис. 2а) сопровождается переходами между структурными состояниями  $H \xrightarrow{k_{hs}} S$ ,  $H \xleftarrow{k_{sh}} S$ , которые протекают в соответствии с термофлуктуационными механизмами с зависящими от напряжений скоростями (рис. 6):

$$\begin{aligned} k_{hs} &= k_{hs}^0 \exp\left(-\frac{U_{hs} - \gamma\sigma_h}{kT}\right) = b_{hs} \exp(\beta\sigma_h) \\ k_{sh} &= k_{sh}^0 \exp\left(-\frac{U_{sh} + \gamma\sigma_s}{kT}\right) = b_{sh} \exp(-\beta\sigma_s) \end{aligned} \quad (2)$$

Аналогично уравнению (1), использование сокращенной записи соотношений (2) удобно при моделировании изотермических условий деформирования.

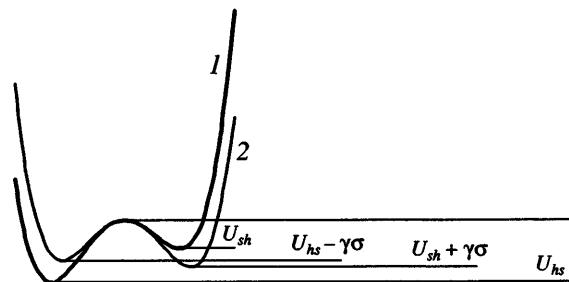


Рис. 6. Энергетические барьеры, определяющие скорость  $H \rightarrow S$  и  $S \rightarrow H$  переходов (уравнение (2)) в ненапряженном (1) и напряженном (2) состояниях.

Как и в случае пластического течения, характер зависимостей скоростей структурных перестроек от напряжения (выражения (2)) определяется порядком величины аргументов показательной функции. При малых значениях показателя  $\beta$  и(или) интервала напряжений  $\sigma$  соотношения (2) хорошо аппроксимируются линейными. Напротив, при больших показателях скорости изменения структуры резко меняются от малых при низких напряжениях  $\sigma < \sigma_y$ , до очень больших при превышении барьера  $\sigma_y$  (рис. 5).

Структурный переход  $H \rightarrow S$  может быть обратимым (при  $b_{sh} \neq 0$ ) и необратимым (при  $b_{sh} = 0$ ). В частности, обусловленную растяжением аморфизацию кристаллической фазы  $C \rightarrow A$  в частично кристаллическом полимере правильно считать обратимой. Напротив, размягчение дисперсно наполненного композита вследствие адгезионного разрушения  $B \rightarrow D$  (переход от связности  $B$  к несвязности  $D$  матрицы и наполнителя по межфазной границе), может служить примером структурного перехода второго типа.

5. Упрощенные одномерные соотношения, определяющие деформирование БСМЭ, основаны на следующих представлениях о связанных кластерах жесткой компоненты, поясняемых рис. 3. Предполагается, что в исходном состоянии концентрация  $[H]_e$  (равновесная концентрация жесткой компоненты  $[H]_e = b_{sh}/(b_{hs} + b_{sh})$ ) превышает ее порог протекания, что обеспечивает существование жесткого каркаса (рис. 3а) и соответственно высокое значение начального модуля упругости. При его вычислении жесткая и мягкая компоненты считаются соединенными параллельно (мягкий элемент верхней ветви рис. 2а от-

существует), а их доли определяются площадями поперечного сечения  $[H]_e$  и  $1 - [H]_e$ .

Считается, что приложение растягивающей нагрузки приводит к  $H \rightarrow S$ -переходу наиболее нагруженных участков (отмеченные штриховыми линиями сечения на рис. 3б). При этом площадь поперечных сечений нетрансформированных областей не изменяется. В результате формируется новая мягкая фаза, последовательно соединенная с участками ранее связанного жесткого каркаса. В частично кристаллических полимерах это может, в частности, проявляться в разрушении отдельных кристаллических блоков, сопровождающемся формированием фибрillлярных структур [20].

Снятие нагрузки, тем более приложение сжимающих усилий, приведет, согласно рассматриваемой модели, к восстановлению ранее размягченных областей, и через достаточный промежуток времени исходная структура восстановится (рис. 3в).

Дальнейшее приложение сжимающих напряжений (рис. 3г) обусловливает усиление ранее мягких участков за счет  $S \rightarrow H$ -переходов и наращивания мощности жесткого кластера ( $[H] > [H]_e$ ).

Формализация принятых допущений позволяет сформулировать уравнения относительно деформации  $\varepsilon$ , напряжения  $\sigma$  и структурного состояния  $h = [H]/[H]_e$  БСМЭ. Согласно описанным представлениям эти уравнения имеют разный вид для “размягченной”  $h < 1$  и усиленной  $h > 1$  структур. В первом случае имеем:

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon} \frac{E_h + (1 - [H]_e)h(E_s - E_h)}{h[H]_e E_h} &= \dot{h} \frac{\varepsilon E_s - \sigma}{h^2 [H]_e E_s} + \\ &+ \dot{\sigma} \frac{h E_s + E_h(1 - h)}{h[H]_e E_a E_c} + \text{asin}\left(\left(\alpha \frac{\sigma - (1 - [H]_e)E_s \varepsilon}{[H]_e}\right)\right) + \\ &+ \frac{\sigma - (1 - [H]_e)E_s \varepsilon}{h[H]_e E_s} \exp\left(-\beta \frac{\sigma - (1 - [H]_e)E_s \varepsilon}{[H]_e}\right) \times \\ &\times (b_{sh} + b_{hs} - b_{sh}h) \end{aligned} \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} \dot{h} &= \exp\left(-\beta \frac{\sigma - (1 - [H]_e)E_s \varepsilon}{[H]_e}\right)(b_{sh} + b_{hs}) - \\ &- h \left( b_{hs} \exp\left(\beta \frac{\sigma - (1 - [H]_e)E_s \varepsilon}{[H]_e}\right) + \right. \\ &\left. + b_{sh} \exp\left(-\beta \frac{\sigma - (1 - [H]_e)E_s \varepsilon}{[H]_e}\right) \right) \end{aligned} \quad (36)$$

В случае  $h > 1$ :

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon} \frac{h E_h [H]_e + (1 - h [H]_e) E_s}{h E_h [H]_e} &= \dot{\sigma} \frac{1}{h E_h [H]_e} + \\ &+ h \frac{E_s \varepsilon - \sigma}{h^2 E_h [H]_e} + \text{asin}\left(\alpha \frac{\sigma - (1 - (1 - h [H]_e)) E_s \varepsilon}{(1 - h [H]_e)}\right) \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \dot{h} &= \exp(-\beta E_s \varepsilon)(b_{hs} + b_{sh}) - \\ &- h \left( b_{hs} \exp\left(\beta \frac{\sigma - (1 - h [H]_e) E_s \varepsilon}{h [H]_e}\right) + \right. \\ &\left. + b_{sh} \exp(-\beta E_s \varepsilon) \right) \end{aligned} \quad (46)$$

Через  $E_h$  и  $E_s$  обозначены модули упругости жесткой и мягкой компонент соответственно.

Определяющие соотношения (3) и (4) трансформируются в соответствии с режимом нагрузления. Например, при фиксированной скорости  $\dot{\varepsilon}$  вытяжки или компрессии деформация оказывается заданной  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \dot{\varepsilon}t$ , и указанные соотношения становятся системами уравнений относительно напряжения и структурной функции.

6. Деформирование линейно вязкоупругих тел принято описывать системой параллельно соединенных базисных вязкоупругих элементов, например элементов Зенера, схематически изображенных на рис. 2б. Для структурно-механического описания структурно чувствительных сплошных сред предлагается использовать систему параллельно соединенных БСМЭ (рис. 2а). Свойства каждого из них полностью определяются значениями шести параметров: модулями упругости в жестком  $E_h$  и мягком  $E_s$  состояниях, показателями скоростей течения  $\alpha$  и структурных перестроек  $\beta$ , соответствующими предэкспоненциальными множителями  $a$ ,  $b_{hs}$ ,  $b_{sh}$  и степенью участия  $w$  данного БСМЭ в формировании напряжения всей системы ( $\sigma = \sum w_i \sigma_i$ ,  $\sum w_i = 1$ ).

## СВОЙСТВА БСМЭ

При малых значениях показателей  $\alpha$ ,  $\beta$  и(или) напряжений зависимости скоростей пластическо-

го течения и изменения структуры от  $\sigma$  могут быть линеаризованы:

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon}_p = a\alpha\sigma \\ [\dot{h}] = -b_{hs}(1 + \beta\sigma)[h] + \\ + (1 - \beta\sigma)(b_{hs} + b_{sh} - b_{sh}[h]) \end{cases} \quad (5)$$

В линейном приближении (5) уравнения (3) определяют поведение БСМЭ, близкое к предсказаниям предыдущего варианта модели [9]. Тем не менее, следует подчеркнуть три важных отличия.

Первое состоит в учете связной мягкой подструктурой (рис. 2а, нижняя ветвь схемы БСМЭ), что позволяет объяснить восстановление геометрии образца в отсутствие макроскопических напряжений.

Второе нововведение – допущение об обратимости структурного преобразования  $H \rightarrow S$ . Его результатом является потенциальная возможность описания восстановления не только геометрии образцов, но и морфологии материала.

Напротив, третье отличие определяется не усложнением, а упрощением модели работы [9]. Оно заключается в пренебрежении изменением способности жесткой компоненты к пластическому течению в результате ее деформирования, что оправдано в условиях малых деформаций.

Результаты сравнительного анализа возможностей линеаризованного варианта модели (3) (малые значения показателей:  $\alpha = 0.005 \text{ МПа}^{-1}$ ,  $\beta = 0.04952 \text{ МПа}^{-1}$ ) и предыдущего варианта модели [9] суммированы на рис. 7. Значения материальных параметров приняты равными  $E_h = 1679 \text{ МПа}$ ,  $E_s = 122 \text{ МПа}$ ,  $a = 0.00597 \text{ с}^{-1}$ ,  $b_{hs} = b_{sh} = 0.00096 \text{ с}^{-1}$ . Видно, что, несмотря на упрощающее предположение о неизменности способности жесткой компоненты к пластическому течению, развиваемая в настоящей работе версия модели позволяет с не меньшей точностью описать деформационные диаграммы (рис. 7а). При этом указанное описание достигается при меньшем изменении структурного параметра  $h$  (рис. 7б) и сохранении способности жесткой фазы к пластическому течению в ходе деформирования (значений параметров  $a$  и  $\alpha$ ). Как отмечалось, решение этой задачи с использованием предыдущей версии модели [9] требовало допущения значительного изменения пла-

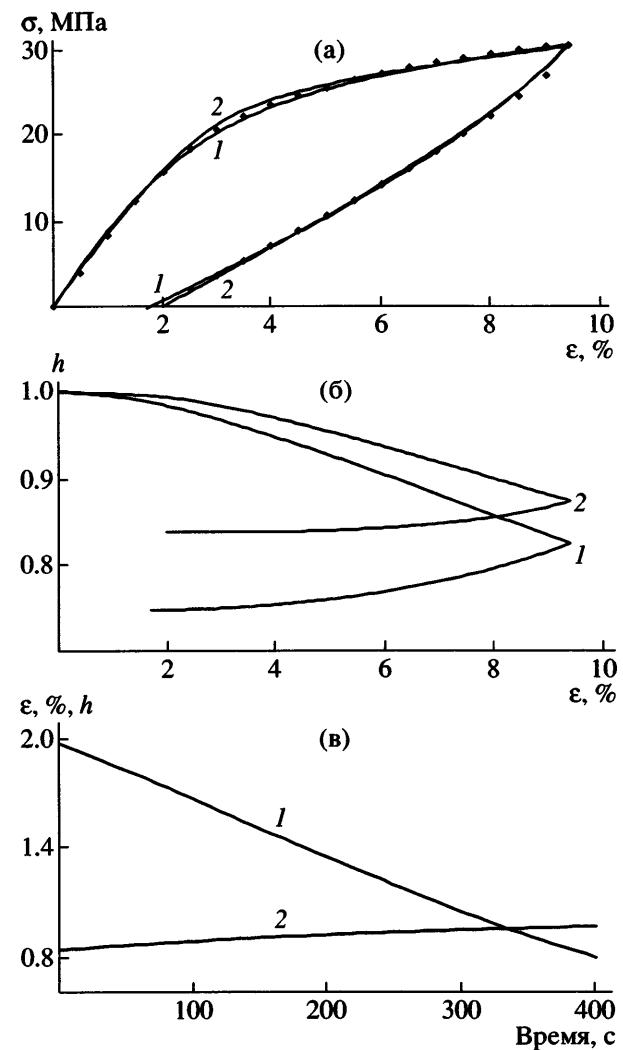


Рис. 7. Описания экспериментальной диаграммы растяжение–сжатие изотактического ПП (а) со скоростью  $\dot{\varepsilon} = 8.27 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре (точки) и предсказываемые изменения структурного параметра (б) с использованием определяющих соотношений работы [9] (1) и линеаризованной модели (3) (2). Результаты расчета кинетики восстановления геометрии образца (в, кривая 1) и структуры материала (в, кривая 2). Значения параметров БСМЭ приведены в тексте.

стической способности, что маловероятно при малых деформациях. Кроме того, развитая структурно-механическая модель объясняет явление восстановления не только размеров образца (деформационного параметра  $\varepsilon = 0$ ), но и морфологии материала (структурного параметра  $h = 1$ ) в отсутствие нагрузки (рис. 7в).

Однако малые значения показателей пластического течения и структурных переходов приво-

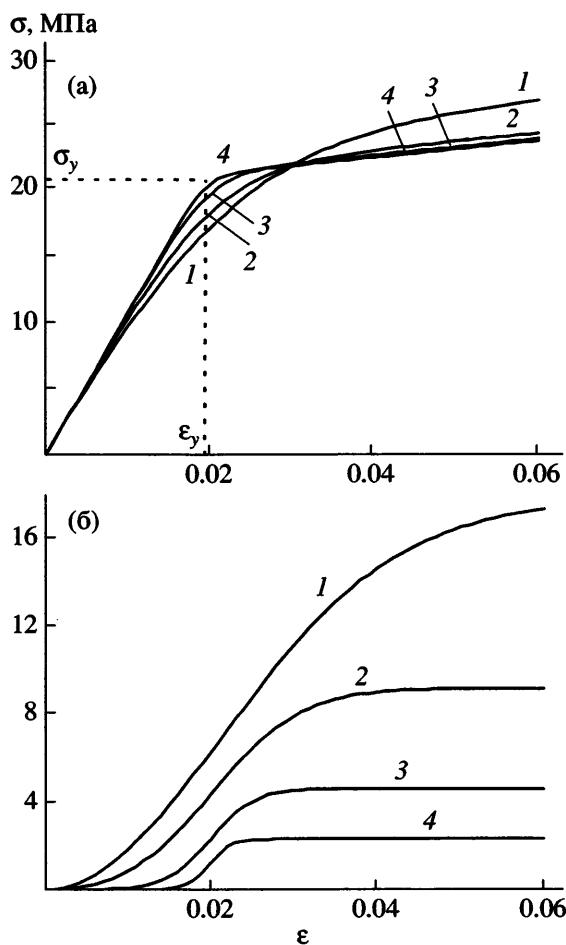


Рис. 8. Диаграммы растяжения БСМЭ с базовой скоростью (а), и зависимости разности напряжений от деформаций, обусловленными увеличением и уменьшением в 2.5 раза базовой скорости (б). Значения базовой скорости и параметров БСМЭ приведены в тексте.

дят к высокой чувствительности деформационных диаграмм к макроскопической скорости растяжения–сжатия  $\dot{\epsilon}$ , что не всегда соответствует эксперименту и является недостатком предыдущей модели [9]. Увеличение значений показателей приводит к изменениям диаграмм, продемонстрированных на рис. 8. Модули упругости фаз составляли  $E_h = 2000$  МПа,  $E_s = 130$  МПа. Значения предэкспоненциальных множителей  $a$ ,  $b$  (во всех приводимых и обсуждаемых примерах величины  $b_{hs}$  и  $b_{sh}$  предполагались равными, поэтому переобозначены через  $b$ ) подбирались из условия сохранения или по крайней мере слабого изменения деформации и напряжения течения (координат точки резкого изменения наклона диаграммы):  $\epsilon_y \approx 0.02$ ,  $\sigma_y \approx 21$  МПа.

Изменение формы диаграмм растяжения, рассчитанных для базовой скорости  $\dot{\epsilon} = 8.27 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>, показано на рис. 8а, но при разных значениях параметров показателя  $\alpha$  и предэкспоненциального множителя  $a$  в выражении (1) для скорости пластической деформации. Видно, что с увеличением  $\alpha$  кривые теряют свойственную вязкоупругим материалам гладкость и трансформируются в кусочно-линейные, характерные для классических упругопластических тел с упрочнением. Первый (упругий) участок кусочно-линейной диаграммы  $\sigma = E_1\epsilon$ ,  $0 < \epsilon < \epsilon_y$ ,  $0 < \sigma < \sigma_y$  формируется в условиях малых скоростей пластического течения и структурных перестроек (рис. 5). Значение модуля упругости рассчитывается на основании схемы, изображенной на рис. 2а, исходя из значений модулей жесткой  $E_h$  и мягкой  $E_s$  компонент при равновесной структуре  $[H] = [H]_e$  ( $h = 1$ ) и “выключенных” процессах пластического течения и структурных перестроек:

$$E_1 = E_h[H]_e + E_s(1 - [H]_e) \quad (6)$$

Напротив, второй линейный участок  $\sigma = \sigma_y + E_2(\epsilon - \epsilon_y)$ ,  $\epsilon > \epsilon_y$ ,  $\sigma > \sigma_y$  (область деформационного упрочнения) соответствует высоким скоростям указанных процессов. Коэффициент деформационного упрочнения определяется исключительно модулем упругости и содержанием мягкой компоненты:

$$E_2 = E_s(1 - [H]_e) \quad (7)$$

Приведенные на рис. 8а зависимости рассчитаны в предположении о медленных структурных перестройках ( $b \approx 0$ ). Значения показателя  $\alpha$  и предэкспоненциального множителя  $a$  скорости пластического течения составляют 0.05 МПа<sup>-1</sup>,  $1 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> (кривая 1); 0.1 МПа<sup>-1</sup>,  $1.67 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> (кривая 2); 0.2 МПа<sup>-1</sup>,  $3.33 \times 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> (кривая 3); 0.4 МПа<sup>-1</sup>,  $1.25 \times 10^{-9}$  с<sup>-1</sup> (кривая 4) соответственно. Как будет продемонстрировано ниже (рис. 9), таким же оказывается результат увеличения показателей  $\alpha$  и  $\beta$  при любом отношении предэкспоненциальных множителей, в частности при  $a \ll b$ , т.е. при медленном пластическом течении и заметных структурных перестройках.

Кривые рис. 8б отражают чувствительность деформационных диаграмм к макроскопической скорости вытяжки. Они соответствуют разности между  $\sigma$ – $\epsilon$ -диagrammами, рассчитанными для ско-

рости растяжения в 2.5 раза выше и ниже базовой скорости диаграмм представленных на рис. 8а. Снижение чувствительности диаграмм к скорости растяжения с увеличением значения показателя является наиболее важным выводом, который можно сделать из проведенных расчетов. Кривые имеют S-образный характер. Абсциссы точек перегиба близки значениям деформации текучести. Малая чувствительность начальных участков диаграмм, протяженность которых тем больше, чем выше значения показателей, объясняется низкими скоростями течения и эволюции структуры при малых напряжениях.

Таким образом, приведенные на рис. 8 результаты расчетов показывают, что увеличение показателей  $\alpha$  и (или)  $\beta$  приводит к переходу механизма деформирования от вязкоупругого к упруго-пластическому. Первый характеризуется гладкой зависимостью напряжений от величины деформации и высокой чувствительности диаграмм к скорости вытяжки. Диаграммы растяжения классических упругопластических тел имеют излом, соответствующий началу течения, и не зависят от скорости деформирования.

Влияние на диаграммы отношения скоростей пластического течения и структурных преобразований при равных значениях  $\alpha = \beta = 0.2 \text{ МПа}^{-1}$  показано на рис. 9. Участки растяжения практически сливаются, в то время как участки разгрузки существенно зависят от отношения скоростей пластического течения и структурных перестроек. В частности, рост указанного отношения обуславливает увеличение значения остаточных деформаций.

Суммируя анализ, проведенный в настоящем разделе, можно сделать вывод об однозначности возможного описания диаграмм растяжение–сжатие материала моделью БСМЭ.

Равновесная концентрация гипотетической жесткой компоненты в исходном ненапряженном состоянии  $[H]_e$  может быть оценена из принятой геометрической модели взаимного расположения фаз (рис. 3) как значение, близкое к порогу переколии.

Модули упругости жесткой  $E_h$  и мягкой  $E_s$  компонент рассчитываются из наклонов начального (соотношение (6)) и конечного (соотношение (7)) участков диаграммы растяжения.

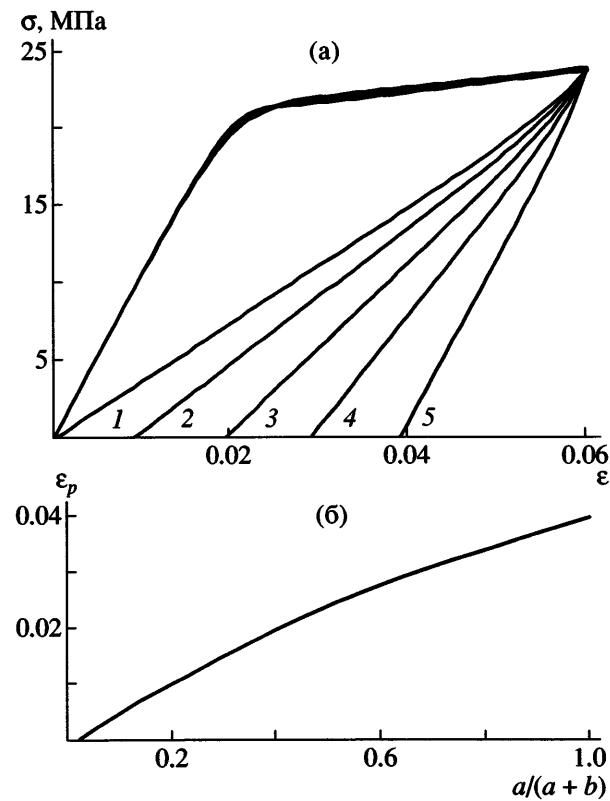


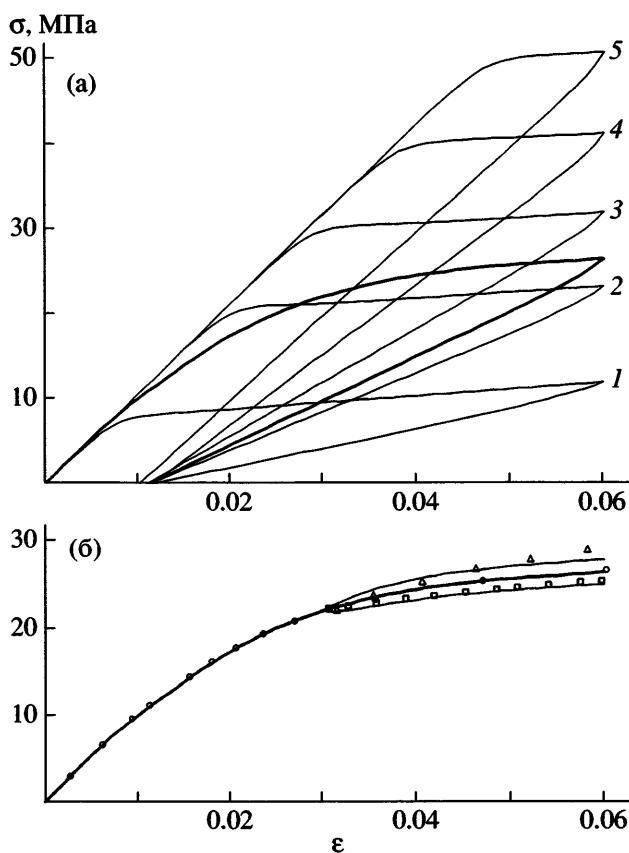
Рис. 9. Диаграммы растяжения БСМЭ с базовой скоростью (а), рассчитанные при фиксированных значениях показателей  $\alpha = \beta = 0.2 \text{ МПа}^{-1}$ , и зависимости деформаций, достигаемых при полной разгрузке (б) от отношения предэкспоненциальных множителей. 1 –  $a \approx 0$ ,  $b = 6.5 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ; 2 –  $a = 1.11 \times 10^{-6}$ ,  $b = 5 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ; 3 –  $a = 2 \times 10^{-6}$ ,  $b = 3 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ; 4 –  $a = 2.63 \times 10^{-6}$ ,  $b = 1.4 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ; 5 –  $a = 3.33 \times 10^{-6}$ ,  $b \approx 0 \text{ с}^{-1}$ .

Значения показателей  $\alpha$  и  $\beta$  определяются чувствительностью диаграмм растяжения к изменению скорости деформирования.

Величины предэкспоненциальных множителей  $a$ ,  $b$  могут быть вычислены на основе знания координаты ( $\epsilon_y$  или  $\sigma_y$ ) предела текучести (рис. 8а) и величины остаточной деформации.

#### ОПИСАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАБОРОМ БСМЭ

Модель БСМЭ способна удовлетворительно описать деформационные свойства полимерных материалов двух типов. Первый характеризуется гладкостью диаграмм растяжения и высокой чувствительностью растягивающих напряжений к скорости деформирования. В этом случае экспо-



**Рис. 10.** Диаграммы  $\sigma$ - $\epsilon$  пяти БСМЭ, рассчитанные (кривые) и измеренные (точки) при скорости деформирования  $\dot{\epsilon} = 8.27 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Полужирные линии – результирующая зависимость напряжения от деформации. Пояснения в тексте.

ненциальные зависимости скоростей пластического течения и структурных переходов от напряжения могут быть линеаризованы, и независимыми параметрами модели оказываются не отдельные значения  $a$ ,  $\alpha$ ,  $b$ ,  $\beta$ , а лишь произведения  $a\alpha$  и  $b\beta$  (см. соотношения (5)). Возможности описания продемонстрированы на рис. 7. Примером материала, описываемого в рамках линейной модели, может служить термопластичный полимер при повышенной температуре.

К материалам второго типа следует отнести полимеры, диаграммы деформирования которых близки к кусочно-линейным и слабо чувствительны к скорости растяжения. Примером может служить полифениленоксид [12].

Однако деформирование большинства полимеров, в частности полиолефинов при комнатной температуре, характеризуется несовместимыми с

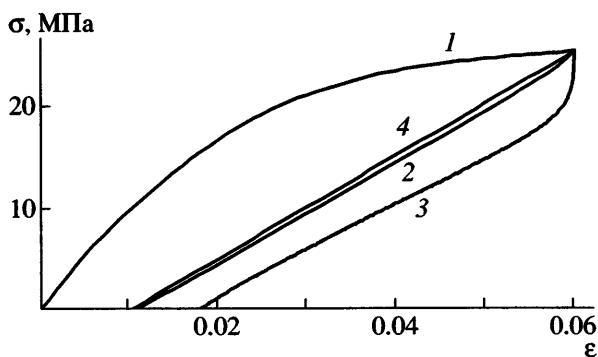
точками зрения модели БСМЭ чертами: гладкость диаграмм и слабая чувствительность растягивающих напряжений к скорости вытяжки. Совместить указанные черты позволяет использование совокупности БСМЭ для описания деформационных свойств структурно чувствительных материалов.

Следует отметить естественность привлечения различных элементов для решения поставленной задачи: структура и свойства таких сложных материалов, как полимеры во всем их многообразии, не могут определяться простейшей двухкомпонентной структурой даже с учетом взаимного преобразования фаз в процессе деформирования. Полимерам свойственны различные формы как кристаллической, так и аморфной фаз. Приложение нагрузки приводит к формированию полос сдвига и(или) крейзов. Деформирование полимерных композитов может сопровождаться разрушением включений и межфазным расслоением. Перечень различных структурных форм и их преобразований, безусловно, может быть продолжен.

Как и в обобщенной модели вязкоупругости Максвелла, предлагается описание деформационных свойств полимерных материалов системой параллельно соединенных БСМЭ. Это означает, что деформации  $\epsilon_i$  различных БСМЭ считаются совместными  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \dots = \epsilon_n = \epsilon$ , а напряжение  $\sigma$  определяется аддитивным вкладом напряжений  $\sigma_i$ , развиваемых в каждом БСМЭ с весом  $w_i$  и нормировкой  $\sum w_i = 1$

$$\sigma = \sum w_i \sigma_i \quad (8)$$

На рис. 10а приведены результаты расчета диаграммы растяжение–сжатие полимера с базовой скоростью  $\dot{\epsilon} = 8.27 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , выполненного с использованием модели, построенной из пяти БСМЭ (столько же базисных элементов выбрано во всех приводимых ниже числовых примерах). Упругие параметры и значения показателей для каждого из них одинаковы и составляют  $E_h = 2000 \text{ МПа}$ ,  $E_s = 130 \text{ МПа}$ ,  $\alpha = \beta = 0.2 \text{ МПа}^{-1}$ . Выбор значений модулей обеспечивает описание начального и конечного наклона диаграммы растяжения, величины показателей – желаемую чувствительность напряжений к изменению скорости растяжения. Значения предэкспоненциаль-

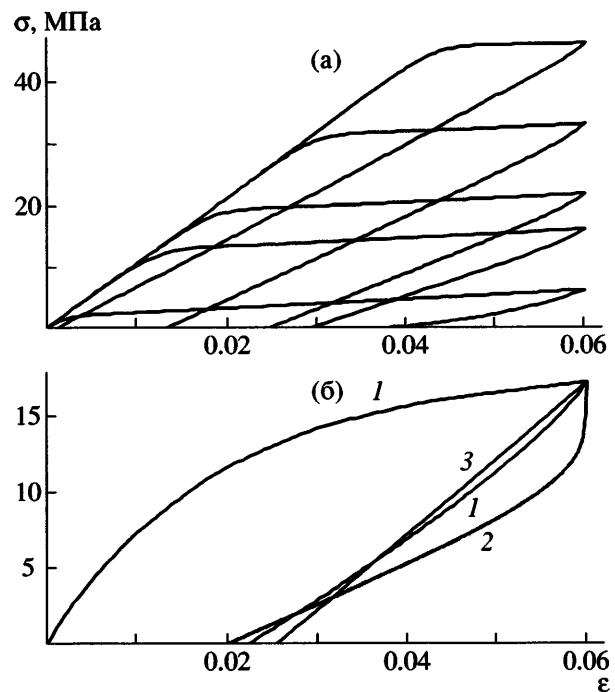


**Рис. 11.** Диаграмма растяжения БСМЭ с детерминированным значением остаточной деформации (1) и результирующие диаграммы сжатия с фиксированной скоростью растяжения и равной ей скоростью сжатия (2), в 100 раз меньшей (3) и в 100 раз большей скорости сжатия по сравнению со скоростью растяжения (4).

ных множителей  $a_1 = 4 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ,  $b_1 = 3.5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ,  $a_2 = 3.3 \times 10^{-8} \text{ c}^{-1}$ ,  $b_2 = 1.2 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ ,  $a_3 = 2 \times 10^{-10} \text{ c}^{-1}$ ,  $b_3 = 3.5 \times 10^{-10} \text{ c}^{-1}$ ,  $a_4 = 1 \times 10^{-12} \text{ c}^{-1}$ ,  $b_4 = 7 \times 10^{-13} \text{ c}^{-1}$ ,  $a_5 = 4 \times 10^{-15} \text{ c}^{-1}$ ,  $b_5 = 1.4 \times 10^{-15} \text{ c}^{-1}$  вычислялись из условия равномерного распределения абсциссы точки излома во всем диапазоне деформаций ( $\varepsilon_{y1} \approx 0.008$ ,  $\varepsilon_{y2} \approx 0.021$ ,  $\varepsilon_{y3} \approx 0.029$ ,  $\varepsilon_{y4} \approx 0.039$ ,  $\varepsilon_{y5} \approx 0.048$ ) и близости значений остаточных деформаций ( $\varepsilon_p \approx 0.01$ ).

Участок активного нагружения диаграммы рис. 10а повторен на рис. 10б. Тонкими линиями представлены диаграммы растяжения, рассчитанные в усложненном скоростном режиме: при  $\varepsilon = 0.03$  скорость вытяжки скачком увеличивалась (верхняя кривая) и уменьшалась (нижняя кривая) в 2.5 раза. Видно, что даже при небольшом числе БСМЭ модель позволяет удовлетворительно описать реальные диаграммы растяжения, сочетающие гладкость и пониженную чувствительность к скорости деформирования.

Отметим в заключение, что в отличие от проанализированных в предыдущем разделе случаев, когда деформационные свойства материала могут моделироваться одним БСМЭ, описание диаграмм совокупностью элементов является неоднозначным. В приведенном примере распределенным выбран только один параметр – абсцисса точки течения. Равновесный состав (модули упругости, показатели, значения остаточных деформаций) считались детерминированными.



**Рис. 12.** Диаграммы растяжения БСМЭ с распределенным значением остаточной деформации (а) и результирующие диаграммы растяжение–сжатие (б) с фиксированной скоростью растяжения и равной ей скоростью сжатия (1), в 100 раз меньшей (2) и в 100 раз большей скорости сжатия по сравнению со скоростью растяжения (3).

Макромеханические последствия разброса еще одного параметра БСМЭ – остаточных деформаций продемонстрированы на рис. 11 и 12. Фиксировалась скорость растяжения, а скорость разгрузки либо оставалась равной скорости растяжения (рис. 11, 12б, кривые 2), либо уменьшалась (рис. 11, 12б, кривые 1) или увеличивалась (рис. 11, 12б, кривые 3) в 100 раз. Как и ранее, диаграммы рис. 11б рассчитаны в предположении об отсутствии разброса остаточных деформаций вводимых БСМЭ (рис. 10а). Видно, что рост скорости разгрузки приводит к стабилизации кривых разгрузки: предельная кривая соответствует бесконечной скорости разгрузки, при которой не успевают накопиться ни дополнительные пластические деформации, ни структурные перестройки. Увеличение скорости сжатия приводит к повышению эффективности разгрузки вплоть до нулевого напряжения.

Диаграммы рис. 12б рассчитаны при распределенных остаточных деформациях БСМЭ (рис. 12а).

Как и в предыдущем случае, рост скорости разгрузки приводит к стабилизации диаграмм. Однако при увеличении скорости сжатия повышается эффективность разгрузки только в начале процесса разгрузки. Далее соотношение между напряжениями меняется, и остаточные деформации оказываются меньшими при медленной разгрузке.

Свойства полимеров чрезвычайно разнообразны, и оба предсказываемых сценария реализуемы на тех или иных системах.

Уменьшение степени неоднозначности предоставляемого описания может быть достигнуто прежде всего проведением непосредственных структурных исследований. Это сложная и трудоемкая задача, однако она актуальна и требует своего решения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pluta M., Bartczak Z., Galeski A.* // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 2271.
2. *Bartczak Z.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. P. 1396.
3. *Pluta M., Bartczak Z., Morawiec J., Galeski A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. P. 1405.
4. *Bartczak Z., Cohen R.E., Argon A.S.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 4692, 5036.
5. *Lee B.J., Argon A.S., Parks D.M., Ahzi S., Bartczak Z.* // *Polymer*. 1993. V. 34. P. 3555.
6. *Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E.* // *Polymer*. 1994. V. 35. P. 3427.
7. *Pawlak A., Galeski A.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 9688.
8. *Drozdov A.D., Christiansen J.deC.* // *Eur. Polym. J.* 2003. V. 39. P. 21.
9. *Oshmyan V., Patlazhan S., Remond Y.* // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 3577.
10. *Ошмян В.Г., Патлажан С.А., Ремонд Y.* Высокомолек. соед. А. 2005. V. 47. № 4. P. 600.
11. *Krempel E., Khan F.* // *Int. J. Plasticity*. 2003. V. 19. P. 1069.
12. *Colak O.U.* // *Int. J. Plasticity*. 2005. V. 21. P. 145.
13. *Wong F.C., Ait-Kadi A.* // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. P. 5019.
14. *Remond Y.* // *Proc. 13 National Conf. on Composites. Strasbourg*, 2003. V. 1. P. 503.
15. *Remond Y.* // *Comp. Sci. Technol.* 2005. V. 65. P. 421.
16. *Anderson L.L., Farris R.J.* // *Polym. Eng. Sci.* 1988. V. 28. P. 522.
17. *Oshmyan V.G., Muravin D.K.* // *Comp. Sci. Technol.* 1997. V. 57. P. 1167.
18. *Herrmann K.P., Oshmyan V.G.* // *Int. J. Solids Structures*. 2002. V. 39. P. 3079.
19. *Weber J.D., Belouettar S., Remond Y.* // *Le modèle de Zener et ses généralisations. Cahiers de Rheologie*. 1998.
20. *Hong K., Strobl G.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 268.

## Principles of Structural–Mechanical Modeling of Polymers and Composites

**V. G. Oshmyan, S. A. Patlazhan<sup>a</sup>, and Y. Remond<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Institute of Mechanics of Fluids and Solids UMR 7507 ULP CNRS 2 rue Boussingault, F-67000 Strasbourg, France

e-mail: [sapat@polymer.chph.ras.ru](mailto:sapat@polymer.chph.ras.ru)

**Abstract**—A general approach to the description of the mechanical properties of materials whose deformation is accompanied by considerable structural rearrangements is developed. As in the case of classical simulation of the deformation behavior of viscoelastic and elastoplastic bodies, the concept of basic structural–mechanical element that reflects the properties of a fragment of a continuous medium is introduced. The simplest version of two alternative structural states is considered. Equations that define the kinetics of transition between these states and the mechanical properties of the base structural–mechanical element include expressions for elastic strain, plastic flow, and structure evolution. It is assumed that structural transitions and plastic flow are effected by the thermofluctuation mechanism. It is shown that the array of elements characterized by an appropriate set of parameters can describe the specific features of deformation behavior and structure evolution for a wide range of materials, in particular, polymer and composites, at their early deformation stages.