

УДК 541.64:539.3

“ОТРЕЛАКСИРОВАННОЕ” СОСТОЯНИЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2008 г. E. Roguet, S. Castagnet, J. C. Grandidier

Laboratory of Mechanics and Physics of Materials (UMR CNRS 6617)

1 Avenue Clément Ader, BP 40109, 86961 Futuroscope Cedex, France

Работа посвящена описанию механического поведения “заблокированной” аморфной фазы в частично кристаллических полимерах в высокоэластичном состоянии. Даже гораздо выше температуры стеклования аморфная фаза в частично кристаллических полимерах остается “стесненной” кристаллитами и менее подвижной, чем полностью аморфный полимер в высокоэластичном состоянии. Базируясь на результатах экспериментов, выполненных на ПА-11, было показано существование отрелаксированного состояния аморфной компоненты частично кристаллического полимера выше T_g и ее роль в поведении материала. Предельные, не зависящие от скорости деформирования кривые напряжение–деформация (так называемые асимптотические зависимости) проходят ниже кривых, зависящих от скорости и относящихся к полностью отрелаксированной аморфной фазе. Тем не менее, существуют некоторые механические явления (гистерезис при разгрузке, релаксация и ползучесть при тех же скоростях, что и в “асимптотическом” режиме нагружения), которые предполагают совместность процессов, протекающих в кристаллической и аморфной фазах. Основываясь на экспериментальных результатах, предпринята попытка построения модели наблюдаемых парадоксальных явлений в одномерном приближении.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные области в частично кристаллических термопластах выше температуры стеклования обычно считаются каучукоподобными, т.е. находятся в высокоэластичном состоянии. Многие модели, разработанные для каучуков, основываются на высокоэластичности (как исходном состоянии) с учетом неравновесного вязкого вклада, проявляющегося при низких температурах (и/или) высоких скоростях растяжения [1–8]. С механической точки зрения высокоэластичность имеет нелинейную, обратимую и недиссипативную природу. Считают, что на протяжении нескольких десятков градусов выше T_g аморфная фаза в частично кристаллических полимерах находится в высокоэластическом состоянии с соответствующими механическими свойствами. Однако часть цепей, остающихся аморфными, испытывает топологические затруднения, созданные кристаллической компонентой. Такие явления, как физическое старение (наблюдающееся в основ-

ном для стеклообразных аморфных полимеров), также обнаружаются в частично кристаллических полимерах выше T_g [9, 10]. Например, явление физического старения наблюдалось в ПА-6 [11, 12]. Это наблюдение противоречит предположению о полностью отрелаксированном состоянии аморфной фазы.

Лучшее понимание поведения аморфной фазы важно при моделировании механического поведения частично-кристаллических полимеров. И в микромеханических [13, 14], и в феноменологических [15–17] моделях вклад аморфной фазы в деформацию частично кристаллических полимеров выше T_g часто рассматривают в рамках предположения о ее высокоэластических свойствах. Тем не менее, были проведены лишь немногие экспериментальные исследования для подтверждения такого подхода [15, 18–20].

Основная цель настоящей работы – экспериментальное исследование поведения аморфной компоненты в частично кристаллическом поли-

¹ E-mail: castagnet@lmpm.ensma.fr (Sylvie Castagnet).

мере на примере ПА-11 при высокой температуре. Чтобы достичь состояния материала, наиболее близкого к “отрелаксированному”, эксперимент был проведен при высокой температуре, всего на несколько десятков градусов ниже температуры плавления. Опыты по растяжению и кручению были выполнены при температуре существенно выше T_g , с тем, чтобы уверенно достичь области высокоэластического состояния. Далее будут обсуждены механизмы, ответственные за наблюдаемое макроскопическое механическое поведение материала. При этом было важно получить однозначную характеристику “отрелаксированного” состояния частично кристаллического полимера для определения относительного состояния вязкоупруго-вязкопластической модели. Экспериментальные результаты дают основания для формулировки модели, представленной во второй части настоящей работы.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Материалы и экспериментальные методы

Полиамид 11 ($-[NH-(CH_2)_{10}-C=O]-_n$), исследуемый в данной работе, является экспериментальным материалом, предоставленным фирмой “ARKEMA”. Температура стеклования материала после сушки $45^{\circ}C$, точка плавления $190^{\circ}C$, степень кристалличности $\sim 25\%$.

Материал высушивали при комнатной температуре в вакууме либо в присутствии силикагеля. Непосредственно перед механическими испытаниями образцы отжигали при $150^{\circ}C$ в течение 1 ч для стабилизации кристаллической структуры и минимизации термоиндуцированной эволюции микроструктуры во время экспериментов.

Образцы для испытания на растяжение, релаксацию и ползучесть готовили в виде лопаток (стандарт ISO R527). Опыты проводили на приборе “Instron 1195”. Степень растяжения измеряли вдоль направления нагружения с помощью оптического экстензиометра. Образцы растягивали до аксиальной деформации, не превышавшей 20% в диапазоне скоростей деформирования $(2 \times 10^{-5}) - 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Некоторые эксперименты на растяжение и все тесты на кручение (нагружение с постоянной силой, релаксация и ползучесть) проводили на отли-

тых трубках (длина 200 мм, внешний и внутренний диаметры 32 и 26 мм) на приборе “Instron 1343” с сервогидравлическим приводом. Для сравнения откликов на растяжение и кручение использовали эквивалентные напряжение σ_{eq} и деформацию ϵ_{eq} по Мизесу. Соответствующие выражения даны в Приложении А. Испытания на кручение выполняли до $\epsilon_{eq} = 8\%$ (предел потери устойчивости) при скоростях деформирования $(2 \times 10^{-5}) - 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Степень вытяжки в направлении растяжения вычисляли по величине перемещения плунжера в вертикальном направлении. Опыты по нагружению и разгружению выполняли при постоянной деформации с сохранением скорости кручения $\dot{\theta}$ постоянной. Эквивалентную скорость деформирования рассчитывали без учета дополнительной деформации кручения. Эквивалентные напряжение и деформацию пересчитывали с учетом изменения диаметра и крутящего момента.

Все эксперименты проводили при $100^{\circ}C$ в термостате при колебаниях температуры, не превышавших $\pm 0.1^{\circ}C$.

Результаты эксперимента

В данной статье приводятся основные результаты, более полные можно найти в работе [21]. Чувствительность кривых $\sigma_{eq}-\epsilon_{eq}$ к изменению скорости деформации падает с уменьшением последней. Как видно из рис. 1, все деформационные диаграммы, полученные для эквивалентной скорости $\dot{\epsilon}_{eq} < 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, практически совпадают. Поведение материала при растяжении, таким образом, становится не зависящим от скорости деформирования. Это означает, что достигается предельная кривая $\sigma_{eq}-\epsilon_{eq}$, которую будем называть в статье асимптотической.

Наличие асимптотической кривой может быть обусловлено различными механическими аспектами, такими как вязкоупругость, пластичность или высокоэластичность материала. Для установления природы данного явления изучали различные пути воздействия на материал после растяжения, а именно: разгрузка с той же скоростью, релаксация и ползучесть при постоянной нагрузке. На рис. 2 представлены результаты всех испытаний.

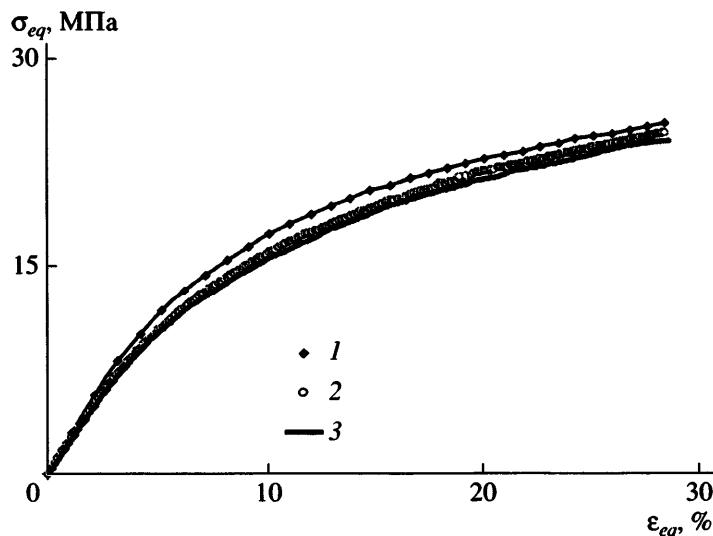


Рис. 1. Зависимости эквивалентного напряжения σ_{eq} от эквивалентной деформации ε_{eq} при испытаниях на одноосное растяжение, выполненных при 100°C со скоростью деформирования 10^{-2} (1), 10^{-3} (2) и 10^{-4} с^{-1} (3).

Существенная разница между кривыми нагрузки и разгрузки отражает тот факт, что поведение материала не является высокоэластическим. Действительно, если связать наличие асимптотичности только с высокоэластическим поведением аморфной фазы, диаграммы нагрузки и разгрузки должны быть близки. Более того, по окончании разгрузки наблюдаются значительные остаточные деформации, которые даже после длительного восстановления заметно

не уменьшаются. Следует отметить, что механизмы деформации, реализуемые при нагружении по асимптотической кривой, во всех испытаниях приводят к росту модуля. В случае, показанном на рис. 2, начальный модуль при разгрузке был равен 306 МПа, тогда как в начале нагружения он составлял 225 МПа. С ростом степени вытяжки это различие увеличивается.

На рис. 3 и 4 показана кинетика релаксации и ползучести после нагружения по асимптотиче-

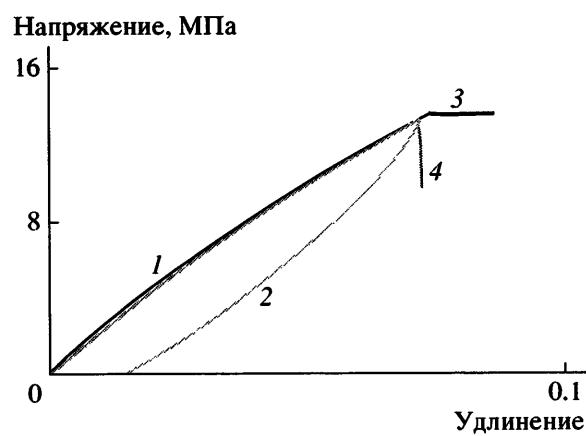


Рис. 2. Этапы разгрузки, релаксации и ползучести после нагружения в виде кручения в асимптотическом режиме. $T = 100^{\circ}\text{C}$, $\dot{\varepsilon}_{eq} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. 1, 2 – асимптотические кривые нагружения (1) и разгрузки (2); 3 – ползучесть, 4 – релаксация напряжений.

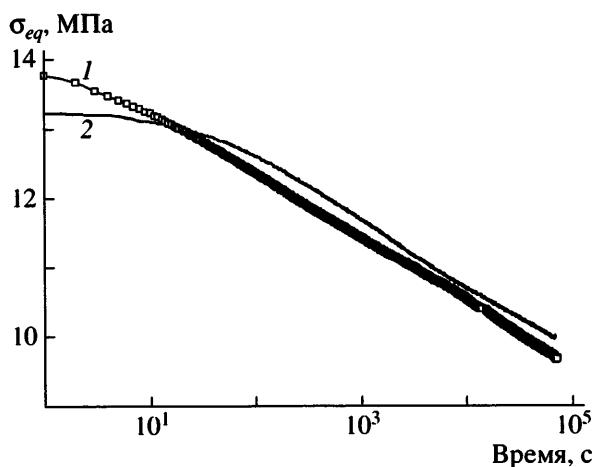


Рис. 3. Кинетика релаксации в течение 24 ч после растяжения с эквивалентными скоростями деформирования 10^{-3} (1) и 10^{-4} с^{-1} (2) до деформации $\varepsilon = 7.6\%$.

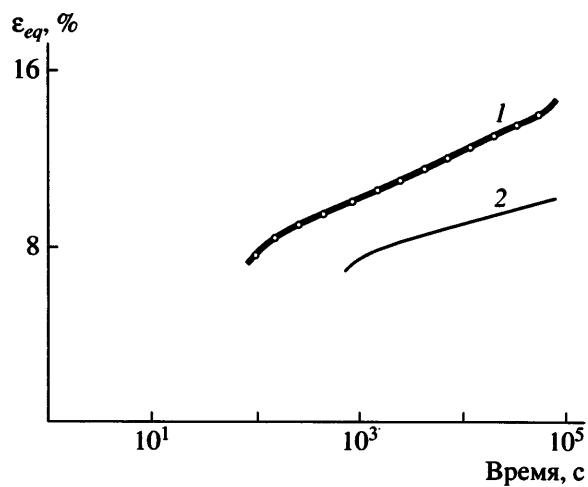


Рис. 4. Кинетика ползучести в течение 24 ч после растяжения с эквивалентными скоростями деформирования 10^{-3} (1) и 10^{-4} с^{-1} (2) до деформации $\varepsilon = 7.6\%$.

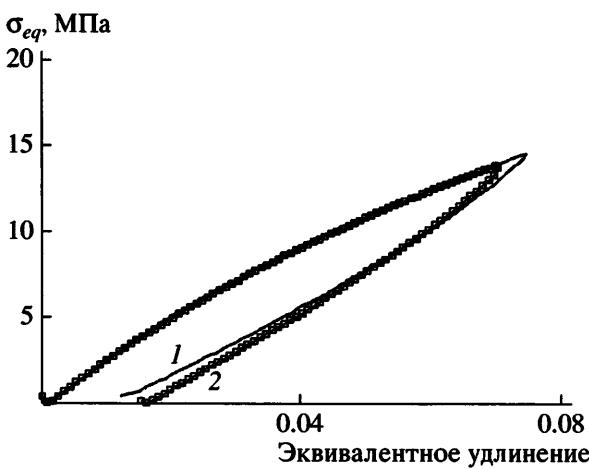


Рис. 5. Эксперименты по нагружению/разгружению в режимах кручения (1) и одноосного растяжения (2), проведенные при 70°C с эквивалентной скоростью деформирования 10^{-3} с^{-1} .

ской диаграмме. В обоих случаях разгрузка начиналась с эквивалентной деформации 7.5%. Из рисунков следует, что релаксация напряжений и ползучесть возможны даже после предыстории деформирования, не зависящей от скорости на- гружения. Более того, кинетика рассматриваемо- го процесса является логарифмической и доста- точно протяженной во времени, поскольку на- пряжения или деформации сохраняются даже спустя 20 ч.

Таким образом представляется, что существует противоречие между поведением, не чувстви- тельным к изменению скорости деформации при растяжении (что похоже на поведение полностью отрелаксированного каучука), и возможностью релаксации напряжений и ползучести.

В экспериментах по кручению также наблю- далось асимптотическое поведение. Схожие со случаем растяжения результаты (гистерезис раз- гружания, релаксации напряжений и ползучести) получались после нагружения по асимптотиче- ской диаграмме. Сравнение с данными опытов по растяжению позволило оценить возможное влия- ние гидростатического напряжения (рис. 5). Ки-нетика релаксации после нагружения до одной и той же эквивалентной деформации при кручении и растяжении похожа. Иными словами, гидроста-тические (всесторонние) напряжения существен- но не влияют на асимптотическое механическое поведение. Основной экспериментальный ре-

зультат заключается в том, что асимптотическая кривая достигается при высоких температурах и низких скоростях деформирования. Ниже неко- торой критической скорости (возрастающей с температурой) растяжение и кручения становятся от нее не зависящими. Кривые σ_{eq} – ε_{eq} практиче- ски совпадают. Эти результаты согласуются с данными, полученными для полностью отрелак- сированного состояния аморфной фазы. Тем не менее, с точки зрения механики результаты неко- торых других экспериментов им противоречат. Прежде всего, на кривых разгрузки видно нали- чие гистерезиса. Кроме того, наблюдаются от- клики типа вязкого течения при релаксации на- пряжений и ползучести. Наиболее парадоксален тот факт, что кинетика ползучести относится к тому же диапазону скоростей, что и “асимптоти- ческая” кривая нагружения.

Подводя итог, следует признать, что высоко- эластичность или упруго-пластическое поведе- ние материала по отдельности не могут описать отклик, согласующийся с экспериментальными результа-тами. По-видимому, необходимо допол- нительно учесть влияние пластичности. Одновре- менное наличие не зависящей от скорости диа- граммы нагружения и гистерезиса при разгруже- нии, релаксации и ползучести наталкивает на мысль, что существуют дополнительные микро- механизмы, в которых участвует деформация кристаллитов.

МИКРОМЕХАНИЗМЫ

Механизмы, связанные с наблюдаемым макроскопическим “асимптотическим” поведением ПА-11, изучали с использованием следующих экспериментальных методов: модулированной ДСК, широкоуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния.

В настоящей статье приводится только краткая сводка основных полученных результатов. Детали можно найти в работе [22].

Эксперименты проводили после механических испытаний по нагружению вдоль асимптотической диаграммы и разгрузке описанными выше способами. Затем образцы охлаждали при постоянном напряжении и исследовали методами модулированной ДСК, широкоуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния. Исходные материалы были изотропными. Термограммы модулированной ДСК указывают на исчезновение даже самых малых кристаллов в растянутом материале (изначальная степень кристалличности в ПА-11 составляла 20%). Общая степень кристалличности, видимо, не изменяется; упорядоченность возрастает для цепей в направлении деформирования и соответственно уменьшается вдоль других направлений. Большой период для пачек ламелей увеличивается в экваториальных зонах сферолитов, при этом уменьшаясь в полярных областях. Таким образом, микродеформация на этом масштабе не аффинна макроскопической деформации.

В процессе релаксации структура кристаллической фазы и ее анизотропия не меняются, а аморфная фаза стремится к “изотропному” состоянию.

После разгрузки диаграммы малоуглового рентгеновского рассеяния снова становятся изотропными с большим периодом, равным начальному во всех направлениях, несмотря на наличие остаточных деформаций. Ответственные за это микромеханизмы методом малоуглового рентгеновского рассеяния выявить невозможно. Однако исследования позволили разделить вклады кристаллической и аморфной фаз на каждом из этапов деформирования. Полученные результаты в дополнение к работе [23] дают основание предположить, что при деформировании происходит интенсивный процесс плавления с последующей ре-

кристаллизацией. В настоящее время для характеристики указанных процессов проводятся *in situ* эксперименты методом широкоуглового рентгеновского рассеяния.

МОДЕЛЬ

Экспериментальные результаты, описанные в первом разделе, позволяют нам предложить исходный вариант трехмерной модели, относящийся к малым деформациям. Основная цель данного раздела состоит в модельном описании асимптотической кривой нагружения, наблюданной для ПА-11 при 100°C при скорости деформирования $\dot{\epsilon}_{eq} < 10^{-3}$ с⁻¹, с одновременным учетом зависящих от времени явлений при разгрузке.

Такая феноменологическая модель высокотемпературного поведения является изотермической версией подхода, основанного на использовании внутренних термодинамических параметров. Предполагается, что деформации малы. Из экспериментальных данных видно, что в гистерезисном асимптотическом режиме дополнительно включаются механизмы деформации кристаллических областей. Ключевая идея предлагаемой модели состоит в учете зависимости отрелаксированного состояния от конфигурации кристаллической фазы. Следовательно, моделирование гистерезисного асимптотического режима даст информацию о последовательной реструктуризации кристаллитов. В отсутствие поступления механической энергии от внешнего источника (при ползучести или релаксации) наблюдается переход в измененное состояние равновесия, зависящее от предыдущих морфологических перестроек. Определяющие соотношения модели приводятся ниже и в Приложении B.

Использованные переменные и термодинамический потенциал

В качестве термодинамического потенциала выбрана свободная энергия Гельмгольца Ψ . Потенциал зависит, во-первых, от тензора упругих деформаций $\bar{\epsilon}^e$, определяемого из разложения деформации $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}^e + \bar{\epsilon}^m$, где $\bar{\epsilon}^m$ – неупругие деформации, обусловленные морфологическими изменениями (они в свою очередь представляют собой сумму вкладов от двух внутренних перемен-

ных: $\bar{\epsilon}^m = \bar{\epsilon}^{m_F} + \bar{\epsilon}^{m_C}$; во-вторых, от трех внутренних переменных z^f , \bar{z}^C и \bar{z}^j . Первые две определяют кристаллические перестройки в асимптотическом режиме; z^f отвечает за плавление доли закристаллизованных цепей с длиной, равной длине ламелей [23]. Рассматриваемый механизм считают изотропным, поэтому z^f – скаляр; \bar{z}^C соответствует локальной “вторичной кристаллизации”, т.е. реорганизации аморфной фазы в маленькие кристаллические области [22]. В отличие от предыдущего процесса предполагается, что это – анизотропный процесс, и \bar{z}^C – диагональный тензор второго ранга. Последнее семейство внутренних переменных связано с вязкоупругим поведением аморфной компоненты: \bar{z}^j отвечает классическому описанию и разделяется на девиаторную и шаровую части, \bar{z}^{d_j} (тензор второго ранга) и z^{re_j} (скаляр).

Свободная энергия Гельмгольца является квадратичной функцией переменных состояния. Процесс теплопередачи явным образом не учитывается в основном из-за отсутствия экспериментальных данных для формулировки соответствующих уравнений. Он может быть введен далее в описание эволюции внутренних переменных.

Основное предположение в модели – то, что реорганизация кристаллической фазы (повороты кристаллов, локальное плавление и вторичная кристаллизация) обусловливает существование асимптотического режима. Наоборот, релаксация напряжений или ползучесть после нагружения или приостановки разгрузки отвечает вязкоупругому поведению аморфной фазы, зависящему от конфигурации кристаллической фазы в отрелаксированном состоянии. Все это предполагает возможность полного разделения переменных, связанных с кристаллической (z^f и z_1^C , z_2^C , z_3^C) и аморфной (\bar{z}^d_j и z^{re_j}) фазами.

Полностью выражение для термодинамического потенциала дается уравнением (B-1), где ρ – плотность материала, λ и μ – коэффициенты Ламе. При этом третий член соответствует последовательным “локальным плавлениям”, т.е. изо-

тропному уменьшению жесткости материала; члены во второй, третьей и четвертой строчках уравнения (B-1) отражают последовательные “локальные упорядочения”, т.е. анизотропное (трансверсально изотропное) повышение жесткости; тензоры второго порядка \bar{A}_i записываются в главных осях тензора напряжений $\bar{\sigma}_{ij}$; члены в последней строке соответствуют вязкоупругому отклику аморфной фазы. Внутренние переменные \bar{z}^{d_j} и z^{re_j} выражаются относительно их отрелаксированных значений (на что указывает индекс ∞).

Определяющие соотношения

Выражения для термодинамических сил выводятся из соотношения Clausius-Duhem. Они описываются уравнениями (B-2)–(B-9). Напряжения определяются уравнением (B-2). Последняя строка в нем – вклад вязкоупругой составляющей при фиксированной конфигурации кристаллической фазы (т.е. при постоянных значениях z^f и \bar{z}^C). Другие члены определяются модулем упругости матрицы, связывающим напряжения с упругими деформациями.

Эволюция системы задается уравнениями (B-10)–(B-30). Предполагается, что z^f отражает “локальное плавление” цепей в кристаллической фазе. Согласно интерпретации Bauwens с соавторами [23], напряжения в дополнение к тепловой составляющей дают вклад в энергию, вызывающую ускорение плавления. Поэтому изменение z^f зависит от скорости изменения девиаторной компоненты тензора напряжений. Изохорная пластическая деформация $\bar{\epsilon}^{m_F}$ возникает из-за изменения z^f . Предполагается, что \bar{z}^C отражает вторичную анизотропную локальную кристаллизацию. Таким образом, эволюция заданной компоненты тензора \bar{z}^C зависит от скорости изменения соосной ей компоненты тензора напряжений. Рост или уменьшение \bar{z}^C ответственны за изохорные неупругие деформации $\bar{\epsilon}^{m_C}$. Как z^f , так и \bar{z}^C непосредственно влияют на тензор упругости материала с изотропным уменьшением его компонент с ростом z^f и анизотропным увеличением при воз-

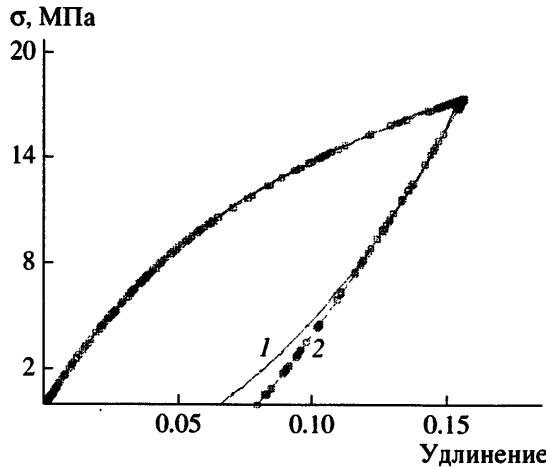


Рис. 6. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для одноосного растяжения с эквивалентной скоростью 10^{-6} с^{-1} при 100°C .

растании \bar{z}^c . Оба процесса активизируются, когда $\dot{\sigma}_{eq}$ и $\dot{\varepsilon}_{eq}$ положительны и напряжения превышают некоторое пороговое значение.

Кинетика релаксации деформаций или напряжений зависит от положения системы на кривой напряжение–деформация, т.е. от удаленности от равновесия процессов, связанных с пластическими деформациями. Внутренние переменные \bar{z}^{d_j} и z^{tre_j} стремятся к их полностью отрелаксированным значениям (обозначенным индексом ∞) согласно классическим законам, учитывающим существование спектра времен релаксации. Основной концепцией модели является учет зависимости отрелаксированного состояния от конфигурации кристаллической фазы. Эта зависимость записывается в виде предположения о линейности отклика (который определяется из внутренних переменных кристаллической фазы z^r и \bar{z}^c) следующим образом:

$$\bar{\sigma}^{relax\epsilon} = F \bar{\sigma}^{CL},$$

где F – параметр. Отрелаксированное состояние внутренних переменных может быть записано как

$$z_{\infty}^{tre_j} = \text{tr}(\bar{\sigma}^{CL}) - \text{tr}(\bar{\sigma}^{relax\epsilon}),$$

$$\bar{z}_{\infty}^{d_j} = \text{tr}(\bar{\sigma}^{devCL}) - \text{tr}(\bar{\sigma}^{devrelax\epsilon})$$

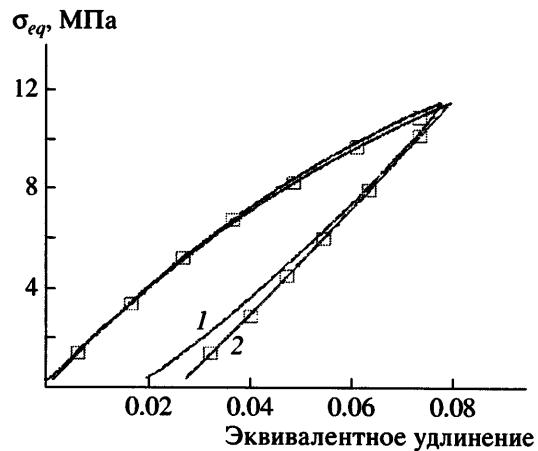


Рис. 7. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для деформации кручения со скоростью 10^{-6} с^{-1} при 100°C .

Релаксационные процессы прекращаются, когда z достигает значения, равного z_{∞} . В предлагаемой модели неупругие деформации начинаются, когда $\dot{\sigma}_{eq}$ и $\dot{\varepsilon}_{eq}$ становятся равными нулю при постоянных значениях z^f и \bar{z}^c .

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Способность модели описывать наблюдаемый “асимптотический” отклик проверили в первую очередь в условиях одноосного растяжения. Как эксперименты, так и моделирование проводили при 100°C . Параметры подбирали по результатам двух экспериментов: нагружению со скоростью 10^{-5} с^{-1} до деформации $\varepsilon = 13\%$ и релаксации напряжений при $\varepsilon = 7.5\%$. Затем результаты экспериментов и моделирования сравнивали для таких условий нагружения: нагружение и разгрузка при одноосном растяжении со скоростью $\dot{\varepsilon}_{eq} = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (рис. 6); нагружение и разгрузка при кручении со скоростью $\dot{\varepsilon}_{eq} = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (рис. 7); нагружение со скоростью $\dot{\varepsilon}_{eq} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и разгрузка с $\dot{\varepsilon}_{eq} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при одноосном растяжении (рис. 8); релаксация при $\varepsilon = 13\%$ после нагружения со скоростью $\dot{\varepsilon}_{eq} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при одноосном растяжении (рис. 9).

На рис. 10 продемонстрирована способность модели предсказывать поведение материала при повторном нагружении после первичного нагру-

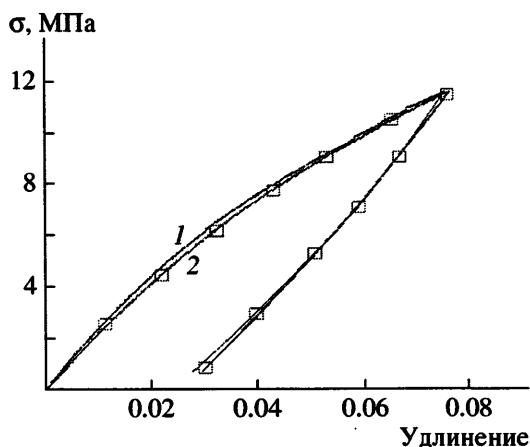


Рис. 8. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для одноосного растяжения при 100°C с эквивалентными скоростями 10^{-4} с⁻¹ при нагружении и 10^{-2} с⁻¹ при разгрузке.

жения со скоростью $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-5}$ с⁻¹ и релаксации при $\epsilon = 7.5\%$.

Предсказания модели для описанных выше случаев выглядят достаточно убедительно. В настоящее время планируется введение расчетной процедуры на основе сформулированных уравнений в программу численного моделирования методом конечных элементов Abaqus® и проверка результатов расчетов на трехмерных структурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена изучению отрелаксированного состояния аморфной фазы в частично кристаллических полимерах. Механические испытания проводили на ПА-11 в условиях, когда аморфная компонента находилась в высокоэластичном состоянии, при достаточно низких скоростях нагружения, так что предполагалось, что аморфные области близки к отрелаксированному состоянию. Был выявлен асимптотический режим, при котором механический отклик переставал зависеть от скорости деформирования. Однако материал проявлял способность к неупругому отклику при релаксации напряжений и ползучести. Такое противоречивое поведение материала (наличие асимптотического режима и необратимые деформации) может объясняться дополнительными механизмами, в которых участвует кристаллическая фаза. Описание микрострукту-

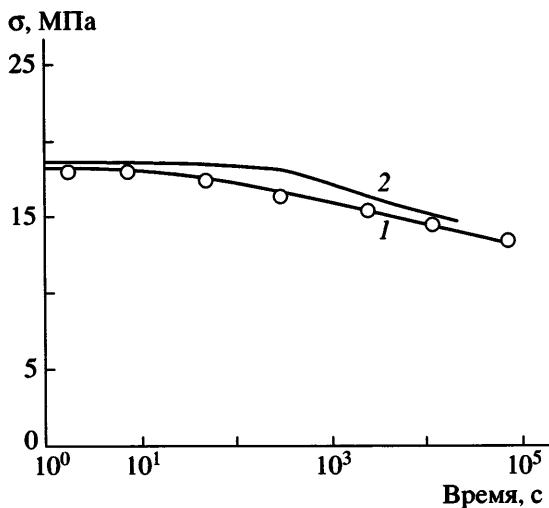


Рис. 9. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для режима релаксации напряжений (100°C, эквивалентная деформация 13%).

ры полимера (не приведенное в данной работе) свидетельствует о протекании таких процессов, как поворот кристаллитов, локальное плавление и рекристаллизация.

Предложенная модель является первой попыткой описания нетривиального механического поведения, наблюдаемого в экспериментах, а именно одновременное существование режима, не зависящего от скорости нагружения и разгрузки

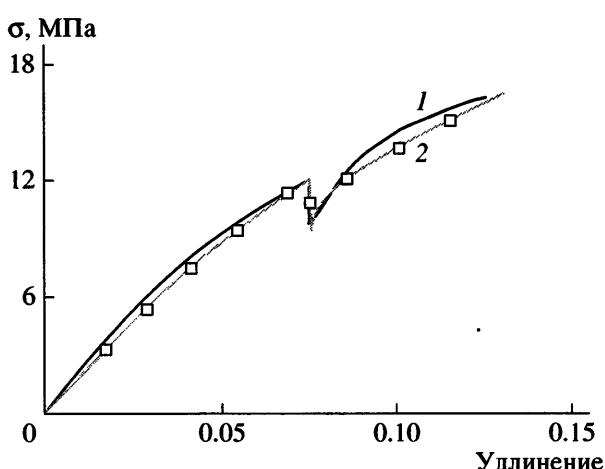


Рис. 10. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для растяжения при нагружении ($\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-5}$ с⁻¹), релаксации в течение 21 ч при $\epsilon = 7.5\%$ и повторного нагружения $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-5}$ с⁻¹. $T = 100^\circ\text{C}$.

(так называемого асимптотического режима) и явлений гистерезиса при разгрузке, релаксации и ползучести после нагружения в асимптотическом режиме. Модель основана на представлении о двух процессах, протекающих в кристаллической фазе, которые влияют на жесткость материала и приводят как к изотропным, так и к анизотропным неупругим деформациям. Эти процессы определяют отрелаксированное состояние материала, относительно которого при фиксированной конфигурации кристаллической фазы развиваются необратимые процессы. Представлены первые результаты сравнения одномерного варианта моделирования и экспериментов. В стадии разработки находится программа расчетов методом конечных элементов трехмерного варианта модели путем использования предложенной системы уравнений.

Авторы благодарны фирме “ARKEMA” за финансовую поддержку и G. Hoschstetter за плодотворную дискуссию.

ПРИЛОЖЕНИЕ

A. Эквивалентные напряжения и деформации

Для характеристики трехмерного механического поведения материала были проведены эксперименты по одноосному растяжению и сдвигу. Для возможности сравнения полученных результатов они были выражены через эквивалентные напряжения σ_{eq} и деформации ϵ_{eq} по Мизесу. Эти величины записываются следующим образом:

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_{zz}^2 + 3\sigma_{z\theta}^2} \quad (A-1)$$

$$\epsilon_{eq} = \sqrt{\frac{4}{9}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{\theta\theta})^2 + \frac{4}{3}\epsilon_{z\theta}^2}, \quad (A-2)$$

где σ_{zz} , $\sigma_{z\theta}$, ϵ_{zz} , $\epsilon_{z\theta}$, $\epsilon_{\theta\theta}$ – напряжения и деформации в цилиндрических координатах, z – аксиальная компонента и θ – угол поворота. Напряжения и деформации рассчитаны по формулам (A-3)–(A-7) из пяти величин, полученных экспериментально: приложенной силе F , моменту M , растяжению Δl , повороту $\Delta\theta$ и изменению диаметра Δd , измеренным с помощью лазерного микрометра:

$$\sigma_{zz} = \frac{F}{\pi((R_{ext}^0)^2 - (R_{int}^0)^2)} \left(1 - 2\frac{\Delta d}{d^0}\right) \quad (A-3)$$

$$\sigma_{z\theta} = 2 \frac{R_{med}M}{\pi((R_{ext})^4 - (R_{int})^4)} \quad (A-4)$$

$$\epsilon_{zz} = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l^0}\right) \quad (A-5)$$

$$\epsilon_{z\theta} = \frac{\Delta\theta R_{med}}{2(\Delta l + l^0)} \quad (A-6)$$

$$\epsilon_{\theta\theta} = \ln\left(1 + \frac{\Delta d}{d^0}\right) \quad (A-7)$$

Здесь R_{ext} , R_{int} и R_{med} – внешний, внутренний и срединный радиусы трубы соответственно; верхний индекс “нуль” означает начальное состояние.

B. Определяющие соотношения модели

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ (СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ)

$$\begin{aligned} \rho\Psi^{\text{CL}}(T, \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e, z^F, \bar{\mathbf{z}}^C, z^{\text{tr}d_j}, \bar{\mathbf{z}}^{d_j}) = \\ = \frac{1}{2}\lambda(\text{tr}\bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)^2 + \mu\text{tr}(\bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e) - z^F \frac{\Delta E}{2} \text{tr}(\bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e) + \\ + z_1^C [\bar{\mathbf{b}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)] + \\ + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)]] + \\ + z_2^C [\bar{\mathbf{b}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)] + \\ + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)]] + \\ + z_3^C [\bar{\mathbf{b}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)] + \\ + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^e)]] + \\ + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n^d} (\bar{\mathbf{z}}^{d_j} - \bar{\mathbf{z}}_\infty^{d_j}) : \bar{\mathbf{G}}_j : (\bar{\mathbf{z}}^{d_j} - \bar{\mathbf{z}}_\infty^{d_j}) + \\ + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n^k} K_j (z^{\text{tr}\epsilon_j} - z_\infty^{\text{tr}\epsilon_j})^2 \end{aligned} \quad (B-1)$$

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

$$\begin{aligned} \bar{s} = & \lambda \operatorname{tr} \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\mathbf{I}}} + 2\mu \bar{\bar{\epsilon}}^e - z \frac{F \Delta E \bar{\bar{\epsilon}}^e}{2} + \\ & + z_1^C [2\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)] \bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 + 2\bar{\mathbf{c}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \bar{\bar{\epsilon}}^e + \\ & + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \bar{\bar{\epsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \bar{\bar{\epsilon}}^e] + z_2^C [2\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)] \bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 + \\ & + 2\bar{\mathbf{c}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \bar{\bar{\epsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \bar{\bar{\epsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \bar{\bar{\epsilon}}^e] + \quad (B-2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + z_3^C [2\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)] \bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 + 2\bar{\mathbf{c}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \bar{\bar{\epsilon}}^e + \\ & + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \bar{\bar{\epsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \bar{\bar{\epsilon}}^e] + \sum_{j=1}^{n^d} \bar{\bar{\mathbf{G}}}_j (\bar{z}^{d_j} - \bar{z}_{\infty}^{d_j}) \frac{\partial \bar{z}^{d_j}}{\partial \bar{\bar{\epsilon}}^e} + \\ & + \sum_{j=1}^{n^k} K_j (z^{tr\epsilon_j} - z_{\infty}^{tr\epsilon_j}) \frac{\partial z^{tr\epsilon_j}}{\partial \bar{\bar{\epsilon}}^e} \end{aligned}$$

$$s \cong \frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (B-3)$$

$$\mu^f = \frac{\Delta E}{2} \operatorname{tr}(\bar{\bar{\epsilon}}^e \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e) \quad (B-4)$$

$$\begin{aligned} m_1^C = & -[\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \\ & + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] \quad (B-5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_2^C = & -[\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \\ & + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] \quad (B-6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_3^C = & -[\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \\ & + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] \quad (B-7) \end{aligned}$$

$$\bar{\bar{\mathbf{A}}}^{d_j} = - \sum_{j=1}^{n^d} \bar{\bar{\mathbf{G}}}_j : (\bar{z}^{d_j} - \bar{z}_{\infty}^{d_j}) \quad (B-8)$$

$$A^{tr\epsilon_j} = - \sum_{j=1}^{n^k} K_j (z^{tr\epsilon_j} - z_{\infty}^{tr\epsilon_j}) \quad (B-9)$$

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ ЗАКОНЫ

Эволюционный закон для внутренней переменной z^f .

$$z^f(0) = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (B-10)$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \dot{\sigma}_{eq} < 0, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (B-11)$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{seuil}, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (B-12)$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{max}, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (B-13)$$

$$\begin{aligned} & \text{и } \dot{\sigma}_{eq} > 0, \quad \sigma_{eq} > \sigma^{seuil} \text{ и если } \sigma_{eq} > \sigma^{max}, \\ & \text{то } \dot{z}^f = A.n.(\sigma_{eq})^{n-1} e^{-A[(\sigma_{eq})^n - (\sigma^{seuil})^n]} \dot{\sigma}_{eq} \quad (B-14) \end{aligned}$$

Эволюционный закон для внутренней переменной z_i^C .

$$z_i^C(0) = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{z}_i^C = 0 \quad (B-15)$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \sigma_i < \sigma_i^{seuil}, \text{ то } \dot{z}_i^C = 0 \quad (B-16)$$

$$\text{и } \sigma_i > \sigma_i^{seuil}, \quad (B-17)$$

$$\text{то } \dot{z}_i^C = B.m.(\sigma_i)^{m-1} e^{-B[(\sigma_i)^m - (\sigma_i^{seuil})^m]} \dot{\sigma}_i$$

Эволюционный закон для внутренней переменной $\bar{\bar{\epsilon}}^{m_F}$

$$\bar{\bar{\epsilon}}^{m_F} = \bar{\bar{\epsilon}}^{m_F} \bar{\bar{\mathbf{n}}} = \bar{\bar{\epsilon}}^{m_F} \frac{3}{2} \frac{\bar{\bar{\sigma}}^{dev}}{J_2(\bar{\bar{\sigma}}^{dev})} \quad (B-18)$$

$$\bar{\bar{\epsilon}}^{m_F}(0) = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{\bar{\bar{\epsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (B-19)$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\epsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \dot{\sigma}_{eq} < 0, \text{ то } \dot{\bar{\bar{\epsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (B-20)$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{seuil}, \text{ то } \dot{\bar{\bar{\epsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (B-21)$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{max}, \text{ то } \dot{\bar{\bar{\epsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (B-22)$$

и $\dot{\sigma}_{eq} > 0$, $\sigma^{eq} > \sigma^{seuil}$ и если $\sigma_{eq} > \sigma^{max}$,
то $\dot{\bar{\epsilon}}^{m_F} = [C_1(\sigma_{eq})^2 - C_2\sigma_{eq}]\dot{\sigma}_{eq}$ (B-23)

Эволюционный закон для внутренней переменной $\bar{\epsilon}^{mc}$.

$$\bar{\epsilon}_i^{mc}(0) = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{\bar{\epsilon}}_i^{mc} = 0 \quad (\text{B-24})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \sigma_i < \sigma_i^{seuil}, \text{ то } \dot{\bar{\epsilon}}_i^{mc} = 0 \quad (\text{B-25})$$

$$\text{и } \sigma_i > \sigma_i^{seuil}, \text{ то } \dot{\bar{\epsilon}}_i^{mc} = D\sigma_i\dot{\sigma}_i + \frac{D}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \sigma_j \dot{\sigma}_j \quad (\text{B-26})$$

Эволюционный закон для внутренней переменной $z^{tr\epsilon_j}$.

$$z^{tr\epsilon_j}(t' = 0)^2 = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} > 0, \text{ то } \dot{z}^{tr\epsilon_j} = 0 \quad (\text{B-27})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{z}^{tr\epsilon_j} = -\frac{1}{t^{tr\epsilon_j}}(z^{tr\epsilon_j} - z_\infty^{tr\epsilon_j}) \quad (\text{B-28})$$

Эволюционный закон для внутренней переменной \bar{z}^{d_j}

$$\bar{z}^{d_j}(t' = 0)^1 = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} > 0, \text{ то } \dot{\bar{z}}^{d_j} = 0 \quad (\text{B-29})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{\bar{z}}^{d_j} = -\frac{1}{t^{d_j}}(\bar{z}^{d_j} - \bar{z}_\infty^{d_j}) \quad (\text{B-30})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aboudi J. // Int. J. Solids Struct. 2004. V. 41. P. 5611.
2. Bergstrom J.S., Boyce M.C. // Mech. Mat. 2000. V. 32. P. 627.
3. Haupt P., Lion A., Bachaus E. // Int. J. Solids Struct. 2000. V. 37. P. 3633.

² t' возникает из-за временного сдвига. Момент времени $t' = 0$ соответствует началу необратимых процессов.

4. Holzapfel G.A., Simo J.C. // Int. J. Solids Struct. 1996. V. 33. P. 3019.
5. Johnson A.R., Quigley C.J. // Rubber Chem. Technol. 1992. V. 65. P. 137.
6. Lion A. // J. Mech. Phys. Solids. 1997. V. 45. № 11–12. P. 1805.
7. Lubliner J. // Mech. Res. Comm. 1985. V. 12. P. 93.
8. Reese S., Govindjee S. // Int. J. Solids Struct. 1998. V. 35. P. 3455.
9. Marand H., Alizadeh A., Farmer R., Desai R., Velikov V. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3392.
10. Neidhoefer M., Beaume F., Ibos L., Bernes A., Lacabanne C. // Polymer. 2004. V. 45. P. 1679.
11. Struik L.C.E. // Polymer. 1987. V. 28. P. 1521.
12. Struik L.C.E. // Polymer. 1987. V. 28. P. 1534.
13. Nikolov S., Doghri I. // Polymer. 2000. V. 41. P. 1883.
14. Van Dommelen J.A.W. // J. Mech. Phys. Solids. 2003. V. 51. P. 519.
15. Zhang C., Moore I.D. // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. P. 414.
16. Bergstrom J.S., Kurtz S.M., Rimnac C.M., Edidin A.A. // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 2329.
17. Brusselle-Dupend N., Lai D., Feaugas X., Guigon M., Clavel M. // Polym. Eng Sci. 2003. V. 43. P. 501.
18. Hong K., Rastogi A., Strobl G. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 10165.
19. Mrabet K. PhD Th. Nancy: INPL, 2003.
20. Qiu J., Zhou D., Kitagawa M. // Polym. Eng Sci. 1995. V. 35. P. 1725.
21. Roguet E., Castagnet S., Grandidier J.C. // Mech. Mat. 2007. V. 39. № 4. P. 380.
22. Roguet E. PhD Th. Poitiers: Univ. of Poitiers – ENSMA, 2006.
23. Hellinckx S., Bauwens J.C. // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 219.

The “Relaxed” State in a Semicrystalline Polymer: Experimental Characterization and Modeling

E. Roguet, S. Castagnet, and J. C. Grandidier

*Laboratory of Mechanics and Physics of Materials (UMR CNRS 6617),
1 Avenue Clément Ader, BP 40109, 86961 Futuroscope Cedex, France
e-mail: castagnet@lmpm.ensma.fr*

Abstract—This work addresses the general issue of the mechanical behavior of the confined amorphous phase in rubbery semicrystalline polymers. Even far above the glassy transition temperature, the amorphous phase in semicrystalline polymers is known to remain constrained by crystals and is less mobile than a purely amorphous polymer close to its equilibrium rubbery state. The aim of this paper, based on Polyamide 11, is to investigate the existence and significance of a relaxed state in the amorphous phase of a semicrystalline polymer far above T_g . A strain-rate independent tensile curve (called the “asymptotic curve”) is evidenced below a critical strain-rate, consistently with a fully relaxed state of the rubbery amorphous phase. Nevertheless, a contradictory mechanical phenomenology was observed at the same time (hysteretic unloading, relaxation, and creep involving the same strain-rates as the “asymptotic” loading regime), suggesting joint amorphous and crystalline processes. Modeling of this paradoxical behavior is attempted, based on the experimental results. The first one-dimensional simulations are presented.