

УДК 539.319

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

© 2011 г.

И.Н. Шардаков, Л.А. Голотина

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

shardakov@icmm.ru

Поступила в редакцию 15.06.2011

Предмет исследования – широкий класс аморфно-кристаллических полимеров, в которых возможно устойчивое сосуществование аморфной и кристаллической фаз. При определенных термомеханических условиях аморфная фаза может переходить в кристаллическую, а также в ней возможна реализация процесса стеклования. В работе предложен вариант определяющих соотношений, которые описывают взаимосвязь напряженно-деформированного состояния с процессами кристаллизации и стеклования. Для различных видов однородных напряженно-деформированных состояний приведены численные результаты, демонстрирующие возможности предлагаемых определяющих уравнений для описания термомеханических эффектов при релаксационных и фазовых переходах.

Ключевые слова: аморфно-кристаллические полимеры, определяющие соотношения, релаксационные и фазовые переходы, термомеханические эффекты.

Предметом исследования являются аморфно-кристаллические полимеры, в которых возможно устойчивое существование аморфной и кристаллической фаз. Для моделирования термомеханического поведения таких материалов разработан вариант определяющих соотношений, которые описывают взаимосвязь напряженно-деформированного состояния с процессами кристаллизации и стеклования. Отличительной особенностью предлагаемого варианта является возможность учета влияния релаксационных переходов (типа стеклования) в аморфной составляющей двухкомпонентной системы на напряженно-деформированное состояние кристаллизующегося полимера.

Для описания пространственно-временного изменения температуры T , а также относительной степени кристаллизации β , предлагается использовать систему дифференциальных уравнений, включающую в себя:

– уравнение нестационарной теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{cp} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \frac{1}{cp} Q \frac{d\beta}{dt}, \quad (1)$$

– кинетическое уравнение кристаллизации

$$\frac{d\beta}{dt} = C_{\beta}^0 \exp\left(-\frac{E_1}{T-T_c} - \frac{E_2}{T_a-T}\right) \times (\beta_p - \beta)(1 + C_{\beta}^1 \beta). \quad (2)$$

Здесь c , ρ , λ – теплофизические константы;

$Q d\beta/dt$ – интенсивность тепловых источников, обусловленных кристаллизацией; R – универсальная газовая постоянная; C_{β}^0 , C_{β}^1 , E_1 , E_2 , T_a , T_c – кинетические константы, определяемые экспериментально из калориметрических измерений; β_p – равновесная степень кристаллизации ($0 < \beta_p < 1$). Функциональный вид выражений в уравнении (2) может меняться в зависимости от типа процессов кристаллизации. В частности, эти процессы могут быть автокаталитическими или осуществляться по схеме автоторможения [1].

Кристаллизующийся полимерный материал рассматривается как двухкомпонентная смесь аморфной и кристаллической структур, удельная доля которых определяется степенью кристаллизации β . Предполагается, что в момент перехода в кристаллическое состояние каждая часть аморфной структуры полимера, пропорциональная приращению степени кристаллизации $\Delta\beta$, имеет нулевое напряженное состояние и согласована по деформированному состоянию с ранее существовавшей структурой. Такой подход идейно соответствует варианту, предложенному в статье [2], где для удельной свободной энергии двухкомпонентной системы используется выражение:

$$F[\varepsilon(t)] = \int_0^{\beta(t)} F_c[\varepsilon(t) - \varepsilon(\tau)] d\tau + F[\varepsilon(t)](1 - \beta(t)). \quad (3)$$

Здесь F_c и F_a – удельные свободные энергии кристаллической и аморфной структур.

Если задать конкретный вид функционалов F_c и F_a и принять во внимание формулу (3), можно получить определяющие соотношения:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial t}.$$

Отличительной особенностью предлагаемого варианта определяющих соотношений является возможность учета влияния релаксационных переходов (типа стеклования) на напряженно-деформированное состояние. Естественно предполагается, что этот переход может осуществляться только в аморфной составляющей двухкомпонентной системы.

Удельная свободная энергия аморфной составляющей представлена в виде:

$$F_a = \frac{\mu_1}{2} e_{ij} e_{ij} + \frac{\mu_2}{2} (e_{ij} - e_{ij}^*)(e_{ij} - e_{ij}^*) + \frac{k_1}{2} \varepsilon_{kk}^2 + \frac{k_2}{2} (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*)^2 - (k_1 + k_2) \alpha_T (T - T_0) \varepsilon_{kk},$$

где μ_1, k_1 – сдвиговой и объемный модули, характеризующие упругие свойства полимера в высокоэластическом состоянии; μ_2, k_2 – сдвиговой и объемный модули, характеризующие упругие свойства, обусловленные межмолекулярным взаимодействием полимерной сетки; e_{ij} – компоненты девиатора тензора деформации; ε_{kk} – относительная объемная деформация; $e_{ij}^*, \varepsilon_{kk}^*$ – соответствующие тензорные величины, которые на феноменологическом уровне характеризуют эволюцию межмолекулярного взаимодействия; T_0 – температура окружающей среды; σ_{ij} – компоненты девиатора тензора напряжения.

Для определения тензорных величин $e_{ij}^*, \varepsilon_{kk}^*$ были построены дополнительные кинетические уравнения:

$$\dot{e}_{ij}^* = A_a \exp \left[- \frac{U_a - \mu_2 / 2 (e_{ij} - e_{ij}^*)(e_{ij} - e_{ij}^*)}{T_k(t)} \right] \times (e_{ij} - e_{ij}^*),$$

$$\dot{\varepsilon}_{kk}^* = A_b \exp \left[- \frac{U_b - k_2 / 2 (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*)^2}{T_k(t)} \right] \times (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^*),$$

где U_a, U_b – величины, характеризующие энергию активации сегментарной подвижности полимерной сетки за счет физических связей межмолекулярного взаимодействия; $T_k(t)$ – энергетическая температура; A_a, A_b – экспоненциальные множители, характеризующие величину, обратно пропорциональную характерному времени перехода межмолекулярных связей в равновесное состояние.

Для модельного аморфно-кристаллического полимерного материала рассмотрены однородные напряженно-деформированные состояния для различных историй силового и кинематического нагружения в широком температурном диапазоне, включающем интервалы высокоэластичного и застеклованного состояний. Путем численных экспериментов было установлено, что полученная система определяющих и кинетических уравнений описывает характерные особенности термомеханического поведения полимеров, такие как эффект вынужденной высокоэластичности, эффект памяти формы и другие [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-01-96032 р_урал_a и 09-08-01020-a).

Список литературы

1. Малкин А.Я., Бегишев В.П. Химическое формирование полимеров. М.: Химия, 1991. 240 с.
2. Бегишев В.П., Матвеев В.П., Писцов Н.В., Шардаков И.Н. Моделирование термомеханических процессов в кристаллизующемся полимере // Изв. РАН. МТТ. 1997. №4. С. 120–132.
3. Шардаков И.Н., Голотина Л.А. Моделирование деформационных процессов в аморфно-кристаллических полимерах // Вычислительная механика сплошных сред. 2009. Т. 2, №3. С. 106–113.

DEFORMATION PROCESSES IN SEMI-CRYSTALLINE POLYMERS

I.N. Shardakov, L.A. Golotina

A wide class of semi-crystalline polymers, in which amorphous and crystalline phases coexist in steady state, is studied. Certain thermo-mechanical conditions can induce the transition from the amorphous to crystalline phase in these materials, and the amorphous phase can be expected to show a glass transition. In this paper, we propose a variant of constitutive relations to describe the relationship between the stress-strain state and the processes of crystallization and glass transition. Numerical results obtained for different types of uniform stressed-strained states show that the developed constitutive equations can provide a satisfactory description of thermo-mechanical effects associated with relaxation and phase transitions.

Keywords: semi-crystalline polymers, constitutive relations, relaxation and phase transitions, thermo-mechanical effects.