

ИСКРИВЛЕННЫЕ ФОРМЫ РАВНОВЕСИЯ ЦЕНТРАЛЬНО СЖАТОГО ПОЛИМЕРНОГО СТЕРЖНЯ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОРЕЛАКСАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА*

К.А. Тихомирова, Н.А. Труфанов

Рассмотрена задача о термомеханическом нагружении центрально сжатого стержня, являющаяся обобщением задачи элаستي Эйлера для стеклующегося материала. При решении используется вариант определяющих соотношений, которые описывают термомеханическое поведение аморфных полимеров в широком температурном диапазоне. Для определения материальных констант проведены термомеханические эксперименты для образцов из слабосшитой эпоксидной смолы. Найдены искривленные формы равновесия стержня из эпоксидной смолы в процессе изменения температуры.

Ключевые слова: стеклование, термомеханика, искривленные формы равновесия, эластика Эйлера, полимеры с памятью формы

Введение

Полимерные материалы характеризуются значительной зависимостью механических свойств от температуры, что определяется их высокомолекулярным строением и проявляется, например, в терморелаксационных переходах, из которых наиболее выраженными являются стеклование при охлаждении и обратное явление – размягчение при нагреве (расстекловывание). Механические явления при стекловании, в частности, для эпоксидных смол изучены [1]. В работах [2, 3] предложен подход для моделирования данных эффектов в рамках малых деформаций.

Стеклование аморфных полимеров – одна из причин проявления эффекта памяти формы – способности материала временно сохранять деформированную форму и восстанавливать исходную форму под воздействием внешних параметров, в частности, теплоты. Полимерные материалы с памятью формы способны сохранять значительные восстанавливаемые деформации. Такие материалы широко приме-

няют в медицине [4, 5], микроэлектронике и других отраслях промышленности.

Настоящая работа посвящена моделированию этого эффекта на примере деформированного состояния центрально сжатого стержня за пределами устойчивости. Вопрос поведения сжатых стержней после потери устойчивости в упругой области подробно рассмотрен в [6–8]. В статье предлагается обобщение имеющихся аналитических решений для термомеханического нагружения стержня из стеклующегося материала.

Определяющие соотношения для стеклующегося материала

Стеклование сопровождается изменением механических свойств охлаждающегося материала при переходе через некоторый температурный интервал (интервал стеклования с границами T_{g1} и T_{g2}), что связано с ограничением сегментарной подвижности макромолекул полимера при охлаждении. При температурах выше T_{g2} материал находится в размягченном

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-01-00553а)

состоянии, ниже T_{g1} – в застеклованном состоянии.:

При исследовании используем следующие гипотезы:

1. Характерные времена внешних воздействий намного меньше времен релаксации в стеклообразном состоянии ($T < T_{g1}$) и процесс деформирования происходит намного быстрее, чем успевают развиваться заметные релаксационные явления (рис. 1).

2. Характерные времена внешних воздействий значительно превышают пределы релаксационного спектра высокоэластического полимера ($T > T_{g2}$), т.е. все релаксационные процессы завершаются уже в процессе нагружения.

Использование этих гипотез позволяет считать материал за пределами интервала стеклования ($T_{g1} \leq T \leq T_{g2}$) упругим, но с разными модулями: E_1 – модуль упругости материала в размягченном состоянии, $E_1 + E_2$ – модуль упругости материала в застеклованном состоянии (E_2 – величина, на которую увеличивается модуль упругости материала в результате стеклования, $E_1 \ll E_2$). Будем считать, что поведение полимера в интервале стеклования при уменьшении температуры обусловлено нарастанием величины механической жесткости вследствие постепенного уменьшения сегментарной подвижности и увеличения энергии межмолекулярного взаимодействия.

Для математического описания данного эффекта вводится функция стеклования $N(T)$ (см. рис. 1), представляющая условную степень застеклованности материала со значениями от 0 до 1 [3].

На основании введенных гипотез строятся определяющие соотношения, единообразно описывающие поведение полимерного материала в широком температурном диапазоне, который включает релаксационный переход из размягченного в стеклообразное состояние [2]. Для малых деформаций в одноосном случае их можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma(t) = & E_1 (\varepsilon(t) - \varepsilon_T(t)) + \\ & + E_2 \int_0^t (\varepsilon(t) - \varepsilon^*(\tau)) dN(\tau) - \\ & - E_2 \int_0^t (\varepsilon_T(t) - \varepsilon_T^*(\tau)) dN(\tau), \end{aligned} \quad (1)$$

где σ – напряжение; t – время; ε и ε_T – полная и температурная деформации; ε^* и ε_T^* – полная и

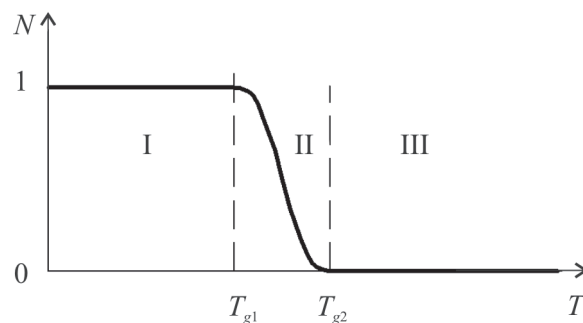


Рис. 1. Зависимость функции стеклования $N(T)$ от температуры:

- I – область застеклованного состояния,
- II – переходная область,
- III – область размягченного состояния

температурная деформации, соответствующие степени стеклования N при охлаждении материала. Их значения запоминаются (или “замораживаются”) на этапе стеклования и не меняют величины при последующем обратном переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При стекловании вследствие охлаждения в момент времени τ , пропорционального за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия, происходит приращение жесткости на величину $E_2 dN(\tau)$. При этом вновь возникшие связи являются недеформированными, что отражается разностным видом подынтегральных выражений в зависимости (1). При использовании физических соотношений (1) отсчет температурно-деформационной истории должен начинаться от температуры T_n выше T_{g2} , при которой полимер находится в равновесном размягченном состоянии.

Определяющие соотношения (1) описывают формирование при охлаждении остаточных напряжений и «замороженных» деформаций [2, 3] и, как следствие, эффект памяти формы. Физически возникновение «замороженных» деформаций связано с тем, что при нагружении в высокоэластическом (размягченном) состоянии в соответствии с гипотезой 2 относительно быстро реализуются релаксационные механизмы, которые приводят к деформациям, соответствующим равновесному (длительному) модулю E_1 . При последующем стекловании вследствие охлаждения и снятия нагрузки происходит восстановление только части деформации, величина которой соответствует модулю упругости $E_1 + E_2$. Оставшаяся относительно

большая часть деформации является «замороженной», так как для ее восстановления в застеклованном состоянии требуется определенное время, существенно превышающее рассматриваемое время нагружения (гипотеза 1).

Численная модель

В численной модели, реализующей определяющие соотношения (1), в качестве функции стеклования $N(T)$ применялось распределение Лапласа [9]:

$$N = \begin{cases} 1 - 0,5 \exp\left(-\frac{T - T_g}{\gamma_L}\right), & T < T_g \\ 0,5 \exp\left(-\frac{T - T_g}{\gamma_L}\right), & T \geq T_g \end{cases} \quad (2)$$

где γ_L – параметр, отвечающий за ширину температурного интервала стеклования; T_g – параметр, отвечающий за его положение на температурной оси.

Температурная деформация, входящая в (1), представлена в виде:

$$\varepsilon_T = \int_0^T \alpha dT, \quad (3)$$

где α – температурный коэффициент линейного расширения, который определяется следующим соотношением:

$$\alpha = \begin{cases} \alpha_1, & T > T_{g\alpha}, \\ \alpha_2, & T \leq T_{g\alpha}. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь $T_{g\alpha}$ – средняя температура интервала стеклования; α_1 и α_2 – температурные коэффициенты линейного расширения материала в размягченном и застеклованном состояниях соответственно.

Таким образом, численная модель, определяемая соотношениями (1) – (4), содержит семь независимых параметров: E_1 , E_2 , α_1 , α_2 , γ_L , T_g и $T_{g\alpha}$.

Экспериментальные исследования

Исследуемый в работе материал – эпоксидная смола специального состава с относительно слабой сшивкой, для которой характерно проявление больших упругих деформаций в размягченном состоянии. Для определения параметров данного материала, входящих в соотношения (1) – (4), проведена серия экспериментов с использованием динамического механического анализатора DMA Q800 V20.24

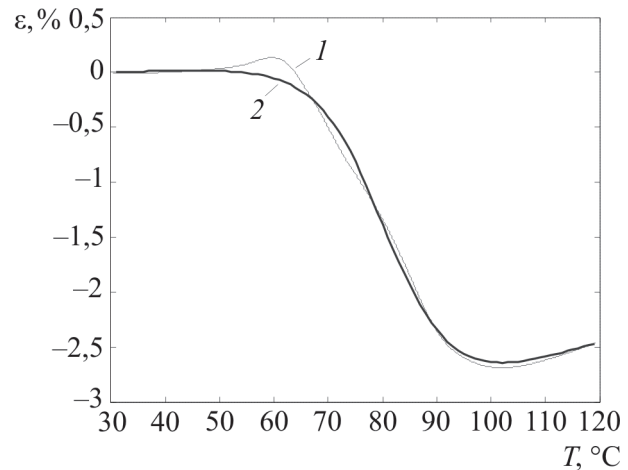


Рис. 2. Аппроксимация экспериментально полученной термомеханической кривой (1) численной моделью (2)

Build 43 на цилиндрических образцах диаметром 5,8 мм и высотой 7,8 мм. Нагрев образцов проводился со скоростью 1,25°C/мин при постоянной сжимающей нагрузке 0,25 Н. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к сдвигу термомеханической кривой по температурной оси вправо. В данной работе не учитывалось влияние скорости нагрева на термомеханическое поведение материала, она считалась постоянной.

Также был проведен эксперимент на сжатие образца при комнатной температуре (малые линейноупругие деформации), из которого установлено значение модуля упругости материала в застеклованном состоянии: $E_1 + E_2 = 0,77$ ГПа.

Определение параметров модели

По полученным экспериментальным данным определяются константы, входящие в численную модель.

Значение параметра $T_{g\alpha}$ соответствует температурной точке перегиба термомеханической кривой в середине интервала стеклования и принято 80°C (см. рис. 2).

Параметры E_1 , α_1 , α_2 , γ_L и T_g определяли решением задачи минимизации функционала квадратичной невязки между экспериментальными и теоретическими значениями. Расчетами установлено, что изменение величин γ_L и T_g не влияет на вид термомеханической кривой за пределами интервала стеклования. Поэтому в этой области параметрами минимизации являлись величины α_1 , α_2 и E_1 с нормирующими

коэффициентами 10^5 , 10^5 и 10^{-4} соответственно. Границы интервала стеклования определены по виду термомеханической кривой: $T_{g1} = 55^\circ\text{C}$, $T_{g2} = 105^\circ\text{C}$. Экспериментально и численно определенные значения деформации приводили путем линейной интерполяции к узлам температурной сетки с шагом 1°C . По полученным значениям для температур вне интервала стеклования вычислялась функция невязки как среднее квадратичное отклонение экспериментальных и теоретических величин:

$$\psi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta \varepsilon_i^2}{n}}, \quad (5)$$

где n – число узлов; $\Delta \varepsilon_i$ – разность экспериментально и теоретически полученных значений деформации в i -м узле.

Для минимизации функции невязки использовался квазиньютоновский метод линейного поиска (стандартный алгоритм в пакете Matlab). Итерационный процесс останавливался, когда величина текущего шага по параметру оптимизации становилась меньше 10^{-6} .

Далее, при найденных значениях α_1, α_2 и E_1 определяли параметры T_g и γL путем минимизации функции невязки (5) внутри интервала стеклования с использованием того же алгоритма. Для параметра T_g вводился нормирующий коэффициент 0,1.

В результате решения задачи оптимизации найдены следующие значения параметров модели: $\alpha_1 = 15,77 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$; $\alpha_2 = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ } 1/^\circ\text{C}$; $E_1 = 296,76 \text{ кПа}$; $T_g = 36,62^\circ\text{C}$; $\gamma L = 6,17^\circ\text{C}$. При данных значениях среднее квадратичное отклонение составляет $7,17 \cdot 10^{-4}$. Результат аппроксимации экспериментальных данных численной моделью с найденными материальными параметрами приведен на рис. 2.

Задача об изгибе центральносжатого стержня при переменной температуре

Рассматривается термомеханическое поведение стержня, шарнирно закрепленного по концам (рис. 3). Стержень сжимается вдоль оси силой P , превосходящей критическую, что приводит к потере устойчивости и изгибу.

Нагружение производится поэтапно по следующей схеме (рис. 4):

1) приложение силы при начальной температуре выше T_{g2} ($N = 0$);

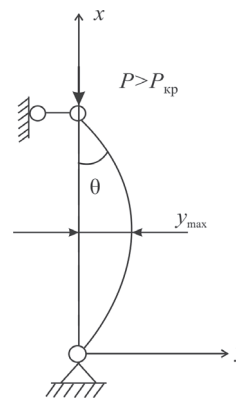


Рис. 3. Расчетная схема сжатого стержня

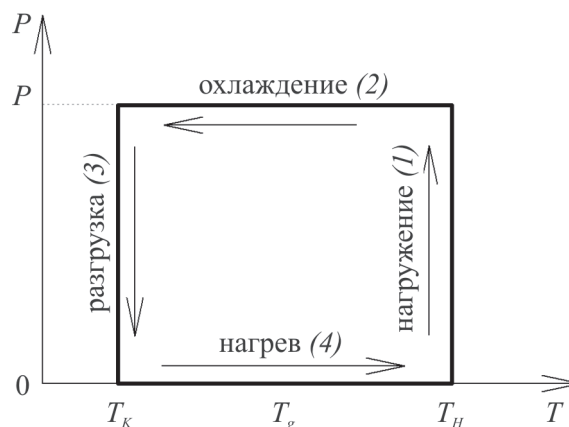


Рис. 4. Режим нагружения

- 2) охлаждение под нагрузкой до температуры ниже T_{g1} ;
- 3) снятие приложенной нагрузки ($N = 1$);
- 4) нагрев ненагруженного стержня до начальной температуры.

Для стержня при изгибе справедливо соотношение [6]

$$\chi = -\frac{M}{EI},$$

где $M = Py$ – изгибающий момент; y – прогиб (см. рис. 3); I – момент инерции сечения стержня; χ – кривизна с началом на конце стержня.

Тогда физические соотношения (1) для случая изгиба стержня можно представить в виде:

$$-\frac{P(t)y(t,s)}{I} = E_1 \chi(t,s) + E_2 \int_0^t (\chi(t,s) - \chi^*(\tau,s)) dN(T(\tau)), \quad (6)$$

где s – криволинейная осевая координата с началом на конце стержня; χ^* – кривизна оси, соответствующая степени стеклования N при охлаждении материала.

Температурная деформация в задаче не учитывается.

Математическая формулировка задачи включает следующие соотношения:

- физические соотношения (6);
- геометрические соотношения

$$\chi = \frac{\partial \Theta}{\partial s}, \quad (7)$$

где Θ – угол наклона касательной к оси стержня (см. рис. 3);

- граничные условия (с учетом симметрии):
– равенство нулю кривизны на концах

стержня: $\left. \frac{\partial \Theta}{\partial s} \right|_{s=0} = 0;$

- условие симметрии $\Theta|_{s=l/2} = 0.$

Первоначально стержень находится в размягченном состоянии и является ненагруженным и недеформированным: $P = 0$, $\chi = 0$, $N = 0$. На этапе нагружения (1) прикладывается только сила P , а температура не изменяется (см. рис. 4). Учитывая, что $\frac{\partial y}{\partial s} = \sin \Theta$ и температура в процессе нагружения постоянна, математическую постановку задачи на данном этапе можно представить в виде дифференциального уравнения второго порядка относительно $\Theta(s)$ с граничными условиями:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial s^2} = -\frac{P}{E_1 I} \sin \Theta \\ \left. \frac{\partial \Theta}{\partial s} \right|_{s=0} = 0 \\ \Theta|_{s=l/2} = 0. \end{cases} \quad (8)$$

В работе [6] приводится аналитическое решение задачи (8). Вводится замена переменных:

$$\sin \frac{\Theta}{2} = m \sin \varphi, \quad (9)$$

где $m = \sin \frac{\Theta_0}{2}$, $\Theta_0 = \Theta|_{s=0}$, φ изменяется от 0 ($s = l/2$) до $\pi/2$ ($s = 0$). В результате задача (8) приводится к виду:

$$s = \sqrt{\frac{E_1 I}{P}} (F - F(\varphi)), \quad (10)$$

где $F = \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - m^2 \sin^2 \varphi}}$; $F(\varphi) = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - m^2 \sin^2 \varphi}}$ – эллиптические интегралы первого рода.

Подставляя в уравнение (10) граничное условие $\varphi|_{s=l/2} = 0$ ($\varphi = 0$), получаем уравнение

$$F = \sqrt{\frac{P}{E_1 I}} \frac{l}{2},$$

из решения которого определяется величина m для каждого конкретного значения силы P . Далее от зависимостей $\Theta(\varphi)$ (9) и $s(\varphi)$ (10) нетрудно перейти к зависимости $\Theta(s)$ и из геометрических соотношений (7) определить кривизну $\chi_1(s)$ для первого этапа нагружения.

На этапе охлаждения (2) нагрузка остается неизменной. В соответствии с принятыми гипотезами наращивание упругих связей в материале в процессе стеклования происходит так, что каждая дополнительная связь в момент своего возникновения недеформирована и, соответственно, не влияет на напряженное состояние конструкции [3]. Поэтому в процессе охлаждения при постоянной нагрузке кривизна стержня не изменяется: $\chi_2(s) = \chi_1(s)$.

Учитывая равенство нулю нагрузки P на этапах разгрузки (3) и нагрева (4) и постоянство кривизны χ^* , «замороженной» в процессе охлаждения, соотношения (6) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} 0 = & (E_1 + E_2 N(t)) \chi(t, s) - \\ & - \chi_2(t, s) E_2 \int_0^t dN(T(\tau)). \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, на этапе (3) после снятия нагрузки при $N = 1$ кривизна будет равна

$$\chi_3(t, s) = \frac{E_2}{E_1 + E_2} \chi_2(t, s).$$

Величина $\frac{E_2}{E_1 + E_2} < 1$, что соответствует уменьшению кривизны стержня после разгрузки.

На этапе нагрева (4) ненагруженного стержня его кривизна определяется соотношением

$$\chi_4(t, s) = \frac{E_2 N(T(t))}{E_1 + E_2 N(T(t))} \chi_2(t, s),$$

что следует из (11). Конечной температуре стержня соответствует $N = 0$, и, следовательно, $\chi = 0$, т.е. стержень полностью распрямится.

Результаты расчета

Рассмотрим решение задачи для стержня из эпоксидной смолы с круглым сечением диаметром 5 мм и длиной 50 мм. Материал стержня имеет характеристики, найденные ранее. Из термомеханических испытаний на сжатие при различных нагрузках установлено, что максимальное сжимающее напряжение для материала в размягченном состоянии, при котором деформации являются полностью упругими, составляет 58 кПа. При изгибе стержня рассматриваемой формы таким напряжениям со-

ответствует нагрузка 0,0435 Н, что в 1,21 раз больше критической силы Эйлера [6]. Такая нагрузка и была использована в расчете в качестве сжимающей силы P . Результаты расчета представлены на рис. 5 и 6.

Как следует из графиков, максимальный прогиб наблюдается на первом этапе нагружения – приложении силы при температуре выше T_{g2} , что объясняется малым модулем упругости материала при данной температуре. Излом кривой, соответствующей этому этапу (рис. 6), обусловлен тем, что при величине нагрузки ниже критической стержень остается прямолинейным. При дальнейшем увеличении нагрузки стержень теряет устойчивость и прогиб нелинейно возрастает.

На втором этапе – охлаждение под нагрузкой – деформация не изменяется. Здесь в соот-

ветствии с принятыми гипотезами происходит наращивание межмолекулярных связей в материале, которые в момент своего возникновения недеформированы. Поэтому увеличение жесткости не приводит к появлению дополнительных напряжений и деформаций.

На третьем этапе при снятии нагрузки прогиб уменьшается на небольшую величину (порядка 0,8%) по сравнению с наблюдаемым на первом этапе. Это связано с тем, что модуль упругости при данной температуре намного больше, чем при начальной. При последующем нагреве (четвертый этап) стержень постепенно распрямляется и принимает исходную форму, так как для макромолекул возвращается возможность реализации сегментарной подвижности и происходит высвобождение деформаций, «замороженных» на этапе 2.

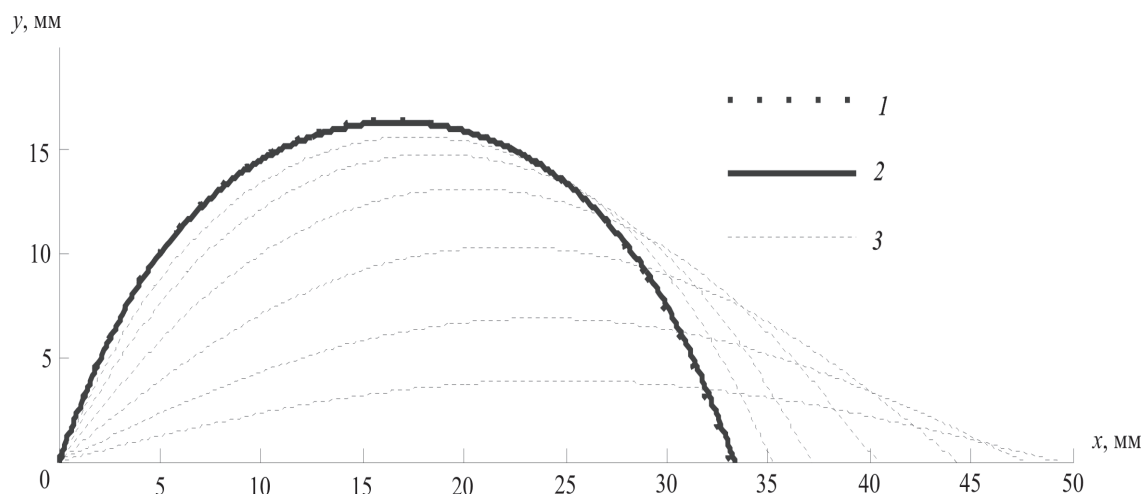


Рис. 5. Вид оси изогнутого стержня на различных этапах нагружения: 1 – этапы 1, 2; 2 – этап 3; 3 – этап 4

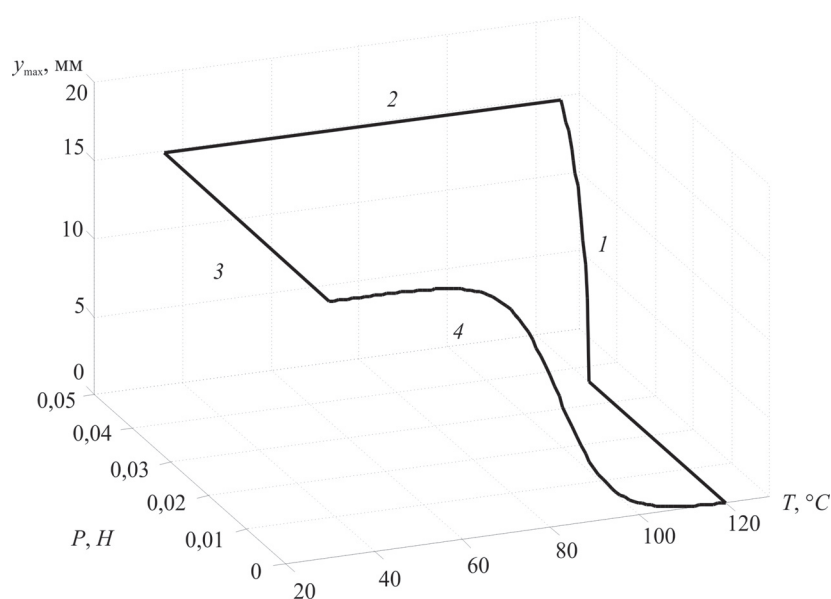


Рис. 6. Зависимость стрелы прогиба от температуры и силы на различных этапах нагружения

Заключение

Исследования проводилось с целью изучения термомеханическое поведение центрально сжатого стержня из эпоксидной смолы за пределами устойчивости. Смоделирован термомеханический цикл памяти формы, включающий этапы создания и сохранения деформированного состояния стержня с последующим восстановлением его первоначальной формы. Параметры материала, входящие в используемые определяющие соотношения, найдены из термомеханических экспериментов. В результате получены криволинейные формы равновесия стержня при изменяющейся температуре, демонстрирующие эффект памяти формы.

Список литературы

1. Шардаков И.Н., Труфанов Н.А., Бегиев В.П., Шадрин О.А., Сметанников О.Ю. Описание наследственных эффектов при стекловании и размягчении эпоксидных связующих // Пластические массы. 1991. № 9. С. 55–58.
2. Matveenko V.P., Smetannikov O.Yu., Trufanov N.A., Shardakov I.N. Models of thermomechanical behavior of polymeric materials undergoing glass transition // Acta Mech. 2012. Vol. 223. N. 6. P. 1261–1284.
3. Матвеев В.П., Сметанников О.Ю., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н. Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода. – М.: Физматлит, 2009. – 176 с.
4. Sharifi S., van Kooten T.G., Kranenburg H.-J.C. et al. An annulus fibrosus closure device based on a biodegradable shape-memory polymer network // Biomaterials. 2013. Vol. 34. N. 33. P. 8105–8113.
5. Yakacki C.M., Shandas R., Lanning C. et al. Unconstrained recovery characterization of shape-memory polymer networks for cardiovascular applications // Biomaterials. 2007. Vol. 28. N. 14. P. 2255–2263.
6. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. – М.: Наука, 1988. – 712 с.
7. Вольмир А.С. Устойчивость деформируемых систем. – М.: Наука, 1967. – 984 с.
8. Крылов А.Н. О формах равновесия сжатых стоек при продольном изгибе // Известия Академии наук СССР. VII серия. Отделение математических и естественных наук. 1931. № 7. С. 963–1012.
9. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. – М.: Наука, 1986. – 544 с.

Материал поступил в редакцию 20.01.2014

ТИХОМИРОВА
Ксения Алексеевна
E-mail: kse-tikh@yandex.ru

Магистрант кафедры «Вычислительная математика и механика», Пермский национальный исследовательский политехнический университет.

ТРУФАНОВ
Николай
Александрович
E-mail: nat@pstu.ru

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Вычислительная математика и механика», Пермский национальный исследовательский политехнический университет.