

УДК 539.5

## ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ НА ДЕФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

© 2020 г. Б. Д. Аннин<sup>a,\*</sup>, Е. В. Карпов<sup>a,\*\*</sup>, А. Ю. Ларичкин<sup>a,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия*

*\*e-mail: abd@hydro.nsc.ru*

*\*\*e-mail: evkarpov@mail.ru*

*\*\*\*e-mail: larichking@gmail.com*

Поступила в редакцию 21.08.2020 г.

После доработки 30.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Изучено влияние ориентации армирующих волокон на деформирование и повреждение композита с памятью формы при изгибе и кручении, а также восстановление начальной формы образца при активации эффекта памяти формы (ЭПФ). Композит представляет собой трехслойную углеткань, пропитанную полимером с памятью формы, активирующим фактором которой является температура. Выявлено влияние ориентации волокон на образование систем необратимых дефектов структуры в процессе фиксации формы. От распределения этих дефектов зависит степень восстановления формы при активации ЭПФ и воспроизводимость исходной формы при повторении циклов “фиксация формы–восстановление”.

*Ключевые слова:* композит с памятью формы, повреждение структуры, анизотропия, ориентация волокон, углепластик

**DOI:** 10.31857/S0572329920060033

**Введение.** В 80-х годах обнаружено, что свойством памяти формы обладают некоторые полимеры. Природа этого явления связана с высокоэластичными деформациями, т.е. запаздывающими механически обратимыми деформациями. В полимерах с ЭПФ высокоэластичные деформации замораживаются, запасая упругую энергию, которая может быть высвобождена при достижении определённой температуры.

Материалы с памятью формы могут применяться во многих областях техники. Например, предлагается их использование в космической отрасли для производства саморазворачивающихся конструкций, которые могут быть доставлены на орбиту в компактном виде и там принять требуемую форму. Актуальна задача увеличения точности и понижения уровня шума при передаче сигнала, что связано со стабильностью формы передающих и принимающих параболических антенн спутниковых систем. Возможным решением является добавление к конструкции антенны окружного ребра жесткости (шпангоута) [1]. Материал такого ребра жесткости должен обладать памятью формы.

Основной подход к построению определяющих соотношений для описания деформирования полимерных материалов с ЭПФ постулирует существование потенциала энергии малого объема континуума, производная по пространственным или кинематическим переменным дает усилия и напряжения в точке тела. В условиях малых деформаций определяющим соотношением является закон Гука, при конечных дефор-

мациях определяющие соотношения строятся через связанные по мощности тензоры напряжений и деформаций [2]. В работе [3] приводится модель для описания изотропных материалов с ЭПФ при конечных деформациях, удовлетворяющая термодинамическому соотношению Клаузиуса–Дюгема. В работе [4] дан подход к моделированию вязкоупругих изотропных резиноподобных материалов при конечных деформациях. В работе [5] предложен подход для описания конечных необратимых деформаций круглых образцов из ПММА при кручении круглых стержней. Стоит отметить, что ПММА обладает свойством памяти формы, поскольку после нагревания до 100–120°C отформованное изделие возвращается к форме заготовки. Аналогичные свойства можно наблюдать у поливинилхлорида.

Иной подход к описанию больших деформаций предлагают авторы [6] – использование логарифмических деформаций на основе факторизации Грамма–Шмидта тензора градиента деформации. В [7] проанализированы и выведены определяющие соотношения, основанные на верхнетреугольном QR-разложении градиента деформации для изотропного материала в двумерном случае. Подход позволяет упростить обработку данных испытаний материала и снизить ошибки вычислений. В работе [8] та же группа авторов предлагает способ восстановления вида определяющего соотношения по данным экспериментов. В силу необходимости наличия некоторой фиксированной начальной системы координат, новая мера деформации может быть особенно полезной в задачах с анизотропными материалами, ввиду того, что как минимум частично эта система координат будет задана, исходя из материальных симметрий [9].

Особенности поведения материалов с памятью формы можно описать при помощи реологических моделей, которые учитывают замороженные деформации, а также реакцию материала на увеличение или уменьшение температуры. Построение моделей для описания подобных процессов основано на использовании комбинации последовательных и параллельных соединений тел Гука, Ньютона, Сен-Венана или таких специфических тел, как тело качения.

В работе [10] приводятся результаты испытаний на растяжение смолы с памятью формы и оценки степени ее восстановления. Авторами построена модель, представляющая собой расширение реологической модели Кельвина–Фойгта, в которое добавлено последовательное соединение тел Гука и Сен-Венана. Подбор параметров указанных тел позволил авторам с высокой точностью аппроксимировать экспериментальные диаграммы нагрузки и разгрузки образца для различных температур при квазистатическом нагружении. Большой обзор посвященный поведению различных классов полимеров с памятью формы приведен в работе [11].

В работе [12] приведен оригинальный подход к описанию ЭПФ в полимерах. Авторами представлена модель добавочных жесткостей, возникающих в полимерном материале при понижении температуры. Разработан подход к описанию ЭПФ для однонаправленных волокнистых композитов на основе гомогенизации ортотропных свойств материала.

Деформирование углепластиковых композитов с памятью формы имеет особенности, связанные с поведением волокон при изгибе конструкций. В работе [13] рассмотрено деформирование эластичного композита с памятью формы, армированного в одном направлении непрерывными волокнами при температурах выше температуры стеклования связующего. Авторы получают высокую деформацию при изгибе, но отмечают, что происходит локальная потеря устойчивости образца из-за перегиба сжатых волокон. Поскольку рассматривается анизотропный материал, то общую энергию авторы предлагают принять суммой энергий деформации: растяжения материала в зоне растяжения; двух энергий сдвига в зоне сжатия для ортогональных плоскостей и энергии изгиба теряющих устойчивость волокон. Из формулы для энергии авторы получают нелинейную зависимость между изгибающим моментом и кривизной балки.

Показано удовлетворительное соответствие аналитических результатов с экспериментальными данными.

Отметим, что в перечисленных источниках, в основном, материал моделируется как однородный изотропный или ортотропный с памятью формы. Ортотропия вводится в модель при помощи методов гомогенизации свойств неоднородных материалов. Остается невыясненным вопрос влияния на поведение композита с памятью формы дефектов различного вида, возникающих при больших деформациях неоднородных материалов (например деламинация и выпучивание слоев в тканых композитах). Данная работа посвящена экспериментальному исследованию данного вопроса.

**1. Материал и методы исследования.** Исследуемый материал представляет собой три слоя ткани полотняного плетения из углеродных волокон СТ 12073, пропитанных реактопластом Diaplex MP5510 (Япония), который обладает эффектом памяти формы. Активация эффекта памяти формы происходит при достижении определенной температуры. Ткань имеет толщину 0.2 мм, поверхностную плотность 200 г/м<sup>2</sup>, состоит из волокон с диаметром 7 мкм, плотностью 1.76 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности 3530 МПа, модулем упругости – 230 ГПа. Реактопласт Diaplex MP5510 при температуре  $T = 55^{\circ}\text{C}$  имеет плотность 1.21 г/см<sup>3</sup>, модуль упругости на изгиб 1.8 МПа, предел прочности на растяжение 55 МПа, на изгиб 70 МПа. Температура активации для Diaplex MP5510 равна 70°C. Массовое соотношение матрицы и углеткани 40 : 60. Образцы были изготовлены в ресурсном центре “Космические аппараты и системы”, их размеры 10 × 100 × 0.8 мм, размер ячейки плетения ткани 2 × 2 мм. Использовались образцы с ориентацией волокон [0, 0, 0] и [0, –45, 45], как два крайних возможных состояния, между которыми находятся все остальные.

Цикл работы термоактивируемого материала с памятью формы состоит из стадии фиксации промежуточной формы (нагрев до температуры активации, придание целевой формы, охлаждение при фиксированной деформации) и стадии восстановления формы (нагрев до температуры активации и выдержка до восстановления исходной формы). Этот цикл выполняется либо ради механической работы, совершаемой материалом при восстановлении, либо ради получения рабочей конфигурации изделия из компактной промежуточной конфигурации.

В отличие от сплавов или полимеров с ЭПФ, в композите способностью к восстановлению формы при воздействии активирующего внешнего фактора обладает только связующее. Большую часть объема заполняет углеткань с двумя ортогональными семействами волокон, которая при разных направлениях приложения нагрузки оказывает существенно различное сопротивление, может терять устойчивость и расслаиваться, а также за счет упругой реакции сгибаемых волокон препятствовать сохранению зафиксированной промежуточной формы или способствовать восстановлению начальной формы при активации ЭПФ.

Промежуточная форма задавалась двумя способами:

- сближение концов композитной полосы, зафиксированных в шарнирных захватах (продольный изгиб),
- вращение одного конца композитной полосы вокруг продольной оси (скручивание).

Испытания проводились на универсальной испытательной машине Zwick Roell Z100 с использованием климатической камеры. Температура образцов измерялась при помощи пирометра СЕМ ВЕ-8833 с хромель-копелевой термопарой.

**2. Результаты испытаний.** На рис. 1, а приведена фотография образца с ориентацией волокон [0, 0, 0] в шарнирных захватах в положении фиксации формы во время охлаждения. На рис. 1, а – конфигурации образца с ориентацией волокон [0, 0, 0] в состоянии фиксации формы после разгрузки и в состоянии восстановления формы. Типы линий 1, ..., 7 соответствуют последовательным циклам фиксации–восстановления.

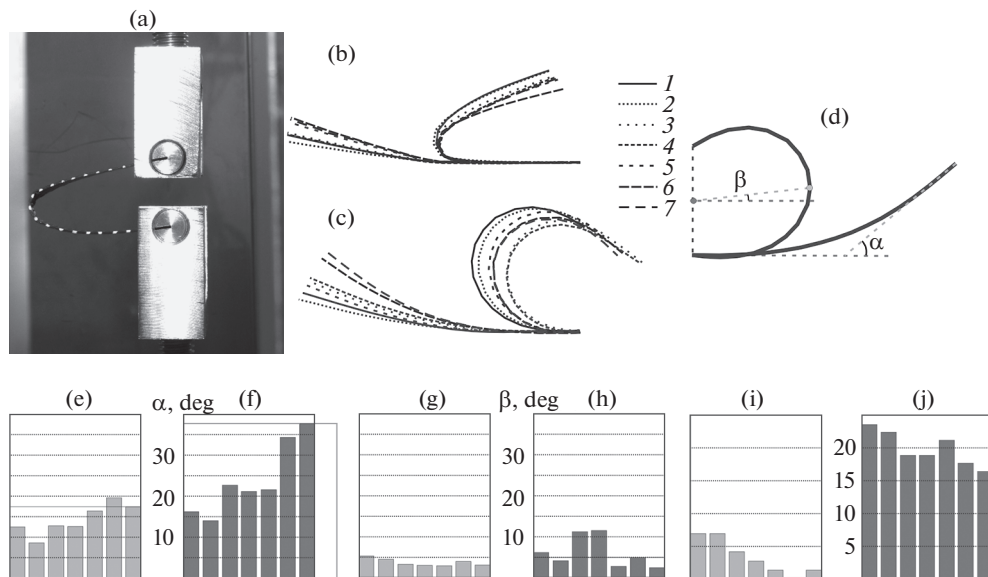


Рис. 1

На рис. 1, с приведены аналогичные конфигурации образца с ориентацией волокон  $[0, 45, -45]$ . Полнота восстановления первоначальной формы образца под действием температуры характеризуется углом  $\alpha$  – острым углом между касательными, проведенными к кривой образца в его концах. В исходном состоянии  $\alpha = 0$  (рис. 1, d). На рис. 1, e и f приведена гистограмма значений этого параметра при последовательных циклах фиксации–восстановления для образцов с ориентацией волокон  $[0, 0, 0]$  и  $[0, 45, -45]$  соответственно. Асимметрия конфигурации образца в состоянии фиксации характеризуется углом  $\beta$  (рис. 1, d) отклонения от горизонтали линии, соединяющей середину образца с серединой вертикального отрезка, соединяющего его концы. Для симметричной конфигурации  $\beta = 0$ . Этот параметр позволяет оценить повторяемость формы в состоянии фиксации, производимой в одинаковых условиях. На рис. 1, g и h приведена гистограмма значений этого параметра при последовательных циклах фиксации–восстановления для образцов с ориентацией волокон  $[0, 0, 0]$  и  $[0, 45, -45]$  соответственно. Третий параметр  $\gamma$ , чье изменение аналогично показано на рис. 1, i и j – относительное отклонение фиксированной формы после снятия нагрузки от формы, задаваемой под нагрузкой во время процедуры фиксации. Он определяется по расстоянию между концами образца таким образом, что равен 0 при отсутствии упругого распруживания после снятия нагрузки и равен 100% при полном восстановлении исходной формы.

Сравнение показывает, что при ориентации волокон  $[0, 0, 0]$  после первого цикла фиксации–восстановление параметр  $\alpha$  отклонения от исходной формы при восстановлении на 20% меньше, чем при ориентации  $[0, 45, -45]$  и увеличивается вдвое быстрее при повторении циклов фиксации–восстановление. Параметр асимметрии формы при фиксации  $\beta$  при ориентации волокон  $[0, 0, 0]$  за 7 циклов фиксации–восстановление имеет среднее значение  $3.7^\circ$ , среднее отклонение  $0.7^\circ$ . Параметр асимметрии формы при фиксации  $\beta$  при ориентации волокон  $[0, 0, 0]$  за 7 циклов фиксации–восстановление имеет среднее значение  $3.7^\circ$ , среднее отклонение  $0.7^\circ$ . При ориентации волокон  $[0, 45, -45]$  среднее значение  $\beta$  составляет  $6.1^\circ$ , среднее отклонение

2,9°, что превышает значения для ориентации [0, 0, 0] в 4.1 соответственно. Наконец, параметр  $\gamma$ , отражающий отклонение промежуточной формы от целевой после снятия нагрузки, для ориентации [0, 0, 0] в 3.4 раза меньше, чем для ориентации [0, 45, -45], и при повторении циклов фиксация–восстановление он уменьшается, к пятому циклу снижаясь до 1.4% при том, что угол отклонения от исходной формы при восстановлении увеличивается незначительно (с 12 до 17°). Для ориентации [0, 45, -45] значение  $\gamma$  тоже уменьшается с повторением циклов фиксация–восстановление, но когда  $\gamma$  уменьшается до 16%, отклонение от исходной формы при восстановлении увеличивается с 16 до 38°.

На рис. 2, с, d приведено сравнение конфигураций образцов с ориентацией волокон [0, 0, 0] (рис. 2, с) и [0, 45, -45] (рис. 2, d) в состоянии фиксации промежуточной формы. Вписанные окружности позволяют определить участки образцов с максимальной кривизной (концы этих участков указаны двумя радиусами кривизны). Максимальная кривизна для ориентации [0, 0, 0] в три раза превышает максимальную кривизну для ориентации [0, 45, -45], а длина участка с максимальной кривизной для ориентации [0, 0, 0] в пять раз меньше, чем для ориентации [0, 45, -45]. При этом один для ориентации [0, 0, 0] на одном из концов этого участка образуется залом, прилегающая к которому часть образца остается практически не деформированной.

Испытания на скручивание проводились на рабочей длине образца 80 мм. После фиксации формы и разгрузки происходило мгновенное уменьшение угла закрутки за счет упругого распружинивания, за которым следовало постепенное уменьшение угла закрутки за счет ползучести связующего под действием упругих сил деформированных волокон (до выхода угла закрутки на некоторое постоянное значение проходит около двух суток).

Для ориентации волокон [0, 0, 0] при угле закрутки  $\varphi = \pi$  мгновенное уменьшение  $\varphi$  составляет 15%, итоговое уменьшение  $\varphi$  в результате ползучести – 25%, восстановление после активации ЭПФ – 68–77% от исходной формы (100% соответствует уменьшению угла закрутки от  $\varphi = \pi$  до 0). Также наблюдался другой вариант, когда итоговое уменьшение  $\varphi$  после ползучести составляло 37%, а восстановление формы после активации ЭПФ – 84%. При угле закрутки  $\varphi = 2\pi/3$  мгновенное уменьшение  $\varphi$  составило 35%, уменьшение  $\varphi$  в результате ползучести – 49%, восстановление – 100%.

Для ориентации волокон [0, 45, -45] при угле закрутки  $\varphi = \pi$  мгновенное уменьшение  $\varphi$  составило 9%, итоговое уменьшение  $\varphi$  в результате ползучести – 14%, восстановление после активации ЭПФ – 95%. При угле закрутки  $\varphi = 3\pi/2$  мгновенное уменьшение  $\varphi$  составляет 7%, итоговое уменьшение  $\varphi$  от ползучести – 8%, восстановление после активации ЭПФ – 94%.

**3. Обсуждение.** Как видно из результатов испытаний, при продольном изгибе как фиксация промежуточной формы, так и восстановление исходной формы, значительно лучше происходят при ориентации волокон [0, 0, 0], чем при ориентации [0, 45, -45], тогда как при скручивании наблюдается обратный результат. Чем это обусловлено?

По всей видимости, основной причиной такого различия являются системы дефектов структуры, образующиеся в композите в процессе фиксации промежуточной формы.

При продольном изгибе при ориентации волокон [0, 0, 0] деформируются только волокна продольного направления, поперечные остаются прямыми (рис. 2, е). Большая часть образца слабо деформируется, а небольшой участок вблизи середины образца приобретает значительную кривизну (рис. 2, с) и на нем образуется либо равномерная шахматная (рис. 2, n), либо z-образная (рис. 2, m) система дефектов, которые представляют собой выпуклости тканевых слоев, локализованные в пределах одной ячейки плетения (рис. 2, h). По одному из краев зоны большой кривизны (рис. 2, с, точка А) проходит цепочка более развитых дефектов, внутри которые происходит сильное расслоение, смятие продольных волокон и локальные сдвиги слоев относи-

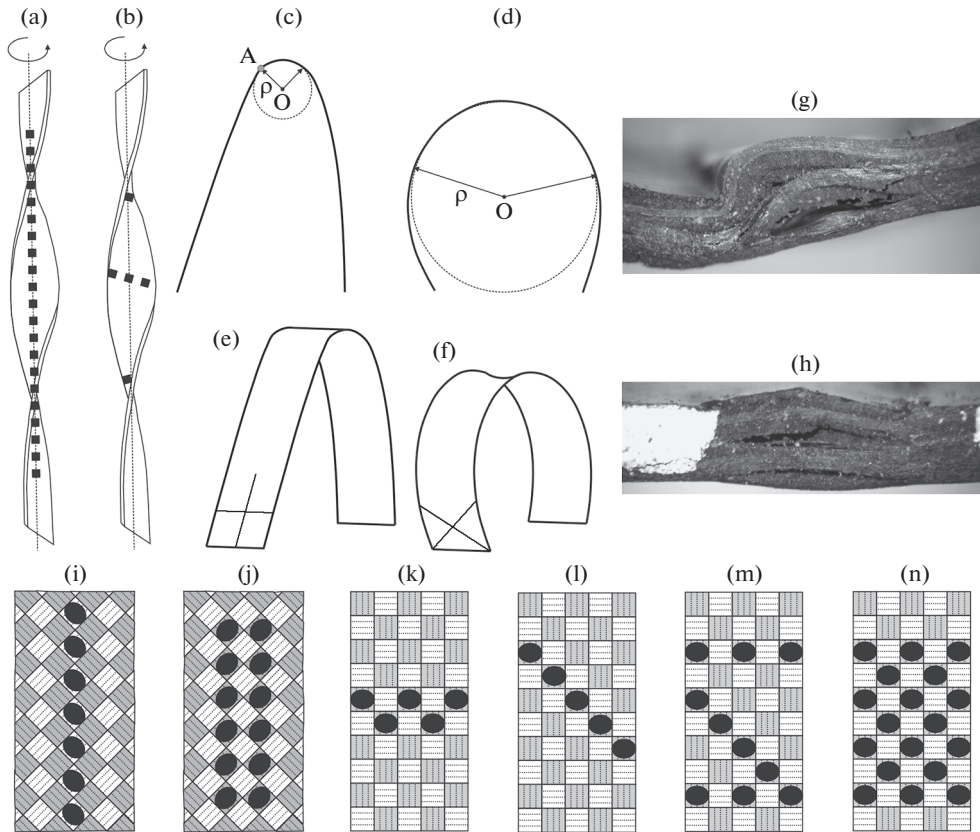


Рис. 2

тельно друг друга (рис. 2, g). Образование дефектной зоны оказывает неожиданно положительное влияние на функционирование материала в режиме фиксации–восстановление. Ее наличие обеспечивает хорошую повторяемость фиксации промежуточной формы, уменьшает распухивание в процессе фиксации, при этом слабо влияя на восстановление исходной формы при активации ЭПФ.

Для ориентации волокон  $[0, 45, -45]$  деформирование образца значительно более равномерно, участок максимальной кривизны занимает больше трети всей поверхности образца, волокна обоих семейств мало деформируются, а поверхность принимает форму, близкую к гиперболическому параболоиду (рис. 2, e). Дефектов при этом не образуется, так что не возникает локализации необратимых деформаций, которые способствовали бы повторяемости промежуточной формы при повторении циклов фиксации–восстановления. Из-за разброса образующихся асимметричных форм при повторении фиксации происходит перемещение наиболее деформированной области по образцу. В результате в свойственный полимерам с памятью формы процесс деградации ЭПФ при повторении циклов фиксации–восстановления оказывается вовлечена большая часть образца и в результате суммирования локальных зон неполного восстановления формы наблюдается ускорение процесса деградации ЭПФ по сравнению с образцами с ориентацией  $[0, 45, -45]$ .

При скручивании дефекты вида, показанного на рис. 2, h, образуются на образцах с обоими типами ориентации, но системы этих дефектов различны. Для ориентации волокон  $[0, 45, -45]$  дефекты выстраиваются в цепочку, проходящую по оси кручения (рис. 2, a i при угле закрутки  $\varphi = \pi$ ) либо две цепочки, симметричные относительно нее (рис. 2, j при  $\varphi = 3\pi/2$ ). При этом, как видно, увеличение угла закрутки уменьшает распушинивание образцов после разгрузки при фиксации формы и незначительно уменьшает восстановление исходной формы при активации ЭПФ. Для ориентации волокон  $[0,0,0]$  образуются цепочки, дефектов, либо выстроенные вдоль поперечного волокна (рис. 2, k), либо под углом  $45^\circ$  к волокнам (рис. 2, l). В первом случае оказывается меньше степень распушинивания после фиксации промежуточной формы, во втором оказывается больше степень восстановления исходной формы при активации ЭПФ. Но в обоих случаях, как фиксация промежуточной формы, так и восстановление исходной формы оказываются менее эффективны, чем при ориентации  $[0, 45, -45]$ . Восстановление исходной формы происходит, только если при скручивании не образуются дефекты. При угле закрутки  $\varphi = 2\pi/3$  это условие выполняется, но степень потери фиксируемой промежуточной формы в результате ползучести достигает 49%.

**Заключение.** Проведенные экспериментальные исследования показали, что моделирование полимерного композита с памятью формы как однородного анизотропного материала без учета повреждений, обусловленных структурными особенностями недостаточно для адекватного описания функционирования материалов такого класса при больших деформациях. Между тем, именно способность функционировать при больших деформациях является одним из преимуществ полимеров с памятью формы по сравнению со сплавами. Для правильной оценки промежуточных и восстановленных форм необходимо либо использовать явное структурное моделирование, либо вносить в гомогенизированные модели элементов конструкций дефектные структуры, конфигурации которых при конкретных типах ориентации волокон и способов нагружения можно определить либо экспериментально, либо с помощью структурного моделирования.

**Благодарности.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-01-00511.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвичев Е.В., Ларичкин А.Ю. Исследования функциональных и механических свойств полимерного композитного материала с памятью формы для рефлектора космической антенны. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86 (1). С. 51–56.
2. Аннин Б.Д., Коробейников С.Н. Обобщенные сопряженные тензоры напряжений и деформаций. Сибирский журнал индустриальной математики. 2004. Т. 7. № 3. С. 21–43.
3. Роговой А.А., Столбова О.С. Моделирование термомеханических процессов в полимерах с памятью формы при конечных деформациях. ПМТФ. 2015. Т. 56. № 6. С. 143–157.
4. Адамов А.А. Исследование и моделирование нестационарного термомеханического поведения вязкоупругих резиноподобных материалов и элементов конструкций при конечных деформациях. Дисс. д-ра физ.-мат. наук. Пермь, 2004. 303 с.
5. Севастьянов Г.М., Буренин А.А. Адиабатический нагрев материала при упругопластическом кручении с конечными деформациями // ПМТФ. 2019. Т.60. № 6. С. 149–161.
6. Freed A.D., Srinivasa A.R. Logarithmic strain and its material derivative for a QR decomposition of the deformation gradient // Acta Mech. 2015. V. 226. P. 2645–2670.
7. Саламатова В.Ю., Василевский Ю.В., Вонг Л. Конечно-элементные модели для гиперупругих материалов с использованием новой меры деформации // Дифференциальные уравнения. 2018. Т. 54. № 7. С. 988–995.
8. Саламатова В.Ю., Василевский Ю.В. Об эллиптичности гиперупругих моделей, восстанавливаемых по экспериментальным данным // Совр. матем. Фундам. напр. 2017. Т. 63. № 3. С. 504–515.
9. Багров К.В., Аннин Б.Д. Численное моделирование гиперупругой среды с использованием новой меры больших деформаций // Сборник трудов XII Всероссийского съезда по фунда-

- ментальным проблемам теоретической и прикладной механики г. Уфа, 19–24 августа 2019. 2019. Т. 3. С. 1154–1155.
10. *Abrahamson E.R., Lake M.S., Munshi N.A., Gall K.* Shape Memory Mechanics of an Elastic Memory Composite Resin // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2003. V. 14 (10). P. 623–632.
  11. *Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В.* Эффект памяти формы в полимерах // *Успехи химии*, 2005, Т. 74. № 3. С. 285–306.
  12. *Матвеев В.П., Сметанников О.Ю., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н.* Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода. Физматлит, 2009. 340 с. URL: [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_26208](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_26208) (дата обращения: 01.06.2020)
  13. *Zhiyuan X. Rui W., Song R., Kang Z., Zhang H., Liu Q.* Nonlinear bending behavior of EMC laminates at elevated temperatures // 2016 International Conference on Innovative Material Science and Technology (IMST 2016). P. 425–435.