

Научная статья

УДК 539.3

doi: 10.17223/19988621/97/12

Модель термомеханического поведения фотополимеров с памятью формы в условиях терморелаксационного перехода

Олег Юрьевич Сметанников¹, Глеб Валентинович Ильиных²,
Юлия Борисовна Фасхутдинова³

^{1, 2, 3} Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Пермь, Россия

¹ sou2009@mail.ru

² gleb@ilinyh.ru

³ fub26@mail.ru

Аннотация. Осуществлена экспериментальная идентификация новых феноменологических определяющих соотношений для сшитых полимеров на примере фотополимерных материалов, эксплуатация которых сопровождается терморелаксационными переходами. Представлена физическая модель, включающая гипоупругий элемент, описывающий формирование новых межмолекулярных связей в процессе стеклования, и вязкую составляющую, отвечающую за релаксационные процессы при постоянной температуре. Проведены идентификационные DMA-эксперименты по определению констант модели. Проведен проверочный эксперимент ступенчатого нагружения одноосных образцов при нагреве. В численном эксперименте проиллюстрирован эффект памяти формы.

Ключевые слова: фотополимеры, определяющие соотношения, вязкоупругость, терморелаксационный переход, DMA, ТМА, быстрое прототипирование, эффект памяти формы

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM- 2023-0006).

Для цитирования: Сметанников О.Ю., Ильиных Г.В., Фасхутдинова Ю.Б. Модель термомеханического поведения фотополимеров с памятью формы в условиях терморелаксационного перехода // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2025. № 97. С. 168–183. doi: 10.17223/19988621/97/12

Original article

A model of the thermomechanical behavior of shape-memory photopolymers under thermorelaxation transition conditions

Oleg Yu. Smetannikov¹, Gleb V. Il'inykh², Yuliya B. Fashkutdinova³

^{1, 2, 3} Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Россия

¹ sou2009@mail.ru

² gleb@ilinyh.ru

³ fub26@mail.ru

Abstract. This paper presents a series of experiments aimed at deriving the phenomenological constitutive relations for cross-linked polymers. The use of photopolymer materials is accompanied by thermal relaxation transitions, i.e., the glass transition. A model comprising a hypoelastic element and a viscous element is adopted for this class of materials. The hypoelastic element describes the formation of new intermolecular bonds during the glass transition, while the viscous element describes the relaxing processes at a constant temperature.

A complete experimental program for identifying the viscoelastic constants is developed and carried out using dynamic mechanical analysis (DMA). The obtained complex modulus is verified and refined based on thermomechanical analysis (TMA).

Additionally, a validation experiment is performed on a uniaxial specimen subjected to stepwise loading under heating. The results demonstrated a strong quantitative and qualitative agreement between the calculated and experimental data. A numerical simulation based on the proposed model illustrates the shape-memory effect (SME).

Keywords: photopolymers, constitutive relations, viscoelasticity, thermorelaxation transition, DMA, TMA, rapid prototyping, shape memory effect

Acknowledgments: This work was partially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSNM- 2023-0006).

For citation: Smetannikov, O.Yu., Il'inykh, G.V., Fashkutdinova, Yu.B. (2025) A model of the thermomechanical behavior of shape-memory photopolymers under thermorelaxation transition conditions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mehanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics.* 97. pp. 168–183. doi: 10.17223/19988621/97/12

Введение

Фотополимеры широко применяются в стереолитографии, процессе, основанном на послойной фотоинициализации (полимеризации) лазерным излучением или другим источником света фотополимерной композиции для генерирования быстрых прототипов, или гр-моделей (rapid prototyping – быстрое прототипирование), по трехмерной CAD-геометрии. Этот подход используется в медицине [1] и машиностроении [2] и позволяет создавать детали геометрически сложной формы с такими преимуществами над другими аддитивными технологиями, как однородность и изотропность механических свойств детали [3].

Отдельной сферой применения быстрых прототипов из фотополимеров является литье по выплавляемым моделям. Быстрые прототипы используются в качестве основы для формообразования керамической оболочки, которая после высвобождения полимерной массы участвует в создании металлических отливок [4]. Процесс сопровождается появлением остаточных напряжений и деформаций, причинами которых являются объемная усадка модели при формообразовании, выделение тепла в процессе фотополимеризации [5] и различие термомеханических свойств материалов оболочки и прототипа [6]. Последнее может вызывать разрушение керамической оболочки при превышении предельной нагрузки [7]. Проведенные в рамках настоящей работы исследования в первую очередь нацелены на описание поведения фотополимеров в данной сфере применения.

Наличие указанных проблем, напрямую связанных с фазовыми и релаксационными переходами, придает особую значимость изучению термомеханического поведения фотополимеров, созданию адекватных физических соотношений. Описанию моделей поведения стеклюющихся полимерных материалов, используемых с целью оценки напряженно деформированного состояния конструкций без точного учета переходных процессов, посвящены известные работы И.И. Бугакова [8, 9], В.В. Болотина [10], Р.А. Турусова [11], В.Т. Томашевского [12], В.В. Shaffer, M. Lewitsky [13] и др. В работах М.С. Boyce, R.B. Dupaix [14], A.G. Varghese, R.C. Batra [15] предложены модели, описывающие поведение аморфных полимеров в температурном диапазоне стеклования и выше него. Смежной сферой исследований является поведение полимеров, проявляющих эффекты памяти формы. Такого рода материалы используются в аэрокосмической области, при создании медицинских имплантатов, гибкой электроники, мягких роботов [16], в аддитивных технологиях [17] и других областях. В работе [18] описана модель термомеханического поведения такого рода материалов.

В целом можно заключить, что модели в рассмотренных работах предназначены для описания поведения полимера в достаточно узком температурном диапазоне и моделирования конкретного механизма памяти формы и не могут описывать другие термомеханические эффекты.

Таким образом, актуальной является задача создания комплексной модели термомеханического поведения изделий из фотополимеров на всех стадиях их жизненного цикла, начиная с послойного наращивания полимеризующейся фотополимерной композиции и заканчивая процессом высокотемпературного извлечения формообразующей массы из керамической формы. Модель в первую очередь должна включать подтвержденные экспериментально определяющие соотношения, учитывающие деформационные эффекты при фазовых и релаксационных превращениях в широком диапазоне температур.

Описание одноосной вязкоупругой модели

Рассматриваются определяющие соотношения, являющиеся развитием модели [19], которая при одноосном нагружении имеет вид:

$$\sigma(\tau) = E_1 \bar{\varepsilon}(\tau) + E_2 \int_0^{\tau} [\bar{\varepsilon}(t) - \bar{\varepsilon}(\tau)] dN(t), \quad (1)$$

где $E_2 = E^g - E_1$; E_1, E^g – модули Юнга в высокоэластичном и стеклообразном состояниях соответственно; $\bar{\varepsilon} = \varepsilon - \varepsilon_T$, ε_T – температурная деформация; $N(T)$ - степень стеклования.

Принцип работы модели схематично представлен рис. 1, а. Тонкие пружины на рис. 1 представляют собой наращенные межмолекулярные связи (НМС), образующиеся в процессе стеклования. Жесткость каждой НМС пропорциональна приращению степени стеклования $\Delta N_k(T_k)$, в момент образования связь считается ненапряженной.

В такой постановке модель описывает процессы стеклования и размягчения при постоянной скорости изменения температуры, в том числе эффекты памяти формы, что подтверждено в работе [19]. Однако модель не может описать эффекты ползучести и релаксации при постоянной температуре. Также в работе [19] показано,

что с помощью модели можно продемонстрировать экспериментально подтверждаемый эффект сдвига интервала стеклования по температурной шкале при изменении скорости изменения температуры, но для этого необходимо задать скорость стеклования как функцию, зависящую от скорости изменения температуры.

Таким образом, актуальной задачей является разработка определяющих соотношений, включающих возможности модели упругого приближения по описанию «замораживания» и «размораживания» деформаций и механизмы, описывающие процессы ползучести и релаксации.

На рис. 1 схематично показан принцип действия модели упругого приближения и модели, включающей демпфирующий элемент.

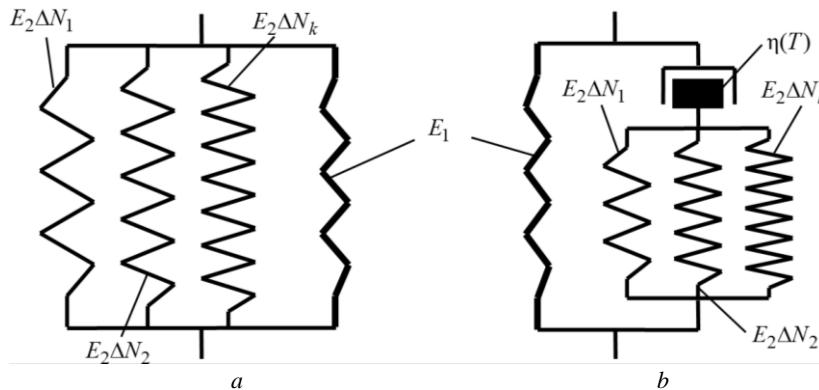


Рис. 1. Механическая схема физических моделей полимеров:
a – модель упругого приближения, b – вязкоупругая модель

Fig. 1. Schematic physical models of polymer:
(a) elastic approximation model and (b) viscoelastic model

Наличие в вязкоупругой модели элемента с вязкостью $\eta(T)$ позволяет описать эффекты ползучести и релаксации при постоянной температуре, а также эффект сдвига интервала стеклования в область высоких температур при увеличении скорости нагрева [19]. Для представления последнего с помощью гипоупругой модели необходимо явным образом ввести зависимость температуры стеклования от скорости нагрева $T_g(\dot{T})$.

В случае одноосного напряженного состояния с учетом температурной деформации вязкоупругие определяющие соотношения имеют следующий вид:

$$\sigma(t) = \sigma^{(1)}(t) + \sigma^{(2)}(t); \quad (2)$$

$$\sigma^{(1)}(t) = E_1 [\varepsilon(t) - \varepsilon_T(t)]; \quad (3)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_e(t) + \varepsilon_v(t) + \varepsilon_T(t); \quad (4)$$

$$\sigma^{(2)}(t) = \eta(T(t)) \dot{\varepsilon}_v(t); \quad (5)$$

$$\sigma^{(2)}(t) = E_2 \left[\varepsilon_e(t) N(T(t)) - \int_0^t \varepsilon_e^*(\tau) dN(T(\tau)) \right], \quad (6)$$

где σ – нормальное напряжение в одноосном случае; ε – продольная деформация; $\sigma^{(1)}$ – часть напряжения, определяемая высокоэластическим модулем E_1 ; $\sigma^{(2)}$ – часть

напряжения, определяемая НМС с учетом релаксации; ε_v – деформация ползучести НМС; ε_e – гипоупругая деформация НМС; $\varepsilon_e^*(\tau)$ – запасенная на стадии охлаждения («замороженная») гипоупругая деформация НМС; $\varepsilon_T(T) = \int_{T_0}^T \alpha_T(T) dT$ – температурная деформация. При получении (6) были использованы последовательность рассуждений и система гипотез, приведенные в [19].

Обобщение на случай сложного напряженного состояния

Общий вид соотношений для случая сложного напряженного состояния сформулирован, исходя из гипотез об аддитивности всех компонент тензоров упругих и вязких деформаций в вязкоупругом элементе, описывающем застеклованную часть материала (см. рис. 1), аддитивности компонент тензоров напряжений высокоэластического каркаса и стеклообразного элемента и гипотезы о естественном ненапряженном и недеформированном состоянии.

Полученные определяющие соотношения представляют собой модифицированную модель Кельвина–Фойхта [20]. С учетом температурной деформации модель приобретает следующий вид:

$$\hat{\sigma} = {}^4\hat{C}_1 [\hat{\varepsilon}(t) - \hat{\varepsilon}_T(t)] + {}^4\hat{C}_2 \left[\hat{\varepsilon}_e(t) N(T(t)) - \int_0^t \hat{\varepsilon}_e^*(\tau) dN(T(\tau)) \right]; \quad (7)$$

$$\hat{\varepsilon}(t) = \hat{\varepsilon}_e(t) + \hat{\varepsilon}_v(t) + \hat{\varepsilon}_T(t); \quad (8)$$

$$\dot{\hat{\varepsilon}}_v(t) = \eta(T(t))^{-1} \left\{ {}^4\hat{C}_2 \left[\hat{\varepsilon}_e(t) N(T(t)) - \int_0^t \hat{\varepsilon}_e^*(\tau) dN(T(\tau)) \right] - \hat{P}_2(t) \right\}; \quad (9)$$

$$\dot{\hat{\varepsilon}}_e(t) = {}^4\hat{C}_2 \left[\hat{\varepsilon}_e(t) N(T(t)) - \int_0^t \hat{\varepsilon}_e^*(\tau) dN(T(\tau)) \right]; \quad (10)$$

$$\hat{\sigma}_v(t) = \hat{\sigma}_e(t) = \hat{\sigma}^{(2)}(t); \quad (11)$$

$$\dot{\hat{\varepsilon}}_v(t) = \int_0^t \dot{\hat{\varepsilon}}_v(\tau) d\tau, \quad (12)$$

где ${}^4\hat{C}_1$ – тензор четвертого ранга упругих констант материала в высокоэластическом состоянии; ${}^4\hat{C}_2 = {}^4\hat{C}_g - {}^4\hat{C}_1$, ${}^4\hat{C}_g$ – тензор четвертого ранга упругих констант материала в стеклообразном состоянии; $\hat{\varepsilon}(t)$ – тензор полных деформаций; $\hat{\varepsilon}_T(t) = \hat{E} \int_{T_0}^{T(t)} \alpha(T) dT$ – тензор температурных деформаций; $\hat{\varepsilon}_e(t)$ – тензор упругих деформаций застеклованной части материала, $\hat{\varepsilon}_v(x, t)$ – тензор вязких деформаций застеклованной части материала; $\eta(T)$, $\alpha(T)$ – вязкость и коэффициент температурного расширения материала, зависящие от температуры; T_0 – начальная температура; $\hat{P}_2(t) = \sigma_{kk}^{(2)}/3$ – среднее напряжение; \hat{E} – единичный тензор второго ранга. Девиатор тензора вязкой деформации $\hat{\sigma}_v(t) = \hat{\varepsilon}_v(t) - \theta_v(t) \hat{E}/3$ в силу предполагаемой несжимаемости вязкого элемента модели ($\theta_B = 0$) равен тензору вязких деформаций $\hat{\sigma}_v = \hat{\varepsilon}_v$; $\theta_v = \varepsilon_{v_{kk}}$ – объемная деформация.

Методика экспериментальной идентификации

Для дальнейшего проведения вычислительных экспериментов была предварительно реализована серия идентификационных испытаний фотополимера Envisiontec SI500, позволяющих наиболее полно учесть вязкоупругое поведение материала.

Для определения комплексного модуля были проведены DMA-эксперименты (динамический механический анализ), в рамках которых образцы в виде прямоугольных пластин подвергались гармоническому воздействию с постоянными частотой и амплитудой при переменной температуре. Испытания проходили на динамическом механическом анализаторе DMA Q800 TA Instruments (рис. 2, *a*). Один конец пластины был защемлен, изгибающая нагрузка прикладывалась к свободному концу, схема закрепления представлена на рис. 2, *b*.

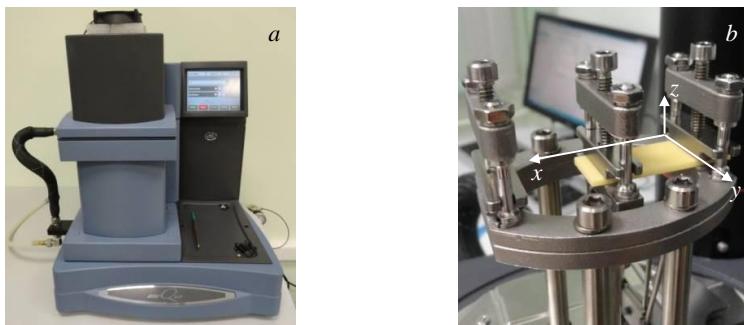


Рис. 2. DMA Q800: *a* – внешний вид, *b* – способ крепления образца
Fig. 2. DMA Q800: (a) design of the instrument and (b) sample mounting technique

Геометрические размеры образцов – 35 × 13 × 2 мм, параметры эксперимента: диапазон температур 25–150°C; скорость нагрева образца 5 (2)°C/мин; частота 10 Гц; деформация 0.5%; амплитуда 285 мкм. Контроль температуры осуществлялся встроенными в термокамеру DMA Q800 термопарами типа К (хромель–алюмель), расположенными около образца и нагревательного элемента, с точностью ±2.2°C.

Комплексный модуль в соответствии с ГОСТ 32794–2014 «Композиты полимерные. Термины и определения» определяется соотношением

$$E^* = E' + iE''.$$

Абсолютное значение комплексного модуля определяется соотношением

$$E_M = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} = \sigma_A / \varepsilon_A, \quad (13)$$

где σ_A , ε_A – амплитуды напряжений и деформаций при гармоническом кинематическом воздействии на образец с частотой ω . Действительная E' и мнимая E'' части комплексного модуля

$$E' = E_M \cos(\delta_g); \quad (14)$$

$$E'' = E_M \sin(\delta_g), \quad (15)$$

где δ_g – фазовый сдвиг между напряжениями и деформациями.

В ходе эксперимента DMA Q800 рассчитывает E_M на основе первичных опытных данных о приложенных усилиях и измеренных перемещениях образца с вычислением фазового сдвига δ_g между ними. При использовании схемы консольного

закрепления (см. рис. 2, *b*) значение комплексного модуля корректируется с учетом сдвиговых деформаций, возникающих в зоне крепления образца [21]. На основе E_M и δ_g по формулам (16), (17) высчитываются значения $E'(T)$ и $E''(T)$, температурные зависимости которых представлены на рис. 3.

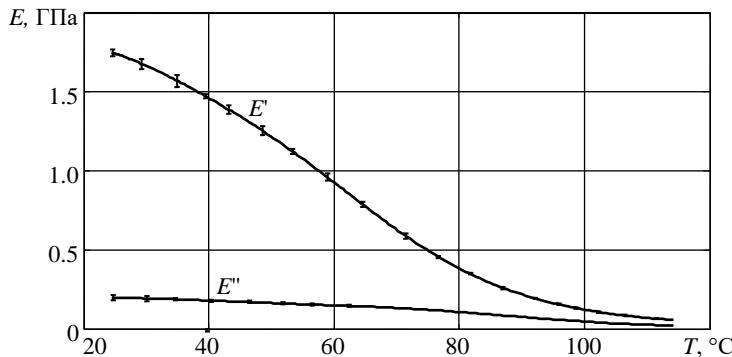


Рис. 3. Результаты DMA-эксперимента
Fig. 3. DMA experimental results

Так как комплексный модуль является характеристикой материала, далее будем предполагать, что полученные значения комплексного модуля Envisiontec SI500 могут быть использованы за пределами моделирования конкретного вида напряженно-деформированного состояния. Рассмотрим деформации и напряжения в условиях одноосного растяжения / сжатия при гармоническом воздействии с частотой ω :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_A \sin \omega t; \quad (16)$$

$$\sigma(t) = \sigma_A \sin(\omega t + \delta_g), \quad (17)$$

Определим комплексный модуль для материала, поведение которого подчиняется определяющим соотношениям (2)–(6). Будем полагать, что в исследуемом образце отсутствует «замороженная» на стадии охлаждения деформация $\varepsilon_e^*(\tau)$. Тогда формула (6) примет вид:

$$\sigma^{(2)}(t) = E_2 \varepsilon_e(t) N(T(t)). \quad (18)$$

Далее для краткости будем опускать указание времени как аргумента при соответствующих функциях. Подставляя (3), (18) в (2), получим

$$\sigma = E_1 \varepsilon + E_2 \varepsilon_e N(T). \quad (19)$$

Приравняв (5) и (14), с учетом (6), (16) получим дифференциальное уравнение относительно гипоупругой деформации НМС ε_e :

$$\dot{\varepsilon}_e + E_2 / \eta(T) \varepsilon_e = \varepsilon_A \omega \cos(\omega t). \quad (20)$$

Решение (20) определяется по известной методике [22]:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_A \frac{\omega}{\omega^2 + b^2} (b \cos \omega t + \omega \sin \omega t), \quad (21)$$

где $b = E_2 / \eta(T)$.

После подстановки (16), (21) в (19) выражение для зависимости напряжения от времени приобретает вид:

$$\sigma = \varepsilon_A [a_1 \sin \omega t + b_1 \cos \omega t], \quad (22)$$

$$\text{где } a_1 = E_1 + E_2 N(T) \frac{\omega^2}{\omega^2 + b^2}, \quad b_1 = E_2 N(T) \frac{\omega b}{\omega^2 + b^2}.$$

Используя известные тригонометрические преобразования [22], преобразуем (22) к виду:

$$\sigma = \varepsilon_A \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \left[\sin \left(\omega t + \arcsin \left(b_1 / \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \right) \right) \right], \quad (23)$$

откуда после сопоставления (23) с (13), (17) получим

$$E_M = \sqrt{a_1^2 + b_1^2}; \quad (24)$$

$$\delta_g = \arcsin \left(b_1 / \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \right). \quad (25)$$

Подстановка (24), (25) в (14), (15) дает окончательный вид выражений для действительной и мнимой частей комплексного модуля:

$$E'(T) = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \cos \left(\arcsin \left(b_1 / \sqrt{a_1^2 + b_1^2} \right) \right); \quad (26)$$

$$E''(T) = b_1. \quad (27)$$

Как было показано ранее, a_1 , b_1 и b зависят от степени стеклования $N(T)$ и вязкости $\eta(T)$. Таким образом, задача определения $E'(T)$, $E''(T)$ сводится к отысканию функций $N(T)$, $\eta(T)$. Для каждой пары полученных из эксперимента значений E'_i и E''_i (см. рис. 3), соответствующих температуре T_i , составляется система уравнений относительно неизвестных N_i , η_i :

$$\begin{cases} E'_i = E'(N_i, \eta_i); \\ E''_i = E''(N_i, \eta_i). \end{cases}$$

Для определения N_i , η_i методом Нелдера–Мида в пакете MatLab решалась задача минимизации невязки между полученными из экспериментов значениями модулей и расчетными значениями E'_s :

$$\Phi(N_i, \eta_i) = \frac{|E'_i - E'_s(N_i, \eta_i)|}{E'_i} + \frac{|E''_i - E''_s(N_i, \eta_i)|}{E''_i} \rightarrow \min. \quad (28)$$

Определенные из решения (28) N_i , η_i представлены на рис. 4. Для аппроксимации N_i , η_i , исходя из вида полученных кривых, подбираются функции $N(T)$, $\eta(T)$. Для вязкости выбрана функция

$$\lg \tilde{\eta}(T) = g_0 + g_1 T + g_2 T^2 \quad (29)$$

Коэффициенты g_i определяются методом наименьших квадратов. Для степени стеклования выбрана функция

$$\tilde{N}(T) = \begin{cases} 1 - 0.5e^{(T-T_g)/\gamma}, & T < T_g \\ 0.5e^{-(T-T_g)/\gamma}, & T \geq T_g \end{cases} \quad (30)$$

Материальные константы T_g и γ из (30) рассчитывались в пакете MatLab методом Нелдера–Мида путем минимизации относительной невязки между значениями N_i и $\tilde{N}(T_i)$:

$$\Phi(T_g, \gamma) = \frac{|N_i - \tilde{N}(T_i, T_g, \gamma)|}{N_i} \rightarrow \min.$$

В результате решения (29), (30) определены следующие значения материальных констант $g_0 = -10.3363$, $g_1 = 0.1487 \text{ K}^{-1}$, $g_2 = -2.5650 \text{e-}4 \text{ K}^{-2}$, $T_g = 332.4458 \text{ K}$, $\gamma = 20.3269 \text{ K}$. В процессе определены $E_I = 22.39 \text{ МПа}$, $E_g = E_I + E_2 = 1.86 \text{ ГПа}$. Вычисленные по (29), (30) графики $\lg \tilde{\eta}(T)$ и $\tilde{N}(T)$ показаны на рис. 4.

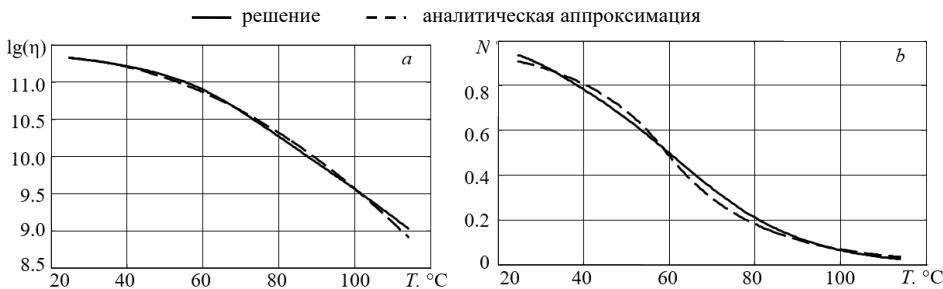


Рис. 4. Температурные зависимости $\lg \eta(T)$, Па с (a) и $N(T)$ (b)

Fig. 4. Temperature dependences: (a) $\lg \eta(T)$, Pa s and (b) $N(T)$

Для определения параметров температурного расширения была проведена серия экспериментов на дилатометре DIL802. Контроль температуры осуществлялся встроенным в печь дилатометра измерительными термопарами типа S (платина–родий) с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. В эксперименте участвовало 7 образцов диаметром 3 мм, длиной 9.1–9.2 мм. Образцы нагревались с постоянной скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 20 до 120°C . Полученные данные были аппроксимированы с помощью формулы

$$\alpha_r(T) = a_1\beta(T) + a_2(1-\beta(T)) + b \frac{d\beta}{dT}, \quad (31)$$

где $\beta(T) = \{[1 - 0.5e^{(T-T_b)/\gamma_\beta}], T < T_b]; [0.5e^{-(T-T_b)/\gamma_\beta}, T \geq T_b]\}$ – параметр завершенности процесса полимеризации (по форме аналогичен $N(T)$).

С помощью методов нелинейной оптимизации, описанных в [23], получены неизвестные материальные константы $a_1 = 1.0557 \text{e-}004 \text{ K}^{-1}$, $a_2 = 1.8655 \text{e-}004 \text{ K}^{-1}$, $b = 2.1115 \text{e-}005$, $T_b = 338.9 \text{ K}$, $\gamma_\beta = 5.68 \text{ K}$.

Верификация модели при стационарном нагружении

Полученные в DMA-экспериментах значения термомеханических параметров представленной модели охватывают температурный диапазон, характерный для условий эксплуатации изделий из фотополимерных материалов. Как отмечалось ранее, одним из основных предназначений фотополимерных прототипов является создание литьевой формы, получаемой послойным нанесением на него жидких слоев из формовочных песков и смол, применяемых в литейной промышленности. На заключительном этапе производства формы проводится выжигание прототипа при температуре порядка 450°C . Наиболее опасной стадией данного процесса является температурное расширение прототипа в интервале стеклообразного состояния. При этом механические характеристики (модуль Юнга, объемный модуль) прототипа, находящегося в стесненном состоянии, еще достаточно велики для создания разрушающих напряжений в форме. В этой связи особую роль играет точность описания термомеханического поведения материала в режиме роста

температуры с постоянной или почти постоянной скоростью. Наиболее близкой к данным условиям является схема испытаний на DMA Q800, при которой производится нагрев статически нагруженных одноосных образцов.

Программа экспериментов включала нагрев цилиндрических образов радиусом $r = 2$ мм и высотой $h = 7$ мм от комнатной температуры до 150°C с постоянной скоростью изменения температуры \dot{T} под постоянной нагрузкой $P = 3$ Н. Результаты эксперимента представлены на рис. 5 сплошными линиями.

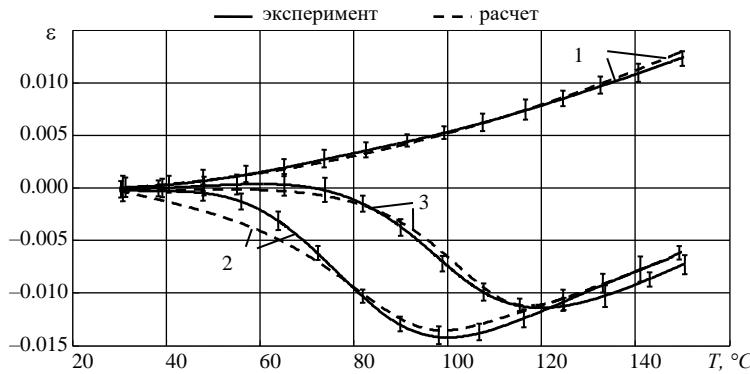


Рис. 5. Температурная зависимость деформации образца:

1 – свободный нагрев, $\dot{T} = 5$ К/мин; 2 – $P = 3$ Н, $\dot{T} = 2$ К/мин; 3 – $P = 3$ Н, $\dot{T} = 5$ К/мин

Fig. 5. Temperature dependence of the sample deformation:

(1) heating without loading, $\dot{T} = 5$ K/min, (2) $P = 3$ N, $\dot{T} = 2$ K/min, and (3) $P = 3$ N, $\dot{T} = 5$ K/min

Для расчета деформации образца использовались уравнения (2)–(6) при постоянном напряжении от заданной нагрузки P : $\sigma(t) = 4P/(\pi d^2) = \text{const}$.

С учетом условий проведения эксперимента (образцы предварительно отжигались для снятия остаточных напряжений) упругие и вязкие деформации при его свободном охлаждении отсутствуют, поэтому второе слагаемое в правой части (6) обнуляется:

$$\sigma^{(2)}(t) = E_2 \varepsilon_e(t) N(T(t)). \quad (32)$$

Система дифференциальных уравнений (2)–(5), (32) является замкнутой относительно пяти неизвестных функций: $\varepsilon(t)$, $\varepsilon_e(t)$, $\varepsilon_v(t)$, $\sigma^{(1)}(t)$, $\sigma^{(2)}(t)$. После преобразований получим уравнение 1-го порядка относительно $\varepsilon_v(t)$:

$$\dot{\varepsilon}_v(t) = \sigma \frac{E_2 N(T)}{\eta(T) [E_1 + E_2 N(T)]} - \frac{E_1 E_2 N(T)}{\eta(T) [E_1 + E_2 N(T)]} \varepsilon_v(t) \quad (33)$$

Задача Коши (33) решается численно методом Рунге–Кутты 4-го порядка. Искомое значение деформации $\varepsilon(t)$ определяется из выражения

$$\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon}_v(t) \frac{\eta(T)}{E_2 N(T)} + \varepsilon_v(t) + \varepsilon_T(t). \quad (34)$$

Численный анализ показал, что полученное решение сходится с погрешностью менее 1% при разбиении рассматриваемого интервала времени на 200 шагов. Относительная невязка между экспериментальными и расчетными данными не превышает 3%.

Верификация модели в экспериментах со ступенчатой нагрузкой

Были проведены верификационные эксперименты нагружения образцов со ступенчато снижающейся (рис. 6, *a*) и ступенчато повышающейся нагрузкой (рис. 6, *b*) при нагреве до 110°C со скоростями 1 и 2°C/мин. Таким образом, было рассмотрено 4 варианта испытаний, каждое из которых проведено для 3 образцов. Для снятия возможных остаточных напряжений образцы предварительно были подвергнуты отжигу: нагреты до 120°C, выдержаны в течение 10 мин и охлаждены до комнатной температуры в течение 30 мин.

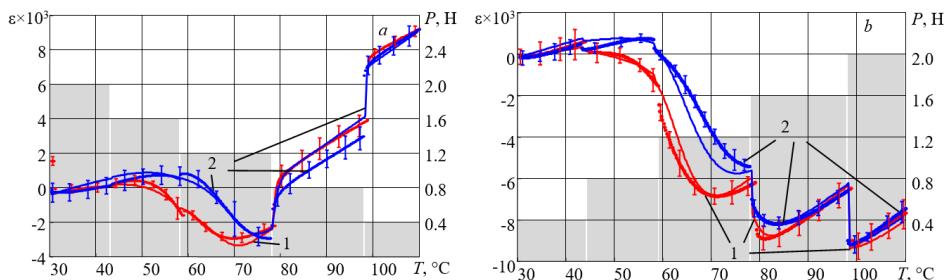


Рис. 6. Температурная зависимость деформации образцов: *a* – ступенчатое снижение нагрузки, *b* – ступенчатое увеличение нагрузки. Точки – эксперимент, линии – расчет, столбцы – нагрузка; 1 – $\dot{T} = 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, 2 – $\dot{T} = 2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Fig. 6. Temperature dependence of the sample deformation: (*a*) stepping unloading and (*b*) stepping loading. Experimental results (dotted lines), simulation results (solid lines), and loads (bars); $\dot{T} = (1)$ 1 and (2) 2°C/min

Из рис. 6, *a* видно, что при увеличении скорости нагрева минимум на термомеханических кривых сдвигается к более высоким температурам. Это явление объясняется тем, что при большей скорости нагрева время воздействия температуры уменьшается, соответственно, вязкая составляющая деформации ε_v нарастает с некоторым отставанием. Аналогичные данные показаны на рис. 6, *b* для ступенчато растущей при нагреве нагрузки. Сравнение результатов расчета с экспериментом в обоих случаях демонстрирует хорошее качественное и количественное совпадение.

Моделирование эффекта памяти формы

Рассмотрена задача, моделирующая эффект памяти формы образца при одностороннем сжатии. При температуре 150°C образец находится в естественном ненагруженном состоянии – точка 1 на рис. 7. На этапе 1–2 образец нагружается без изменения температуры, на этапе 2–3 происходит охлаждение до 25°C без снятия нагрузки. Разгрузка 3–4 сопровождается незначительным уменьшением деформаций. Таким образом, продемонстрирован эффект «замороженных» деформаций, наблюдаемый в экспериментах с эпоксидными смолами [24]. При нагреве 4–1 происходит эффект «размораживания» деформаций, и образец возвращается в исходное состояние («вспоминает» исходную форму).

Кроме того, из анализа рисунков следует, что температура стеклования возрастает с увеличением скорости нагрева. Так, при $\dot{T} = 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (см. рис. 7, *a*) она составляет порядка 72°C, при $\dot{T} = 10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (см. рис. 7, *b*) – 89°C. Видимая протя-

женнность интервала стеклования падает с ростом \dot{T} . При этом используемый в описании степени стеклования (30) параметр, температура стеклования T_g , является постоянным.

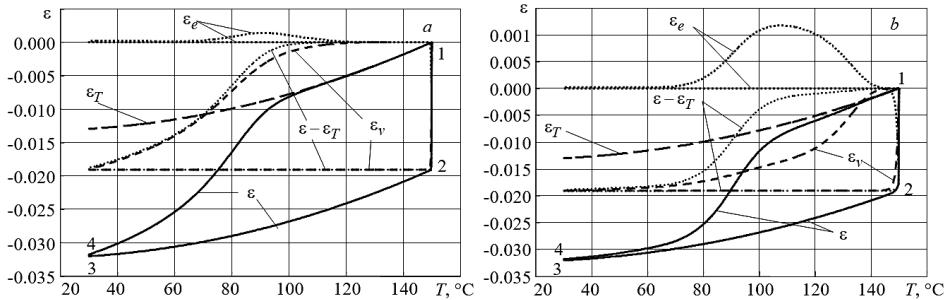


Рис. 7. Деформации при охлаждении под нагрузкой и свободном нагреве, $P = 3$ Н;
1–2 – нагружение, 2–3 – охлаждение, 3–4 – разгрузка, 4–1 – нагрев;

$a - \dot{T} = 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, $b - \dot{T} = 10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Fig. 7. Strains under load during cooling and without load during heating, $P = 3$ N;
1–2 – loading, 2–3 – cooling, 3–4 – unloading, and 4–1 – heating;
 $\dot{T} = (a) 1$ and (b) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Скорость нагрева–охлаждения влияет также на перераспределение общей структурной деформации $\varepsilon - \varepsilon_T = \varepsilon_e + \varepsilon_v$ между упругой ε_e и вязкой ε_v деформациями дополнительных связей. Так, при низкой скорости охлаждения (см. рис. 7, a) начальное мгновенное нагружение при максимальной температуре вызывает упругую деформацию ε_e , которая за 60 с возвращается к нулевому значению за счет интенсивной ползучести. При росте \dot{T} происходит смещение данного процесса вправо по температурной шкале (см. рис. 7, b). По этой же причине в высвобождении запасенной при охлаждении деформации на стадии нагрева с ростом \dot{T} все большую долю составляет упругая деформация новых межмолекулярных связей ε_e (см. «горку» на рис. 7, a, b). На качественном уровне выявленные эффекты соответствуют наблюдаемым на практике.

Заключение

Были разработаны феноменологические определяющие соотношения, описывающие поведение фотополимерных материалов в широком диапазоне температур, в том числе при терморелаксационных переходах. Рассмотрены вязкоупругая модель и модель упругого приближения с учетом нелинейного поведения материала. На основе данных идентификационных экспериментов получены материальные константы определяющих соотношений вязкоупругой модели.

Проведены верификационные эксперименты определения эволюции напряженно-деформированного состояния образцов в условиях нагрева при постоянной и ступенчатой нагрузках. Показано соответствие расчетных и экспериментальных результатов.

Представлены результаты численного моделирования эффекта памяти формы образца при циклическом охлаждении–нагреве. Проиллюстрированы характерные для сшитых полимеров процессы «замораживания» и «размораживания» деформаций.

Список источников

1. Эртесян А.Р., Садыков М.И., Нестеров А.М., Арестова А.А. Обзор фотополимерных смол, применяемых в стоматологии // Естественные и технические науки. 2020. № 12. С. 238–240. doi: 10.37882/2223-2966.2020.12.42
2. Головченко И.В., Финогеев Д.Ю. Применение фотополимерных смол в производстве высокоточных изделий в машиностроительной отрасли // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки: сб. материалов Всерос. молодежной конф. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т им. Гагарина Ю.А., 2022. С. 56–60.
3. Гордеев Е.Г., Анаников В.П. Общедоступные технологии 3D-печати в химии, биохимии и фармацевтике: приложения, материалы, перспективы // Успехи химии. 2020. Т. 89, № 12. С. 1507–1561. doi: 10.1070/RCR4980
4. Сорокин О.Ю., Кузнецов Б.Ю., Лунегова Ю.В., Ерасов В.С. Высокотемпературные композиционные материалы с многослойной структурой (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 4-5 (88). С. 42–53. doi: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-42-53
5. Koplin C., Gurr M., Mülhaupt R., Jaeger R. Shape accuracy in stereolithography: A material model for the curing behavior of photo-initiated resins // International User's Conference on Rapid Prototyping & Rapid Tooling & Rapid Manufacturing (Euro-uRapid). Berlin, 2008.
6. Морозов В.В. Исследование и разработка технологических режимов изготовления отливок по выжигаемым моделям, полученных методом лазерной стереолитографии: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04. М., 2005 161 с.
7. Макаров П.В., Еремин М.О. Моделирование разрушения керамических композиционных материалов при одноосном сжатии // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2013. № 1 (21). С. 61–74.
8. Бугаков И.И. Способ оценки остаточных температурных напряжений в полимерных телях // Известия АН СССР. Механика твердого тела. 1978. № 3. Р. 68–74.
9. Бугаков И.И. Определяющие уравнения для материалов с фазовым переходом // Механика твердого тела. 1989. № 3. С. 111–117.
10. Болотин В.В., Воронцов А.Н., Мурзаханов Р.Х. Анализ технологических напряжений в намоточных изделиях из композитов на протяжении всего процесса изготовления // Механика композитных материалов. 1980. № 3. С. 500–508.
11. Турусов Р.А. Механические явления в полимерах и композитах (в процессах формирования): дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 1983. 363 с.
12. Tomashevskii V.T., Yakovlev V.S. Models in the Engineering Mechanics of Polymer-Matrix Composite Systems // International Applied Mechanics. 2004. V. 40 (6). P. 601–621. doi: 10.1023/B:INAM.0000041391.28104.b7
13. Shaffer B.W., Levitsky M. Thermoelastic Constitutive Equations for Chemically Hardening Materials // ASME. J. Appl. Mech. 1974. V. 41 (3). P. 652–657. doi: 10.1115/1.3423365
14. Dupax R.B., Boyce M.C. Constitutive modeling of the finite strain behavior of amorphous polymers in and above the glass transition // Mechanics of Materials. 2007. V. 39 (1). P. 39–52. doi: 10.1016/j.mechmat.2006.02.006
15. Varghese A.G., Batra R.C. Constitutive equations for thermomechanical deformations of glassy polymers // International Journal of Solids and Structures. 2009. V. 46 (22). P. 4079–4094. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2009.08.006
16. Xia Y., He Y., Zhang F., Liu Y., Leng J. A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications // Advanced Materials. 2021. V. 33 (6). Art. 2000713. doi: 10.1002/adma.202000713.
17. Verma S., Verma V.K. Shape memory polymers for additive manufacturing: An overview // Materials Today: Proceedings. 2022. V. 57. P. 2077–2081. doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.507
18. Liu Y.P., Gall K., Dunn M.L., Greenberg A.R., Diani J. Thermomechanics of shape memory polymers: uniaxial experiments and constitutive modeling // Int. J. Plast. 2006. V. 22. P. 279–313.

19. Matveenko V.P., Shardakov I.N., Smetannikov O.Y., Trufanov N.A. Models of thermomechanical behavior of polymeric materials undergoing glass transition // *Acta Mechanica*. 2012. V. 223 (6). P. 1261–1284.
20. Kelvin (Thomson) W. On the theory of viscoelastic fluids // *Math. a. Phys. Pap.* 1875. V. 3. P. 27–84.
21. Henriques I.R., Borgesa L.A., Costab M.F., Soaresc B.G., Castelloa D.A. Comparisons of complex modulus provided by different DMA // *Polymer Testing*. 2018. V. 72, P. 394–406. doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.034
22. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1973. 832 с.
23. Сметанников О.Ю. Оптимизация остаточного прогиба круглой пластиинки из стеклющегося полимера при неравномерном охлаждении // Вычислительная механика сплошных сред. 2010. Т. 3, № 1. С. 81–92. doi: 10.107742/1999-6691/2010.3.1.9
24. Сметанников О.Ю., Труфанов Н.А. Экспериментальная идентификация модели термомеханического поведения стеклющихся полимеров // Вестник Удмуртского университета. Механика. 2009. № 4. С. 133–145. doi: 10.20537/vm090413

References

1. Ertesyan A.R., Sadykov M.I., Nesterov A.M., Arrestova A.A. (2020) Overview of photopolymer resins used in dentistry. *Modern Science: Actual Problems of Theory and Practice*. 12. pp. 238–240. doi: 10.37882/2223-2966.2020.12.42
2. Golovchenko I.V., Finogeev D.Yu. (2022) Primenenie fotopolimernykh smol v proizvodstve vysokotochnykh izdeliy v mashinostroitel'noy otrassli [Application of photopolymer resins in the production of high-precision products in the engineering industry]. *Proceedings of the Conference «Advanced Materials and Highly Efficient Processing Processes»*, Saratov, 2022: SGTU. pp. 56–60.
3. Gordeev E.G., Ananikov V.P. (2020) Widely accessible 3D printing technologies in chemistry, biochemistry and pharmaceutics: Applications, materials and prospects. *Russian Chemical Reviews*. 89(12). pp. 1507–1561. doi: 10.1070/RCR4980
4. Sorokin O.Yu., Kuznetsov B.Yu., Lunegova Yu.V., Erasov V.S. (2020) Vysokotemperaturnye kompozitsionnye materialy s mnogosloynoy strukturoy (obzor) [High-temperature composite materials with a multilayer structure (review)]. *Trudy VIAM – Proceedings of VIAM*. 88(4). pp. 42–53.
5. Koplin C., Gurr M., Mülhaupt R., Jaeger R. (2008) Shape accuracy in stereolithography: A material model for the curing behavior of photo-initiated resins. *International User's Conference on Rapid Prototyping & Rapid Tooling & Rapid Manufacturing (Euro-uRapid)*, Berlin.
6. Morozov V.V. (2005) *Issledovanie i razrabotka tekhnologicheskikh rezhimov izgotovleniya otливов po вызигаемым модельям, полученным методом лазерной стереолитографии* [Research and development of technological modes for the production of castings using burnt-out models obtained by laser stereolithography]: Dissertation. RGB OD.
7. Makarov P.V., Eremin M.O. (2013) Modelirovanie razrusheniya keramicheskikh kompozitsionnykh materialov pri odnoosnom szhatii [Simulation of ceramic compositional materials fracture upon uniaxial compression]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mehanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 21(1). pp. 61–74.
8. Bugakov I.I. (1978) Sposob otsenki ostatochnykh temperaturnykh napryazheniy v polimernykh telakh [Method for assessing residual thermal stresses in polymer bodies]. *Izvestiya AN SSSR. MTT*. 3. pp. 68–74.
9. Bugakov I.I. (1989) Opredelyayushchie uravneniya dlya materialov s fazovym perekhodom [Constitutive equations for materials with a phase transition]. *Mekhanika tverdogo tela – Solid Mechanics*. 3. pp. 111–117.

10. Bolotin V.V., Vorontsov A.N., Murzakhanov R.Kh. (1980) Analiz tekhnologicheskikh napryazheniy v namotochnykh izdeliyakh iz kompozitov na protyazhenii vsego protessha izgotovleniya. *Mekhanika kompozitnykh materialov – Mechanics of Composite Materials*. 3. pp. 500–508.
11. Turusov R.A. (1983) *Mekhanicheskie yavleniya v polimerakh i kompozitakh (v protessakh formirovaniya)* [Mechanical phenomena in polymers and composites (during formation processes)]. Dissertation.
12. Tomashevskii V.T., Yakovlev V.S. (2004) Models in the engineering mechanics of polymer-matrix composite systems. *International Applied Mechanics*. 40(6). pp. 601–621. doi: 10.1023/B:INAM.0000041391.28104.b7
13. Shaffer B.W., Levitsky M. (1974) Thermoelastic constitutive equations for chemically hardening materials. *ASME. Journal of Applied Mechanics*. 41(3). pp. 652–657. doi: 10.1115/1.3423365
14. Dupax R.B., Boyce M.C. (2007) Constitutive modeling of the finite strain behavior of amorphous polymers in and above the glass transition. *Mechanics of Materials*. 39(1). pp. 39–52. doi: 10.1016/j.mechmat.2006.02.006
15. Varghese A.G., Batra R.C. (2009) Constitutive equations for thermomechanical deformations of glassy polymers. *International Journal of Solids and Structures*. 46(22). pp. 4079–4094. doi: 10.1016/j.ijсолstr.2009.08.006
16. Xia Y., He Y., Zhang F., Liu Y., Leng J. (2021) A review of shape memory polymers and composites: mechanisms, materials, and applications. *Advanced Materials*. 33(6). Article 2000713. doi: 10.1002/adma.202000713
17. Verma S., Verma V.K. (2022) Shape memory polymers for additive manufacturing: An overview. *Materials Today: Proceedings*. 57. pp. 2077–2081. doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.507
18. Liu Y.P., Gall K., Dunn M.L., Greenberg A.R., Diani J. (2006) Thermomechanics of shape memory polymers: uniaxial experiments and constitutive modeling. *International Journal of Plasticity*. 22. pp. 279–313. doi: 10.1016/j.ijplas.2005.03.004
19. Matveenko V.P., Shardakov I.N., Smetannikov O.Y., Trufanov N.A. (2012) Models of thermomechanical behavior of polymeric materials undergoing glass transition. *Acta Mechanica*. 223(6). pp. 1261–1284. doi: 10.1007/s00707-012-0626-z
20. Kelvin (Thomson) W. (1875) On the theory of viscoelastic fluids. *Mathematics and Physics*. 3. pp. 27–84.
21. Henriques I.R., Borgesa L.A., Costab M.F., Soaresc B.G., Castelloa D.A. (2018) Comparisons of complex modulus provided by different DMA. *Polymer Testing*. 72. pp. 394–406. doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.10.034
22. Korn G., Korn T. (1973) *Spravochnik po matematike* [Handbook of mathematics]. Moscow: Nauka.
23. Smetannikov O.Yu. (2010) Optimizatsiya ostatochnogo progiba krugloy plastinki iz stekluyushchegosya polimera pri neravnomernom okhlazhdenii [Optimization of the residual deflection of a round plate made of vitrified polymer under uneven cooling]. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred – Computational Continuum Mechanics*. 3(1). pp. 81–92. doi: 10.107242/1999-6691/2010.3.1.9
24. Smetannikov O.Yu., Trufanov N.A. (2009) Eksperimental'naya identifikatsiya modeli termomechanicheskogo povedeniya stekluyushchikh polimerov [Experimental identification of a model of thermomechanical behavior of vitrified polymers]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Mekhanika – The Bulletin of Udmurt University. Mechanics*. 4. pp. 133–145. doi: 10.20537/vm090413

Сведения об авторах:

Сметаников Олег Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Вычислительная математика, механика и биомеханика» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: sou2009@mail.ru

Ильиных Глеб Валентинович – ведущий инженер кафедры «Вычислительная математика, механика и биомеханика» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: gleb@ilinyh.ru

Фасхутдинова Юлия Борисовна – аспирант кафедры «Вычислительная математика, механика и биомеханика» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Россия). E-mail: fub26@mail.ru

Information about the authors:

Smetannikov Oleg Yu. (Doctor of Technical Sciences, Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation). E-mail: sou2009@mail.ru

Il'inykh Gleb V. (Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation). E-mail: gleb@ilinyh.ru

Fashkutdinova Yuliya B. (Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation). E-mail: fub26@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24.05.2024; принята к публикации 06.09.2025

The article was submitted 24.05.2024; accepted for publication 06.09.2025