

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 9

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УРАВНЕНИЙ ДЕФОРМАЦИИ
СЕТОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОПЫТОМ

Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая

В настоящее время предложено большое число уравнений деформации высокоэластических материалов (резин). Сравнение некоторых из них с экспериментальными данными было сделано в статьях [1—3].

Буд [1], в результате анализа деформации ненаполненных резин, пришел к выводу, что классическая статистическая теория высокой эластичности [4,5] хорошо описывает деформацию сжатия, а формула Муни [6] — деформацию растяжения, что подтверждает прежние выводы Трелоара [5] и Ривлина и Саундерса [7], показавших, что формула Муни пригодна до 150% растяжения, но плохо описывает другие виды напряженного состояния. Буд считает, что одноосную деформацию от 50% сжатия до 250% растяжения лучше описывает формула Мартина, Рота и Стилера [8].

Бартенев и Хазанович [2], сопоставляя различные виды напряженного состояния, пришли к выводу, что однопараметрическое уравнение статистической теории и двухпараметрические формулы Томаса [9] и Присса [10] не согласуются с опытом. Авторами [2] предложена двухпараметрическая формула, хорошо описывающая различные виды напряженного состояния резины в широких пределах деформаций (до 200—300% растяжения).

Однако в перечисленных работах не сопоставлены на одном и том же экспериментальном материале все наиболее достоверные уравнения деформации. В связи с этим нами такое сопоставление было сделано на базе имеющихся в литературе и вновь полученных (в физической лаборатории НИИ резиновой промышленности) экспериментальных данных об основном растяжении различных сеточных полимеров — ненаполненных резин.

При отборе экспериментальных данных обращалось внимание на то, чтобы данные относились к равновесным или близким к ним деформациям.

Выбор наиболее точного уравнения деформации резин является практически важной задачей в связи с тем, что в настоящее время применяются для расчетов сопротивления резино-технических деталей в статических условиях те или иные из предложенных уравнений без достаточных на то оснований. Цель этой работы — дать сравнительную оценку различных уравнений деформации и определить границы их применения.

Важнейшие однопараметрические, двухпараметрические и трехпараметрические уравнения применительно к одноосному напряженному состоянию приводятся ниже.

Согласно классической статистической теории

$$\sigma = G\varepsilon_{ob} = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right), \quad (1)$$

где σ — истинное напряжение, G — модуль сдвига, $G = NkT$, N — число цепей пространственной сетки в единице объема, k — константа Больцмана.

мана, T — абсолютная температура, $\varepsilon_{об}$ — «обобщенная координата» деформации, $\varepsilon_{об} = \lambda^2 - (1/\lambda)$, λ — кратность растяжения (при растяжении $\lambda > 1$, при сжатии $\lambda < 1$).

В наших работах [11—16] было показано, что в координатах σ — истинное напряжение и ε — деформация кривые растяжения в пределах 100—200% выражаются практически прямыми линиями, что соответствует уравнению:

$$\sigma = E_{\infty} \varepsilon_{об} = E_{\infty} (\lambda - 1), \quad (2)$$

где E_{∞} — равновесный высокоэластический модуль, $E_{\infty} = c' TN^{1/2}$, c' — константа, зависящая от типа каучука [12, 16], $\varepsilon_{об} = \lambda - 1$ в этом случае совпадает с деформацией ε . В дальнейшем это уравнение было подтверждено в ряде зарубежных работ [17—22].

Однопараметрический закон деформации, предложенный в работе [2], имеет для одноосной деформации следующий вид:

$$\sigma = A \varepsilon_{об} = A \left(\lambda - \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \right), \quad (3)$$

где A — постоянная, зависящая от типа каучука, густоты пространственной сетки и пропорциональная абсолютной температуре, «обобщенная координата» $\varepsilon_{об} = \lambda - (1/\sqrt{\lambda})$.

Уравнения (1—3) являются первым приближением общей зависимости и заведомо непригодны в области больших высокоэластических деформаций. Большие деформации описываются уравнениями, содержащими два и более параметров.

Впервые уравнение с двумя постоянными было предложено Гатчеком [23] и Ариано [24]. Это — уравнение гиперболы

$$\sigma = \frac{eb}{a - e}, \quad (4)$$

где a и b — константы.

Позже Вильдштутом [25] было предложено уравнение, содержащее четыре константы a , b , c и d :

$$\sigma^2 + ae^2 + bse + cs + de = 0. \quad (5)$$

Определение констант в этих эмпирических уравнениях производится графически и весьма громоздко. Согласно Вильдштуту уравнение (4) удовлетворительно совпадает с опытом лишь для слабо вулканизованных резин в области небольших растяжений. Уравнение (5) удовлетворительно описывает данные, что естественно для уравнения с четырьмя постоянными. Главным недостатком этих уравнений является отсутствие какого-либо физического смысла констант, входящих в эти уравнения.

В последнее время за рубежом, убедившись в значительном расхождении теоретического уравнения (1) с опытом, рекомендуют полуэмпирические формулы, содержащие две и более констант, определяемых из опыта. Примером двухпараметрических формул являются формулы Муни [6]* и Мартина, Рота и Стилера [8]. Эти формулы при условии несжимаемости резины, т. е. при справедливости зависимости $\sigma = f\lambda$, где f — условное напряжение, отнесенное к начальному сечению образца для одноосного, напряженного состояния, принимают вид: формула Муни

$$\sigma = C_1 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + C_2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (6)$$

с константами C_1 и C_2 , причем первая часть этой формулы совпадает с уравнением (1), если $C_1 = G$.

* Трелоар [26] считает эту формулу лучшей.

Формула Мартина, Рота и Стилера

$$\sigma = E \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \exp \left\{ D \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \right\}, \quad (7)$$

где E и D — константы.

В работе [2] Бартеневым и Хазановичем предложено двухпараметрическое уравнение, которое для одноосного растяжения и сжатия имеет следующий вид:

$$\sigma = A \left(\lambda - \frac{1}{V\lambda} \right) \left\{ 1 + B \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) + 2B \left(\lambda + \frac{1}{V\lambda} \right) \left(\lambda + \frac{2}{V\lambda} - 3 \right) \right\}, \quad (8)$$

где A и B — константы, определяемые из опыта.

Примером трехпараметрического уравнения может служить предложенный недавно Загорским [27] упругий потенциал, из которого следует для деформации растяжения уравнение:

$$\sigma = A (\lambda^4 - 1) + B (\lambda^2 - 1) + C (\lambda - 1), \quad (9)$$

где A , B и C — константы.

Одно из возможных общих выражений упругого потенциала высокоЭластических материалов в виде бесконечной суммы определенного вида членов предложено Ривдином [28]. Первое приближение этого ряда дает формулу (1), второе — формулу (6).

Постоянные, входящие в одношарметрические уравнения (1), (2) и (3), были определены из наклона соответствующих зависимостей σ — ε_{06} . Для сравнения различных сеточных полимеров * на соответствующих

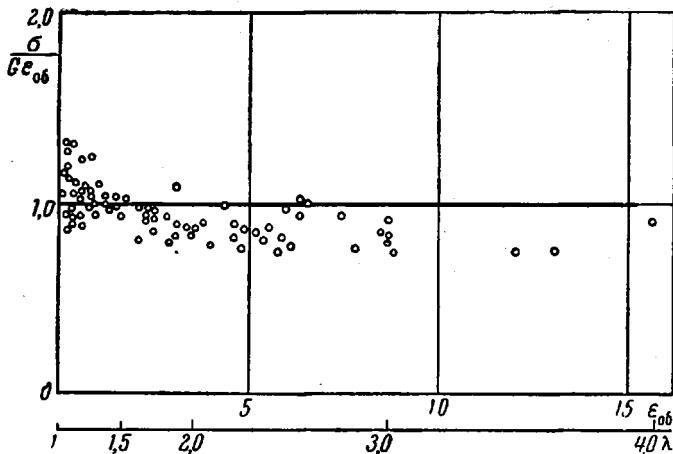


Рис. 1. Сравнение уравнения (1), которому соответствует прямая $\sigma/G\varepsilon_{06} = 1$, с экспериментальными данными для резин из различных каучуков

графиках удобно рассматривать зависимость между отношением истинного напряжения к постоянной G , E_∞ или A и деформацией, а также зависимости между отношением истинного напряжения к произведению соответствующей постоянной на ε_{06} и деформацией (рис. 1—6). В табл. 1 приведены значения постоянных.

На рис. 1 и 2 приведены данные для резин из разных каучуков и сопоставлены с уравнением (1), которое на рис. 1 соответствует прямой, парал-

* Резин из натурального каучука по данным [18, 19, 21] и нашим данным, из бутадиенстирольного каучука по данным [20, 29] и нашим данным, из бутадиенинитрильных каучуков по данным [17, 22, 30], из бутилкаучука по данным [17] и нашим данным и хлоропренового каучука по данным [22].

лельной оси абсцисс, а на рис. 2 соответствует прямой, проходящей через начало координат. Рис. 1 показывает расхождение экспериментальных данных с теорией — точки не группируются около прямой ($\sigma/G\epsilon_{06} = 1$).

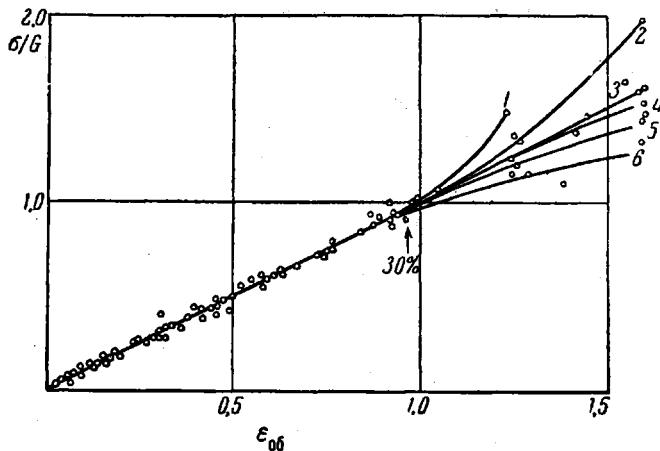


Рис. 2. Сравнение уравнения (1), которому соответствует биссектриса, с экспериментальными данными для резин:

1 — СКС-30 [29]; 2 — бутилкаучук (наши данные); 3 — СКС-30 (наши данные), паракрил-35 [17]; Хайкар [22], GRI [17]; 4 — СКН [30] и др.; 5 — НК [19, 21]; 6 — Буна S (наши данные); неопрен [22]

$$\epsilon_{06} = \lambda^2 - \frac{1}{\lambda}$$

Разброс точек в области малых деформаций (рис. 1) связан с малой точностью измерений в этой области. Рис. 2 позволяет уточнить область применения уравнения (1). Только до 30% растяжения точки ложатся на прямую, соответствующую уравнению (1).

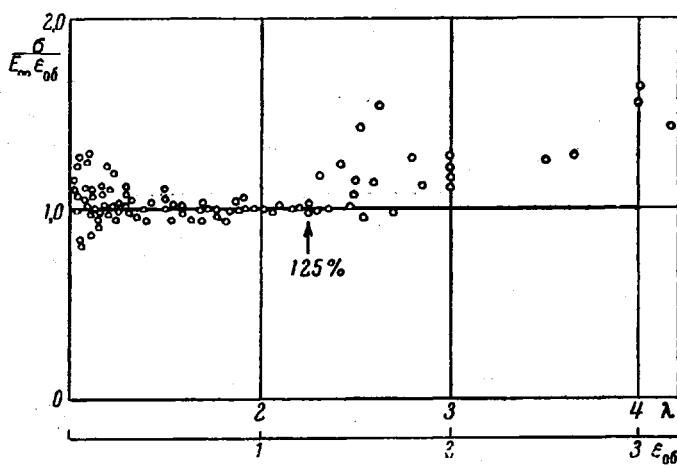


Рис. 3. Сравнение уравнения (2), которому соответствует прямая $\sigma/E_\infty \epsilon_{06} = 1$, с экспериментальными данными для резин из различных каучуков

Из рис. 3 и 4 следует, что данные хорошо ложатся на теоретическую прямую (формула (2)) до 125% растяжения. К тому же рассеяние точек на рис. 4 мало по сравнению с рис. 2.

Формула (3) согласуется с экспериментом до 100% растяжения, что видно из рис. 5 и 6.

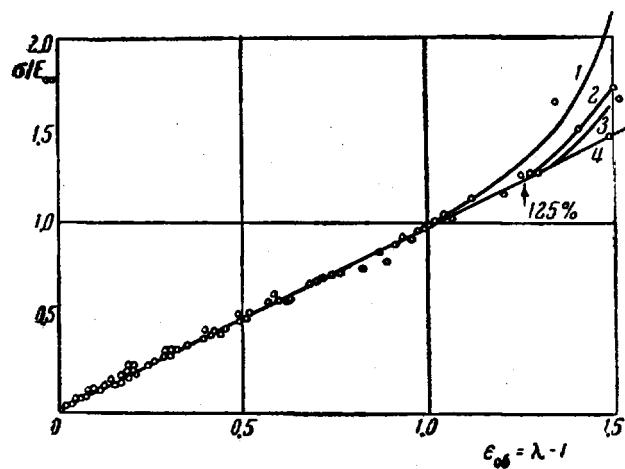


Рис. 4. Сравнение уравнения (2), которому соответствует биссектриса, с экспериментальными данными для резин:
1 — неопрен [22]; 2 — бутилкаучук (наши данные); 3 — НК [19, 21];
4 — СНС-30 и др.

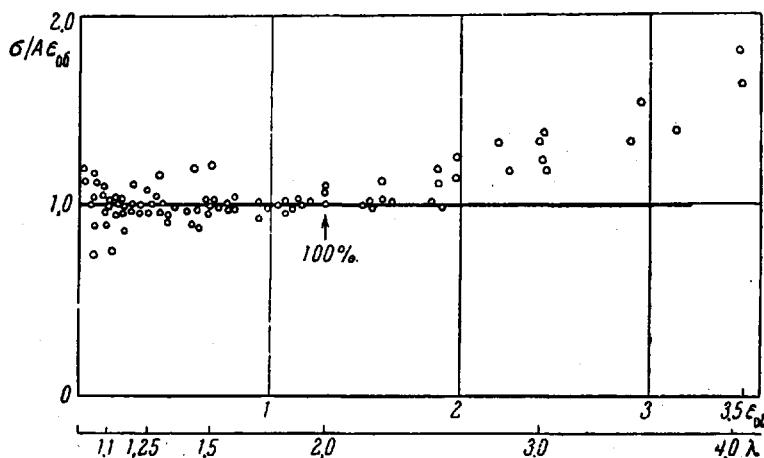


Рис. 5. Сравнение уравнения (3), которому соответствует прямая $\sigma/A\epsilon_{00} = 1$, с экспериментальными данными для резин из различных каучуков

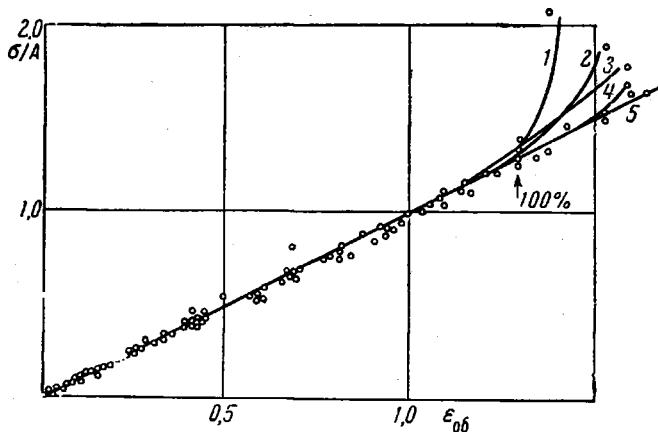


Рис. 6. Сравнение уравнения (3), которому соответствует биссектриса, с экспериментальными данными для резин:
1 — НК [19]; 2 — бутилкаучук (наши данные); 3 — GRS [20]; 4 — бутилкаучук (наши данные); 5 — СНС-30 и др.

$$\epsilon_{00} = \lambda - \frac{1}{V\lambda}$$

Таблица 1

Значения постоянных однопараметрических уравнений для различных сеточных полимеров

Постоянные	Резины на основе каучуков																			
	НК [18]		НК [21]		НК [19]		НК, наши данные		GRS [20]		СКС-30 [29]		Буна-S, наши данные	СКН [30]	Паракрил [17]	Хайкар [22]	Бутил, наши данные		GRI [17]	Неопрен [22]
	№ 2	№ 1																		
$C_1, \text{ кГ/см}^2$	5,5	4,4	4,2	3,4	3,3	4,1	7,1	2,2	7,2	7,3	6,1	2,3	0,6	3,6	10,4					
$E_\infty, \text{ кГ/см}^2$	16,6	12,8	12,8	9,7	10,5	12,7	22,4	6,0	23,5	20,3	18,3	7,0	1,9	9,4	28,0					
$A, \text{ кГ/см}^2$	11,7	9,8	9,4	7,5	7,5	9,0	13,8	4,6	16,4	13,7	14,0	1,5	5,3	6,5	21,5					

Таблица 2

Значения постоянных двухпараметрических уравнений для различных сеточных полимеров

Постоянные	Резины на основе каучуков									
	НК, наши данные	НК [21]	НК [19]	GRS [20]	Буна-S, наши данные	СКН [30]	Хайкар [22]	Неопрен [22]	Бутил, наши данные	Хлоропрен, наши данные
$C_1, \text{ кГ/см}^2$	1,9	2,85	2,85	2,20	0,78	3,95	3,30	5,25	0,87	1,9
$C_2, \text{ кГ/см}^2$	1,72	1,57	1,57	1,58	1,82	4,85	3,64	5,9	2,2	5,0
$E, \text{ кГ/см}^2$	10,0	13,2	12,0	10,0	7,24	23,0	19,1	22,91	6,31	13,18
D , безразмерная	0,356	0,38	0,51	0,482	0,371	0,452	1,145	2,10	1,67	1,416
$A, \text{ кГ/см}^2$	6,55	8,54	8,87	6,65	3,97	15,61	12,72	19,78	9,56	4,47
B , безразмерная	0,0199	0,0211	0,0288	0,0256	0,0202	0,0141	0,0173	0,0177	0,0209	0,043

Таким образом, из имеющихся однопараметрических уравнений лучшими являются уравнения (2) и (3). Однако для расчетов рекомендуется формула (3), так как соответствующий ей упругий потенциал

$$\Phi = A(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3) \quad (10)$$

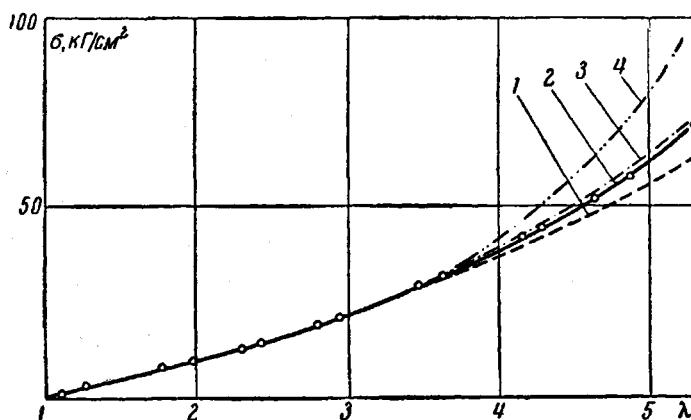


Рис. 7. Сравнение уравнений (6) — кривая 1, (7) — кривая 3, (8) — кривая 2 и (9) — кривая 4 с экспериментом для резин из НК (наши данные)

позволяет производить расчет резин и при других видах напряженного состояния.

В уравнении (6) коэффициенты C_1 и C_2 определены из экспериментальных данных, выраженных в координатах $\sigma/(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ и λ^{-1} различными

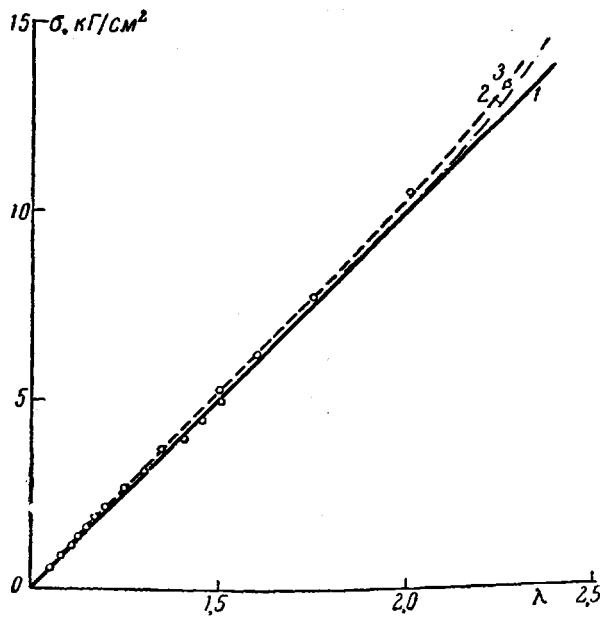


Рис. 8. Сравнение уравнений (6) — кривая 3, (7) — кривая 2 и (8) — кривая 1, для резины из ГРС по данным [20]

прямыми для каждого материала. В уравнении (7) коэффициенты E и D определяются из прямых в координатах $\lg(\sigma/1 - \lambda^{-1})$ и $\lambda - \lambda^{-1}$. Коэффициенты A и B в формуле (8) найдены из прямых в координатах $y - x$,

которым соответствует уравнение $y = A(x + B)$. Значения констант приведены в табл. 2.

На рис. 7 и 8 приведены данные для резин из натурального и бутадиенстирольного каучуков в координатах σ , ε и вычерчены кривые, рассчитанные по двухпараметрическим формулам. На рис. 7 приведена также кривая, рассчитанная по трехпараметрической формуле Загорского.

В области малых и средних растяжений (рис. 7) различия между различными уравнениями деформации не наблюдается в масштабе графика. При больших растяжениях лучшими являются уравнения (7) и (8). Уравнения (6) и (9) дают кривые, заметно отклоняющиеся от экспериментальных данных.

На рис. 8 представлены данные для резины из бутадиенстирольного каучука. В области малых растяжений все двухпараметрические уравнения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. В области средних деформаций лучшими являются формулы (6) и (7).

Выходы

Уравнение (1) статистической теории деформации сеточных полимеров описывает растяжение резин до 30%.

Из однопараметрических уравнений деформации сеточных полимеров (ненаполненных резин) лучшими являются уравнения (2) и (3), пригодные до 100% растяжения. Однако уравнение (3) предпочтительнее, так как ему соответствует простой вид упругого потенциала (10).

Двухпараметрические уравнения Муни (6), Бартенева и Хазановича (8) и Мартина, Рота и Стилера (7) достаточно хорошо описывают равновесную кривую растяжения сеточных полимеров вплоть до разрыва.

НИИ резиновой промышленности
и Проблемная лаборатория физики
полимеров МГПИ им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Wood, J. Res. Nat. Bur. Standarts, 60, 193, 1958.
2. Г. М. Бартенев, Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 2, 20, 1960.
3. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницевая, Изв. АН СССР, отд. техн. наук (механика и машиноведение), 1961, 175.
4. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., М., 1953.
5. L. R. G. Treloar, Proc. Phys. Soc., 60, 135, 1948.
6. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
7. R. S. Rivlin, D. W. Saunders, Phil. Trans., A243, 251, 1951.
8. G. M. Martin, F. L. Roth, R. D. Stiehler, Trans. Inst. Rubber Industr., 32, 189, 1956.
9. A. G. Thomas, Trans. Faraday Soc., 51, 599, 1955.
10. Л. С. Присс, Докл. АН СССР, 116, 225, 1957; Ж. техн. физики, 28, 363, 1958.
11. Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., 12, 241, 1950; Ж. техн. физики, 20, 461, 1950; 22, 1154, 1952; Докл. АН СССР, 84, 689, 1952.
12. Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., 11, 57, 1949.
13. Л. А. Вишницевая, Труды НИИРП, сб. 1, стр. 53, Госхимиздат, 1954.
14. Л. А. Вишницевая, В. И. Новиков, Труды НИИРП, сб. 2, стр. 27, Госхимиздат, 1955.
15. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницевая, Коллоидн. ж., 18, 135, 1956.
16. Л. А. Вишницевая, Коллоидн. ж., 21, 370, 1959.
17. F. P. Baldwin, J. F. Ivory, R. L. Anthony, J. Appl. Phys., 26, 750, 1955.
18. M. J. Forster, J. Appl. Phys., 26, 1104, 1955.
19. R. L. Anthony, O. Caston, E. Guth, J. Appl. Phys., 16, 826, 1942.
20. F. L. Roth, L. A. Wood, J. Appl. Phys., 15, 749, 1944.
21. L. A. Wood, F. L. Roth, J. Appl. Phys., 15, 731, 1944.
22. L. F. Peterson, R. L. Anthony, E. Guth, Industr. and Engng. Chem., 34, 1349, 1944.
23. O. Hatzschek, J. Soc. Chem. Industr., 40, 251T, 1921.
24. O. Ariano, India-Rubb. J., 72, 271, 1926.
25. A. J. Wildschut, Physica, 10, 65, 1943.

26. L. R. G. Treloar, Современное состояние теории больших эластических деформаций, сб. The Rheology of Elastomers под ред. Р. Мосон, N. Wooley, Pergamon Press, 1957, стр. 1—16.
27. S. Zahorski, Arch. mech. stosowanej, 11, 613, 1959.
28. R. S. Rivlin, Phil. Trans., A 240, 459, 1948; A241, 379, 1949.
29. Г. М. Бартенев, В. И. Новиков, Докл. АН СССР, 91, 1027, 1953.
30. В. Е. Гуль, Т. В. Дорохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 13, 339, 1951.

**COMPARISON OF VARIOUS EQUATIONS FOR THE DEFORMATION
OF NETWORK POLYMERS WITH EXPERIMENT**

G. M. Bartenev, L. A. Vishnitskaya

S u m m a r y

The equation (1) of the statistical theory of network polymer deformation correctly describes the stretching of rubber up to 30% elongation. Of the single parameter equations for the deformation of network polymers (unfilled rubbers) the best are (2) and (3), valid for elongation up to 100%. Equation (3) is given preference because it corresponds with a simple form of the elasticity potential (10). The two-parameter equations of Mooney (6), Bartenev and Khazanovich (8) and Martin, Roth and Stiehler (7) quite satisfactorily describe the equilibrium stretching of network polymers up to the point of rupture.