Том (А) XXIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1981 № 11

УДК 541.64:539.2

ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Згаевский В. Э., Патлажан С. А., Ивин В. В.

Построена теория высокоэластических свойств несжимаемых полимерных сеток с пространственно-флуктуирующим модулем сдвига. Проведена экспериментальная проверка полученных соотношений.

Изучение влияния структурной неоднородности на механические свойства полимерных сеток представляет сегодня актуальную задачу. В настоящее время получены определенные результаты при макроскопическом описании упругих свойств в корреляционном приближении теории случайных функций [1]. Особенность такого подхода заключается в том, что не рассматривается детальная структура областей неоднородности; принимаются во внимание лишь пространственные флуктуации модулей упругости. Корреляционная теория, однако, справедлива лишь при малой степени неоднородности: либо малой концентрации областей с разными упругими характеристиками, либо малой амплитуде изменения модулей упругости. Это приводит к ограниченности ее практического применения.

В данной работе строится общая корреляционная теория (без дополнительных предположений об изотропности полевых моментов второго порядка [1]) равновесного поведения упругих неоднородных несжимаемых полимерных сеток при конечных деформациях. Делается попытка распространить полученные результаты на случай материалов с произвольным отклонением от однородности. Приводятся данные экспериментальной проверки выведенных соотношений.

Под неоднородной полимерной сеткой будем понимать несжимаемый материал, модуль сдвига которого является случайной функцией координат точек тела. Разобьем это тело на элементарные объемы, в пределах которых материал можно считать однородным. Предположим, что закон деформирования в этих объемах задается уравнением теории высокоэластичности [2]

$$\sigma_{ik}=G\lambda_{ip}\lambda_{kp}-p\delta_{ik}, \tag{1}$$

где σ_{ik} — тензор напряжений; $G=2C_1$ — модуль сдвига; C_1 — первая константа Муни; $\lambda_{ik}=\dfrac{\partial x_k}{\partial x_i^0}$; x_i^0 и x_k — компоненты радиус-вектора точки среды до и после деформирования соответственно; p — давление; δ_{ik} — символ Кронекера. По дважды повторяющимся индексам, как обычно, проводится суммирование.

Усредняя левую и правую части уравнения (1) по объему тела, получим с точностью до моментов второго порядка

$$\langle\sigma_{ik}\rangle=\langle G\rangle\langle\lambda_{ip}\rangle\langle\lambda_{kp}\rangle+\langle\lambda_{ip}\rangle\langle G'\lambda_{kp}'\rangle+\langle\lambda_{kp}\rangle\langle G'\lambda_{ip}'\rangle+$$
$$+\langle G\rangle\langle\lambda_{ip}'\lambda_{kp}'\rangle-\langle p\rangle\delta_{ik}. \tag{2}$$

Здесь угловые скобки обозначают операцию усреднения; $G'=G-\langle G\rangle$, $\lambda_{ik}'=\lambda_{ik}-\langle\lambda_{ik}\rangle$ — отклонения от средних значений модуля сдвига и тензора деформации.

Моменты, входящие в выражение (2), можно найти из уравнения равновесия

$$\partial\sigma_{ik}/\partial x_k=0 \tag{3}$$

и условия несжимаемости

$$\det\lambda=1 \tag{4}$$

С этой целью выразим соотношения (3) и (4) через пространственно флуктуирующие величины. Тогда при условии однородности средней деформации $\langle\lambda_{ik}\rangle=\lambda_{(i)}\delta_{ik}$ (по индексу, заключенному в круглые скобки, суммирование не проводится) с точностью до членов первого порядка по флуктуациям упругих полей и модуля сдвига преобразуем выражение (1) к уравнению

$$\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{\lambda_{ik,k}'}{\lambda_i}+\frac{\lambda_{ki,k}}{\lambda_k}\right)=\frac{1}{\langle G\rangle}\left(\frac{1}{\lambda_{(i)}^2}p_{,i}'-G_{,i}'\right), \tag{5}$$

где индекс после запятой означает дифференцирование по соответствующей координате точки тела до деформации.

Аналогичным образом из уравнения (4) находим

$$\sum_{k=1}^{3}\frac{\lambda_{kk}'}{\lambda_k}=0 \tag{6}$$

Из соотношений (5) и (6) вытекает также условие

$$\sum_{k=1}^{3}\left(\frac{1}{\lambda_k^2}p_{,kk}'-G_{,kk}'\right)=0 \tag{7}$$

Уравнения (5)—(7) позволяют найти связь между различными моментами, входящими в выражение (2), и в конечном счете выразить их через момент $\langle G'G'\rangle$, характеризующий меру неоднородности полимерной сетки (формулы (16) и (21)). Подставляя вычисленные моменты в соотношение (2) получим для одноосного ($\lambda_1=\lambda$, $\lambda_2=\lambda_3=\lambda^{-1/2}$) растяжения среднее напряжение вдоль главной оси

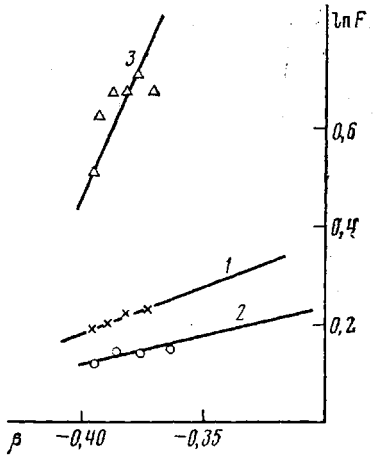
$$\begin{gathered}\sigma\equiv\langle\sigma_{11}\rangle=\langle G\rangle\left(\lambda^2-\frac{1}{\lambda}\right)[1+\beta(\lambda)K],\\ \text{где}\quad \beta(\lambda)=-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}a^2(a^2-1)\left[3-\frac{1}{2a}(3a^2-1)\ln\left|\frac{a+1}{a-1}\right|\right]\cdot\\ a^2=\lambda^3/(\lambda^3-1),\quad K=\langle G'G'\rangle/\langle G\rangle^2,\end{gathered} \tag{8}$$

а значение $\langle G'G'\rangle$ взято в нуле.

Из формулы (8) видно, что закон деформирования неоднородной сетки отличается от закона деформирования однородного полимера. Как следует из полученного соотношения, неоднородная сетка в корреляционном приближении характеризуется двумя константами — средним модулем сдвига $\langle G\rangle$ и мерой неоднородности K. При $K=0$ выражение (8) совпадает с известным соотношением для однородной сетки [2]. При изменении λ от единицы (недеформированное состояние) до бесконечности, функция $\beta(\lambda)$ монотонно возрастает в пределах $-{}^2/_5\leqslant\beta(\lambda)\leqslant-{}^1/_3$. Предел $\beta(\lambda)$ при λ, стремящимся к единице, совпадает с результатом корреляционной теории упругих микронеоднородных сред, компоненты которых несжимаемы и описываются законом Гука [3].

Решение данной задачи в предположении изотропности всех моментов [1] приводит к более простому выражению для $\beta(\lambda)$ с небольшим изменением пределов этой функции (приложение).

Ограничение корреляционного приближения ($K \ll 1$) может быть преодолено с помощью приема, предложенного в работе [4] и успешно развитого в работе [5]. Суть его заключается в следующем. Предполагается, что неоднородное тело состоит из совокупности различных групп неоднородностей. Размеры неоднородностей каждой группы примерно одинаковы и резко отличаются от размеров неоднородностей, входящих в другие группы. При этом объемная доля, приходящаяся на каждую группу, предполагается малой, хотя суммарная концентрация всех неоднородностей в материале может быть достаточно большой. По отношению к неоднородностям наибольшего размера окружающую их среду предлагается рассматривать как однородную с упругими характеристиками, равными эффективным характеристикам неоднородного материала, включающего неоднородности меньших размеров. В нашем случае предполагается, что такой материал можно описывать относительно каждой группы неоднородностей корреляционной теорией. В этом случае в соответствии с указанным приемом из выражения (8) получим уравнение



Зависимость $\ln F$ от $\beta(\lambda)$ для трех образцов. $K=1{,}18$ (*1*); 0,45 (*2*); 2,64 (*3*)

$$\frac{d\sigma}{\sigma}=\beta(\lambda)\,dK \qquad (9)$$

со следующими нулевыми условиями: при $K=0$ $\sigma=\langle G\rangle(\lambda^2-1/\lambda)$. Интегрирование уравнения (9) дает

$$\sigma=\langle G\rangle\left(\lambda^2-\frac{1}{\lambda}\right)\exp[\beta(\lambda)K], \qquad (10)$$

где K — мера неоднородности среды. При $K \ll 1$ формула (10) сводится к полученному ранее выражению (8).

Эксперимент по определению K проводили с учетом допущений, принятых при выводе формулы (10): процесс деформирования был равновесным и обратимым, а испытуемое тело — несжимаемо. В связи с этим образцы в форме гантелек с цилиндрической рабочей частью диаметром 0,5 и длиной 3 см испытывали при ступенчатом нагружении. Удлинение при растяжении измеряли катетометром КМ-8 между метками на рабочей части образца с погрешностью ±0,0015 см. С той же точностью измеряли диаметр образца.

Материал для образцов готовили сшиванием смеси бутилкаучука и трансформаторного масла в отношении ~30 : 70% (по весу) отверждающими агентами (включая MnO_2) в количестве 9%. Объем образцов оставался постоянным до удлинения $\lambda \leqslant 2$. На рисунке приведены зависимости $\ln F$ от $\beta(\lambda)$ для образцов этой партии $\left[F=\frac{\sigma}{\langle G\rangle}\left(\lambda^2-\frac{1}{\lambda}\right)^{-1}\right]$. Погрешность определения F и $\beta(\lambda)$ не превышает 3%. Этим образцам соответствуют величины $\langle G\rangle$, равные 2,24; 1,39 и 3,39 Н/см² и $K=1{,}18$; 0,45 и 2,64 соответственно. Судя по величине $K>1$ данные образцы можно охарактеризовать как сильнонеоднородные. Этот тип сеток может быть описан формулой (10).

Подчеркнем, что обработка полученных экспериментальных данных по уравнению Муни — Ривлина приводит к отрицательному значению второй константы Муни C_2, что указывает на неприменимость его для описания таких материалов. Отметим также, что в случае $C_2>0$ зависимость $\ln F$ от $\beta(\lambda)$ имеет отрицательный наклон (т. е. $K<0$). Это указывает на некорректность применения уравнения (10) для описания таких сеток. Исследованные нами партии бутилкаучука с разным количеством пластификато-

ра и густоты сеток в 20% случаев могут быть отнесены к типу сеток, описываемых уравнением (10).

Приложение

При одноосном растяжении вдоль оси x_1^0 имеют место следующие соотношения:

$$\langle\lambda_{ik}\rangle=\lambda\delta_{i1}\delta_{k1}+\lambda^{-1/2}(\delta_{i2}\delta_{k2}+\delta_{i3}\delta_{k3}),\qquad \langle\sigma_{ik}\rangle=\sigma\delta_{i1}\delta_{k1} \tag{11}$$

Подставляя их в выражение (2), получим

$$\sigma=\langle G\rangle\left(\lambda^2-\frac{1}{\lambda}\right)+2(\lambda\langle\lambda_{11}'G'\rangle-\lambda^{-1/2}\langle\lambda_{22}'G'\rangle)+\langle G\rangle(\langle\lambda_{1p}'\lambda_{1p}'\rangle-\langle\lambda_{2p}'\lambda_{2p}'\rangle), \tag{12}$$

где значения моментов взяты в нулевой точке.

Для определения моментов, входящих в выражение (12), умножим уравнение (6) в точке $x_i^0+y_i^0$ на $G'(x_i^0)$ и усредним по объему. В результате в точке y_i^0 имеет место уравнение

$$\sum_{k=1}^{3}\lambda_k^{-1}\langle\lambda_{kk}'G'\rangle=0 \tag{13}$$

Применяя аналогичную процедуру к уравнениям (5) и (7) с учетом соотношения (13), получим

$$\langle G'\lambda_{ik}'\rangle_{,ss}=\langle G\rangle^{-1}[\lambda_{(i)}\langle G'G'\rangle_{,ik}-\lambda_{(i)}^{-1}\langle p'G'\rangle_{,ik}] \tag{14}$$

$$\sum_{s=1}^{3}\lambda_s^{-2}\langle p'G'\rangle_{,ss}=\langle G'G'\rangle_{,kk} \tag{15}$$

В недеформированном состоянии полимерная сетка изотропна, поэтому $\langle G'G'\rangle$ зависит только от $(y_iy_i)^{1/2}$. С учетом этого из уравнений (14) и (15) находим решение в нулевой точке

$$\langle G'\lambda_{ik}'\rangle=-\langle G\rangle\left(\frac{1}{3}\lambda_{(i)}\delta_{ik}-\frac{1}{4\pi\lambda_{(i)}}I_{ik}^{(1)}\right)K, \tag{16}$$

где $I_{ik}^{(p)}=\int\frac{n_in_k\,d\Omega}{\left[\sum\left(\frac{n_s}{\lambda_s}\right)^2\right]^p}$, $n_i=\frac{x_i^0}{\sqrt{x_s^0x_s^0}}$, $d\Omega$ — элемент телесного угла.

Далее, умножая соотношение (5) в точке $x_i^0+y_i^0$ на флуктуацию смещения $u_k=x_k-x_k^0$ и усредняя по объему с учетом соотношения $\langle\lambda'_{is,s}u_k'\rangle=\langle\lambda_{is}'\lambda_{ks}'\rangle$, получим

$$\langle\lambda_{is}'\lambda_{ks}'\rangle=\langle G\rangle^{-1}(\lambda_{(i)}^{-1}\langle p'\lambda_{ik}'\rangle-\lambda_{(i)}\langle G'\lambda_{ik}'\rangle) \tag{17}$$

Для определения момента $\langle p'\lambda_{ik}'\rangle$ заменив в выражениях (14) и (15) G' на p', находим

$$\langle p'\lambda_{ik}'\rangle_{,ss}=\langle G\rangle^{-1}(\lambda_{(i)}\langle G'p'\rangle_{,ik}-\lambda_{(i)}^{-1}\langle p'p'\rangle_{,ik}) \tag{18}$$

и

$$\sum_{k=1}^{3}\lambda_k^{-2}\langle p'p'\rangle_{,kk}=\langle G'p'\rangle_{,ss} \tag{19}$$

Замыкая полученные уравнения уравнением

$$\sum_{k=1}^{3}\lambda_k^{-2}\langle p'G'\rangle_{,kk}=\langle G'G'\rangle_{,ss}, \tag{20}$$

которое легко вывести из соотношения (7), и, решая систему уравнений (17) — (20), найдем связь искомого момента $\langle\lambda_{is}'\lambda_{ks}'\rangle$ с мерой неоднородности K

$$\langle\lambda_{is}'\lambda_{ks}'\rangle=\left[\frac{1}{3}\lambda_{(i)}^2\delta_{ik}-\frac{1}{2\pi}I_{ik}^{(1)}+\frac{1}{4\pi\lambda_{(i)}^2}I_{ik}^{(2)}\right]K \tag{21}$$

Отсюда, вычисляя интегралы $I_{ik}^{1)}$ и $I_{ik}^{(2)}$ и подставляя соотношения (16) и (21) в выражение (12), приходим к формуле (8).

Можно показать, что в предположении об изотропности момента $\langle p'G' \rangle$ вид функции $\beta(\lambda)$ упрощается, а интервал изменения ее при $1 \leqslant \lambda < \infty$ лежит в пределах $-{}^2/_3 \leqslant \beta(\lambda) \leqslant -{}^1/_3$ [6].

Такое же предположение относительно $\langle p'\lambda_{ik}' \rangle$ и $\langle G'\lambda_{ik}' \rangle$ дает интервал $-\frac{2}{3} \leqslant \beta(\lambda) \leqslant -\frac{5}{9}$ [1]. Незначительные изменения интервалов по сравнению с точными предельными значениями $\beta(\lambda)$ свидетельствуют о слабой чувствительности анизотропии моментов по отношению к степени растяжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Згаевский В. Э.* Большие упругие деформации полимерной сетки со случайным распределением числа узлов в пространстве.– Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 569.
2. *Грин А., Адкинс Дж.* Большие упругие деформации и нелинейная механика сплошных сред. М.: Мир, 1965.
3. *Шермергор Т. Д.* Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977.
4. *Bruggeman D. A. G.* Berechnung Verschiedener Phisikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen.– Ann. Phys., 1935, B. 24, № 7, S. 636.
5. *Вавакин А. С., Салганик Р. Л.* Об эффективных характеристиках неоднородных сред с изолированными неоднородностями.– Изв. АН СССР. Механика твердого тела, 1975, № 3, с. 65.
6. *Згаевский В. Э., Ивин В. В.* Современные проблемы физики и химии каучука и резины.– В кн.: Препринты Международной конференции по каучуку и резине. Киев: 1978, № 2, А27.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 17.VII.1980

HIGH-ELASTIC PROPERTIES OF POLYMER NETWORKS OF INHOMOGENEOUS STRUCTURE

Zgaevskii V. E., Patlazhan S. A., Ivin V. V.

Summary

The theory of high-elastic properties of non-contracted networks with space-fluctuating shear modulus is built. The obtained relations are experimentally checked.