ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 34 1992 № 10

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. А. С. Баланкин, А. Л. Бугримов

ФРАКТАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ И ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

На основе представлений о масштабной инвариантности структуры полимеров построена фрактальная теория упругости и высокоэластичности. Теоретическая зависимость между деформацией и действующим напряжением $F(\lambda)$ хорошо согласуется с экспериментом во всем исследованном диапазоне изменения λ без привлечения подгоночных параметров. В пределе бесконечно малых деформаций $|\lambda - 1| \ll 1$ полученное соотношение $F(\lambda)$ переходит в классический обобщенный закон Гука.

Экспериментальные данные по упругости эластомеров обычно интерпретируются либо в рамках классической теории энтропийной упругости, либо на основе эмпирических зависимостей функции упругого потенциала полимера от инвариантов деформации [1, 2]. Последний метод позволяет достичь лучшей аппроксимации экспериментальных данных, но не дает ответа на вопрос о физической природе описываемых эффектов. Классическая теория высокоэластичности, имеющая ясную физическую основу, не согласуется с экспериментом.

Известно [1, 3], что полимерные сетки имеют самоподобную структуру, причем если фрактальная размерность отдельной полимерной цепи $d_f = 2$ [1], то размерность полимера может иметь и дробное значение, лежащее в пределах $2 \le d_f \le 3$ [3]. При теоретическом моделировании упругого поведения как регулярных, так и случайных фракталов обычно рассматриваются два предельных случая изотропных и центральных сил упругости [4]. Численные эксперименты показали [5], что задачи об упругости полимерной сетки в случае изотропных и центральных сил упругости относятся к разным классам универсальности. Кроме того, при численном моделировании упругости перколяционных сеток на плоскости установлено [6], что независимо от значений локальных параметров упругости коэффициент Пуассона ν хаотических перколяционных сеток имеет универсальные предельные значения при $L/\xi_c \ll 1$ и $L/\xi_c \gg 1$, где L — размер сетки, а ξ_c — радиус корреляции.

В ряде работ [3, 7] отмечалась аналогия между упругим поведением самоподобных структур, в частности полимерных сеток, и случайной пружины, размеры которой превышают некоторый характерный пространственный масштаб. В работе [7] на основе этой аналогии была предложена эвристическая картина упругого поведения фракталов. Согласно этой картине, при приложении нагрузки деформация происходит на масштабах, превышающих некоторую определенную длину, зависящую от действующего

напряжения σ_{ij}. Эвристическая картина позволяет построить теорию энтропийной упругости и высокоэластичности фракталов по аналогии с классической теорией упругости твердых тел. В основе последней лежат два экспериментально установленных закона [8]: закон Гука, согласно которому относительная деформация ε твердого тела пропорциональна действующему напряжению, и закон Пуассона, постулирующий эффект поперечных деформаций $\varepsilon_{\perp} = -\nu\varepsilon_{\parallel}$ в отсутствие соответствующих напряжений (ν — коэффициент Пуассона).

Для построения теории упругости фракталов также постулируем два утверждения.

1. Упругая деформация упругоизотропного фрактала под действием внешней силы F, отнесенной к единичному сечению, приводит к появлению единственного нового характерного масштаба длины L_F, причем

$$F = \frac{\partial U}{\partial L_F} - T\frac{\partial S}{\partial L_F}, \tag{1}$$

где первый член обусловлен энергетической, а второй — энтропийной составляющими упругости фрактала.

2. При упругой деформации упругоизотропного фрактала самоподобие сохраняется, т. е.

$$d_f = \text{const} \tag{2}$$

Изменение конфигурационной энтропии при упругой деформации d_f-мерного фрактала в d-пространстве может быть представлено в виде [3]

$$\Delta S = -C\left(\sum_{i=1}^{d}\lambda_i^{d_f} - d\right), \quad C = \text{const} \tag{3}$$

Здесь $\lambda_i = L_i/l_i$, $i = 1, \ldots, d$; l_i, L_i — характерные размеры фрактала в d-пространстве до и после упругой деформации.

Самоподобие упругоизотропного фрактала сохраняется, если изменение плотности ρ при упругой деформации подчиняется закону, который совпадает с законом изменения плотности фрактала при геометрическом изменении характерного линейного размера R, а именно

$$\rho = \rho_0\lambda_F^{-\alpha}, \quad \alpha = d - d_f, \tag{4}$$

где $\rho_0 \sim R^{-\alpha}$ — плотность фрактала до деформации, а λ_F — изменение характерного линейного масштаба L_F при упругой деформации фрактала.

В случае одноосной деформации фрактала, очевидно $\lambda_F = \lambda_1$, поэтому самоподобие сохраняется при условии

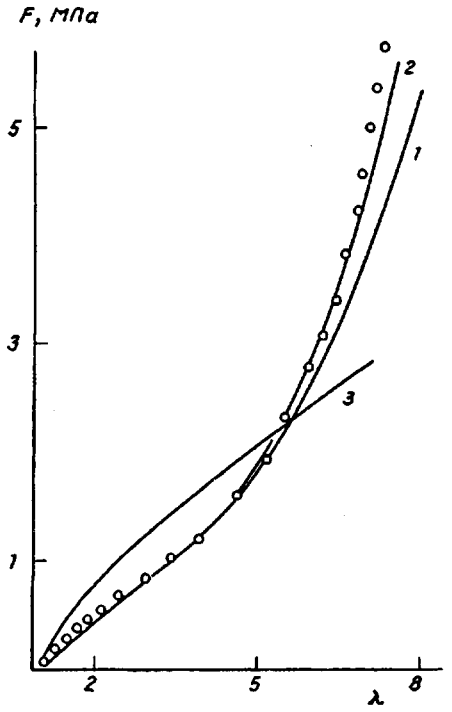
$$\lambda_1 = \lambda_i = \lambda_F^{-\nu} = \lambda_1^{-\nu}, \quad i = 1, \ldots, d, \tag{5}$$

из которого, учитывая соотношение (4), получаем выражения

$$\alpha = 1 - (d-1)\nu, \quad \nu = \frac{d_f}{d-1} - 1 \tag{6}$$

Таким образом, коэффициент поперечной деформации упругоизотропного фрактала однозначно определяется его размерностью d_f и размерностью объемлющего пространства d. Заметим, что при $d = 3$ формулы (6) совпадают с соотношениями, связывающими фрактальную размерность поверхности разрушения твердого тела с ν [10, 11].

Возвращаясь к упомянутым выше результатам [6] численного моделирования упругости перколяционных сеток на плоскости ($d = 2$), заметим, что в пределе $L >> \xi_c$ упругость сетки определяется недублированными



Сравнение расчета $F(\lambda)$ по формуле (10) при $\nu = 0{,}48$, $E = 0{,}192$ МПа (*1*) и $\nu = 0{,}50$, $E = 0{,}2$ МПа (*2*) с экспериментом по одноосному растяжению каучука (точки [15]) и с расчетом по формуле $F = E(\lambda - \lambda^{-2})$, $E = 0{,}4$ МПа [15] (*3*)

связями. Поэтому размерность упругого скелета сеток размером $L >> \xi_c$ совпадает с размерностью геодезической $d_f = D_R$. Подставляя $D_R = 1{,}1 \pm 0{,}02$ [4] в формулу (5), получаем $\nu = 0{,}1 \pm 0{,}02$, что согласуется с численным значением $\nu_\infty = 0{,}08 \pm 0{,}05$ [6]. В обратном пределе связи многократно дублированы, и d_f определяется размерностью случайных блужданий D_W. Подставляя $D_W = 0{,}67$ [4] в формулу (5), получаем $\nu_0 = -0{,}33$, что в точности совпадает с результатом численного моделирования [6]. Отметим, что расчет по уравнению (6) хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований упругости аэрогелей SiO_2, приведенными в работе [12].

Из формул (3) — (6) следует, что два основных допущения, принятых в классической теории энтропийной упругости эластомеров [1]

$$d_f = 2 \text{ и } \nu = \frac{1}{2}, \tag{7}$$

противоречат друг другу, поскольку в классической теории также, хотя и неявно, используются предположения, по сути эквивалентные формулам (1), (2). Первое равенство (7) справедливо для отдельной полимерной цепи, при одноосной деформации которой, согласно выражению (6), поперечные размеры не меняются, что легко понять, представив растяжение сильно запутанной нити, а $F \sim L_F$. Второе же равенство (7) выполняется лишь в случае $d_f \equiv d \equiv 3$, означающем полное отсутствие сдвиговой жесткости [13].

Приближению Флори, в рамках которого получено $d_f = (d+2)/3$ при $d \leq 4$ [7], согласно формуле (5), соответствуют отрицательные значения ν: при $d = 3$ $\nu = -1/6$, а при $d = 4$ $\nu = -1/3$.

В случае двухосной деформации фрактала в трехмерном пространстве из требования сохранения самоподобия получаем

$$\lambda_F = (\lambda_1\lambda_2)^{\frac{1}{1-\nu}}, \quad \lambda_3 = (\lambda_1\lambda_2)^{-\frac{\nu}{1-\nu}} = \lambda_F^{-\nu}, \tag{8}$$

что обеспечивает выполнение закона (4) с $\alpha = 3 - d_f = 1 - 2\nu$. При трехосной деформации, очевидно,

$$\lambda_F = (\lambda_1\lambda_2\lambda_3)^{\frac{1}{1-2\nu}}, \quad \alpha = 1 - 2\nu \tag{9}$$

Подставляя выражения (3) — (6), (8), (9) в формулу (1) и учитывая, что при $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$ должны выполняться равенства $\Delta S = 0$ и $F = 0$, получаем выражение

$$F_i = \frac{E}{1 + 2\nu + 4\nu^3} \{\lambda_i^{1+2\nu} - 2\nu\lambda_i^{-2\nu(1+\nu)-1} - (1 - 2\nu)\lambda_i^{-2\nu}\}, \tag{10}$$

которое отличается от классического $F = E(\lambda - \lambda^{-2})$ даже при $\nu = 0{,}5$ (E — модуль Юнга, явные выражения для которого получены в работе [14]). Соотношение (10) хорошо согласуется с экспериментом при произвольной величине упругой деформации эластоматериалов (рисунок). При $\nu < 0{,}5$, согласно формуле (10), должен иметь место эффект термоэластической инверсии [1, 2]. Особо подчеркнем, что поперечная деформация фракталов происходит под действием соответствующих напряжений, подобно поперечной деформации пружины.

Легко видеть, что в области малых деформаций ($|\lambda_i - 1| = |\varepsilon_i| \ll 1$) из соотношений (1) — (3) и (8) — (10) следуют обобщенный закон Гука в классической формулировке $\varepsilon_i = \frac{1}{E}[\sigma_i - \nu(\sigma_j + \sigma_k)]$ и соотношения между модулями упругости, совпадающие с таковыми для d-мерных упругоизотропных твердых тел, которые получены ранее [13].

Дальнейшее обобщение построенной теории допускает отказ от постулирования условия (2), которое может быть заменено менее жестким требованием самоаффинности [7] упругодеформируемого фрактала.

Авторы выражают благодарность А. К. Микитаеву и А. Б. Мосолову за полезные обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г. М., Френкель С. Я.* Физика полимеров. Л., 1990. 432 с.
2. *Колотилов А. В., Бугримов А. Л.* Прочность и механическая надежность зарядов твердого топлива и средств пироавтоматики. М., 1990. 311 с.
3. *Баланкин А. С.* Синергетика деформируемого тела. Ч. I. М., 1991. 368 с.
4. *Соколов И. М.*//Успехи физ. наук. 1986. Т. 150. № 2. С. 221.
5. *Feng S., Sen P. N.*//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 3. P. 216.
6. *Bergman D. J., Duering E.*//Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 11. P. 8199.
7. Фракталы в физике/Под ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., 1988. 672 с.
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. 4-е изд., испр. и доп. М., 1987. 248 с.
9. *Панюков С. В., Кучанов С. И.*//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 744.
10. *Баланкин А. С.*//Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 7. С. 14.
11. *Баланкин А. С., Иванова В. С.*//Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 1. С. 32.
12. *Смирнов Б. М.* Физика фрактальных кластеров. М., 1991. 136 с.
13. *Баланкин А. С.*//Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. № 6. С. 84.

14. *Панюков С. В.*//Журн. эксперим. и теорет. физики. 1990. Т. 98. № 2. С. 668.
15. *Гуль В. Е., Кулезнев В. Н.* Структура и механические свойства полимеров. М., 1979. 352 с.

Военная академия им. Ф. Э. Дзержинского,
Москва

Поступила в редакцию
16.07.91

A. S. Balankin, A. L. Bugrimova

FRACTAL THEORY OF ELASTICITY AND RUBBER-LIKE STATE OF POLYMERS

S u m m a r y

The fractal theory of elasticity and rubber-like state has been derived on the base of conceptions of the scale invariant character of the polymer structure. The theoretical relation between the strain and stress $F(\lambda)$ coincides with experimental data in all the λ range without any additional parameters. For the infinitely small strains $|\lambda - 1| \ll 1$ the derived $F(\lambda)$ expression transits into the classic generalized Guck law.