Доклады Академии наук СССР
1971. Том 196, № 1

УДК 539.38.678 ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. В. РАШ, В. С. РОМАСЬКО

ДЕФОРМИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПРОИЗВОЛЬНОМ ЗАКОНЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 27 II 1970)

Ранее [1,2] было высказано предположение, что развитие высокоэластических деформаций в линейных полимерах обусловлено релаксацией энергии деформированных валентных углов между сегментами макромолекул, приобретаемой ими при изменении напряжения. Исходя из предположений о молекулярных механизмах эластической деформации, были получены следующие уравнения, описывающие кинетику релаксационных процессов в полимерах после приложения постоянного напряжения (1) и после его снятия (2):

$$T ds / dt = -kW; \tag{1}$$

$$T dS / dt = -dW / dt - kW; \tag{2}$$

где T — температура, а dS/dt — воспроизводство энтропии, k — постоянная, характеризующая релаксацию энергии W деформированных валентных углов.

Здесь мы рассматриваем случай произвольного закона изменения напряжения и находим реологическое уравнение, описывающее механически обратимое деформирование линейных полимеров. Полученное соотношение подтверждается экспериментально для полиэтилена высокого давления.

1. Рассмотрим деформирование полимера при действии напряжения, заданного неубывающей функцией от времени. В момент времени τ при приложении напряжения $\sigma(\tau)$, деформируются валентные углы между сегментами макромолекул, а приобретенная ими энергия равна

$$W(\tau) = \sigma(\tau)\varepsilon_m''(\tau) = [\sigma(\tau)]^2 / E'',$$

где $\varepsilon_m''(\tau) = \sigma(\tau) / E''$ — равновесное значение медленной высокоэластической деформации; E'' — модуль эластичности.

В момент времени t энергия в результате релаксации становится равной $W(t-\tau) = \sigma(\tau)[\varepsilon_m''(\tau) - \varepsilon''(t-\tau)]$, где $\varepsilon''(t-\tau)$ — медленная эластическая деформация. Воспроизводство энтропии в момент времени t, как следует из уравнения (1), пропорционально этой энергии.

$$T dS(\theta) d\theta |_{\theta=t-\tau} = -kW.$$

С учетом того, что энтропия

$$S(t-\tau) = a - b[\varepsilon''(t-\sigma)]^2,$$

а модуль эластичности $E'' = 2bT$ [1], получим

$$\left.\frac{d\varepsilon''(\theta)}{d\theta}\right|_{\theta=t-\tau} = \frac{k}{E''}\sigma(\tau)\frac{\varepsilon_m''(\tau) - \varepsilon''(t-\tau)}{\varepsilon''(t-\tau)}, \tag{3}$$

откуда $\varepsilon''(t) = \int\limits_0^t \frac{k}{E''}\sigma(\tau)\frac{\varepsilon_m''(\tau) - \varepsilon''(t-\tau)}{\varepsilon''(t-\tau)} d\tau.$

Как следует из (3),

$$K(t-\tau)=\frac{k}{E''}\,\frac{\varepsilon_m''(\tau)-\varepsilon''(t-\tau)}{\varepsilon''(t-\tau)}=\left.\frac{d\varepsilon''(\theta)}{d\theta}\right|_{\theta=t-\tau}\quad \text{при } \sigma=1.$$

Поскольку из уравнения (3) $\varepsilon''(t-\tau)$ в явном виде относительно $t-\tau$ не выражается, то используем итерационный метод и, ограничиваясь третьим приближением, запишем $\varepsilon'(t-\tau)$ в виде

$$\varepsilon''(t-\tau)=\varepsilon_m''(\tau)\{\{1-\exp\{-1-k(t-\tau)+ \\ +\exp[-\sqrt{2k(t-\tau)}-k(t-\tau)]\}\}\}. \qquad (4)$$

Таким образом, $\varepsilon''(t)$ может быть найдено из уравнения

$$\varepsilon''(t)=\int_0^t \sigma(\tau)K(t-\tau)\,d\tau, \qquad (5)$$

где $K(t-\tau)$ выражается в явном виде относительно $t-\tau$ из соотношения (4). Полная деформация может быть представлена в виде

$$\varepsilon(t)=\varepsilon_m'(t)+\varepsilon''(t), \qquad (6)$$

где $\varepsilon_m'(t)=\sigma(t)/E'$ — условно-мгновенная деформация включая быстро эластическую, а E' — ее модуль.

2. Покажем, что уравнение (5), полученное для возрастающего напряжения, справедливо и при его уменьшении.

Пусть напряжение задано следующей функцией

$$\sigma(t)=\begin{cases}\sigma_1(t), & 0<t<t_1,\\ \sigma_2(t), & t_1<t,\end{cases} \qquad (7)$$

где $\sigma_1(t)$ соответствует нагружению, а $\sigma_2(t)$ — разгружению.

Вследствие независимости релаксации энергии деформированных валентных углов, эластическая деформация, рассматриваемая в некоторый момент времени, может быть представлена в виде суммы деформаций развития и деформаций спада. Развитие деформаций, обусловленное релаксацией энергии валентных углов, приобретенной ими при действии постоянного напряжения, описывается уравнением (1), а спад деформации при снятии напряжения описывается уравнением (2). Поскольку уравнение (1) переходит в уравнение (2) при замене переменной ε'' на $\varepsilon_m''-\varepsilon''$, то, как следует из уравнения (4), функция $K(t-\tau)$ меняет свой знак. Таким образом, эластическую деформацию $\varepsilon''=\varepsilon''(t)$, где $t_1<t<t_2$, можно выразить в виде

$$\varepsilon''(t)=\int_0^{t_1}\sigma_1(\tau)K(t-\tau)\,d\tau+\int_{t_1}^{t}\sigma_1(t_1)K(t-\tau)\,d\tau+ \\ +\int_{t_1}^{t}[\sigma_1(t_1)-\sigma_2(\tau)][-K(t-\tau)]\,d\tau, \qquad (8)$$

где $\int_0^{t_1}\sigma_1(\tau)K(t-\tau)\,d\tau$ описывает вклад в $\varepsilon''(t)$ при изменении напряжения σ_1 в интервале времени от 0 до t_1;

$\int_{t_1}^{t}\sigma_1(t_1)K(t-\tau)\,d\tau$ описывает вклад в $\varepsilon''(t)$ при релаксации энергии валентных углов в интервале времени от t_1 до t, деформированных при изменении напряжения в интервале времени от 0 до t_1;

$\int_{t_1}^{t}[\sigma_1(t_1)-\sigma_2(\tau)][-K(t-\tau)]\,d\tau$ описывает вклад в $\varepsilon''(t)$ при изменении напряжения σ_2 в интервале времени от t_1 до t.

После сокращения выражение (8) примет вид

$$\varepsilon''(t) = \int_0^{t_1} \sigma_1(\tau) K(t-\tau)\, d\tau + \int_{t_1}^{t} \sigma_2(\tau) K(t-\tau)\, d\tau,$$

или

$$\varepsilon''(t) = \int_0^{t} \sigma(\tau) K(t-\tau)\, d\tau, \tag{9}$$

где $\sigma(\tau)$ определено условием (7).

Нетрудно показать, что уравнение (9) справедливо при произвольном числе нагружений и разгружений.

Уравнение (9) соответствует уравнению Больцмана, описывающему деформирование в линейно-наследственных средах ([3]).

В простейшем случае, когда $\sigma = \mathrm{const}$,

$$\varepsilon''(t) = \frac{\sigma}{E''} \{1 - \exp[-1 - kt + \exp(-\sqrt{2kt} - kt)]\},$$

что соответствует решению уравнения $\frac{d\varepsilon''}{dt} = \frac{k}{E''}\sigma \frac{\varepsilon''_m - \varepsilon''}{\varepsilon''}$, использованного в работах Л. В. Ивановой и П. А. Ребиндера.

3. Результаты расчета $\varepsilon(t)$ по формулам (6), (9) точно легли на экспериментальную кривую; E', E'' и k были найдены из соотношений (3), (6), при $\sigma = 1{,}43$ кГ/см^2 и оказались равными

$$E' = 2{,}1 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2; \quad E'' = 4{,}8 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2; \quad k = 0{,}01 \text{ сек}^{-1}.$$

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить проф. М. И. Кадеца за участие в обсуждении результатов работы и полезные советы.

Харьковский институт инженеров
коммунального строительства

Поступило
17 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. В. Рапп, ДАН, 187, 81 (1969). [2] Н. В. Рапп, ДАН, 180, 82 (1968). [3] А. Р. Ржаницын, Теория ползучести, М., 1968, стр. 73. [4] L. W. Iwanowa-Tschumakowa, P. A. Rehbinder, Zs. phys. Chem., 209, 1 (1957).