Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XCIII, № 5

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. С. ПРИСС

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ДЕФОРМИРОВАННОЙ РЕЗИНЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 X 1953)

1. Расхождения, наблюдающиеся между экспериментом и статистической теорией упругости резины, заставили наряду с дальнейшим совершенствованием этой теории, искать иные пути теоретического описания упругих свойств резины. Так, Муни (1) и Ривлин (2) на основании общих формальных соображений вывели следующее выражение для свободной энергии деформированной резины:

$$F = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2\left(\frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^3} - 3\right), \tag{1}$$

где C_1 и C_2 — постоянные, а λ_i — главные „относительные растяжения", т. е. отношения длины линейных элементов, расположенных по главным направлениям деформации, к их длине в недеформированном состоянии.

Закон одноосной деформации, вытекающей из выражения (1) при соответствующем выборе постоянных C_1 и C_2, в области не очень больших растяжений достаточно хорошо согласуется с экспериментом для резин из натурального каучука, причем C_2/C_1 имеет порядок 0,1—0,2. Для некристаллизующихся резин из синтетических каучуков (равновесные кривые растяжения которых, как показал Г. М. Бартенев (3), практически линейны) удовлетворительное согласие с теорией получается при $C_2 > C_1$. Однако при выводе формулы (1) авторами налагались излишне жесткие требования* на выражение свободной энергии, что значительно сократило класс функций, пригодных для этой цели.

Ниже рассмотрено одно из возможных выражений для свободной энергии, содержащее лишь одну постоянную и достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными данными для резин из синтетических каучуков.

2. Функция, выражающая свободную энергию, должна быть: а) симметричной относительно λ_i (вследствие изотропности материала в недеформированном состоянии); б) инвариантной относительно поворота координатных осей и в) обладать абсолютным минимумом при $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$.

Можно показать, что выполнение первого требования для любой функции, разложимой в ряд Тейлора, автоматически влечет за собой удовлетворение и двух остальных при условии $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$. Это условие выражает несжимаемость материала и выполняется для некристаллизующихся резин с достаточной степенью точности. Таким образом,

* Требование четности функции относительно λ_i, принимавшееся Муни и Ривлиным, как указывает Е. В. Кувшинский (4), излишне.

любая симметричная функция главных относительных растяжений формально пригодна для выражения свободной энергии резины, и для выбора из этого класса определенной функции необходимы дополнительные условия. Требование четности, принятое при выводе (1), является весьма произвольным. Поэтому интересно проанализировать выражения для свободной энергии, полученные при использовании более естественных дополнительных условий.

3. Одно из таких условий вытекает из следующих рассуждений. Поскольку объем некристаллизующихся резин в процессе деформирования сохраняется практически постоянным, то любая деформация может быть представлена как сумма поворотов и сдвигов, а свободная энергия (не зависящая от поворотов отдельных элементов объема) должна быть функцией только сдвигов:

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \Phi(\gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31}), \tag{2}$$

где

$$\gamma_{ij} = \sqrt{\lambda_k}\,(\lambda_i - \lambda_j), \quad i \neq j \neq k, \tag{3}$$

главные сдвиги.

Выражение (3) получается следующим образом: по определению

$$\gamma_{ij} = \frac{l_i - l_{1i}}{l_{1i}} - \frac{l_j - l_{1j}}{l_{1j}} = \frac{l_i}{l_{1i}} - \frac{l_j}{l_{1j}},$$

где l_{1i} — размеры линейного элемента, расположенного по одному из главных направлений деформации **i** до сдвига; l_i — то же после сдвига.

Если деформации сдвига предшествовало сжатие или растяжение по третьей оси $\mathbf{k} \perp \mathbf{i}$ и $\mathbf{j}$, в результате которого размеры линейного элемента, расположенного по этой оси, стали $l_{1k} = l_{0k}\lambda_k$ (где λ_k — относительное растяжение по оси **k**), то из условий несжимаемости $l_{1k}\, l_{1i}\, l_{1j} = l_{0k}\, l_{0i}\, l_{0j}$ (l_{0i} — размеры линейных элементов в недеформированном состоянии) получаем:

$$\frac{l_{1i}}{l_{0i}}\,\frac{l_{1j}}{l_{0j}} = \frac{1}{\lambda_k}.$$

При деформации по оси **k** относительные растяжения по осям **i** и **j** должны быть равны (из соображений симметрии):

$$\frac{l_{1i}}{l_{0i}} = \frac{l_{1j}}{l_{0j}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_k}},$$

$$\gamma_{ij} = \sqrt{\lambda_k}\left(\frac{l_i}{l_{0i}} - \frac{l_j}{l_{0j}}\right) = \sqrt{\lambda_k}\,(\lambda_i - \lambda_j),$$

что в принятой терминологии является наиболее общим выражением для деформации сдвига.

В теории малых деформаций сумма трех главных сдвигов всегда равна нулю. При больших деформациях это не имеет места.

Сумма выражений (3), являясь инвариантом деформации, вообще говоря, отлична от нуля, но быстро стремится к нему с уменьшением абсолютной величины деформаций сдвигов.

Разлагая (2) в ряд по степеням γ_{ij}, получим:

$$F(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = A_1(\gamma_{12}^2 + \gamma_{23}^2 + \gamma_{31}^2) + A_2(\gamma_{12}\gamma_{23} + \gamma_{12}\gamma_{31} + \gamma_{23}\gamma_{31}) + {}$$
$$+ A_3(\gamma_{12}^4 + \gamma_{23}^4 + \gamma_{31}^4) + \ldots \tag{4}$$

Так как свободная энергия должна быть четной функцией деформаций сдвигов, то в разложении присутствуют только их четные степени и парные произведения*.

Подставляя (3) в (4) получим:

$$F = -A_2\,[\lambda_1^{3/2} + \lambda_2^{3/2} + \lambda_3^{3/2} + \lambda_1^{3/2}\lambda_2^{3/2} + \lambda_1^{3/2}\lambda_3^{3/2} + \lambda_2^{3/2}\lambda_3^{3/2} -$$
$$- \lambda_1^{1/2}(\lambda_2 + \lambda_3) - \lambda_2^{1/2}(\lambda_1 + \lambda_3) - \lambda_3^{1/2}(\lambda_1 + \lambda_2)] +$$
$$+ (A_1 - 4A_3)\,[\lambda_1(\lambda_2^2 + \lambda_3^2) + \lambda_2(\lambda_1^2 + \lambda_3^2) + \lambda_3(\lambda_1^2 + \lambda_2^2) - 6] +$$
$$+ A_3\,[\lambda_1^2(\lambda_2^4 + \lambda_3^4) + \lambda_2^2(\lambda_1^4 + \lambda_3^4) + \lambda_3^2(\lambda_1^4 + \lambda_2^4) - 6] + \ldots \qquad (5)$$

Интересной особенностью полученной функции является то, что она обладает свойством симметрии относительно преобразования инверсии (при условии $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$), т. е. вид функции не меняется при замене всех λ_i на $1/\lambda_i$. Это свойство легко понять, если вспомнить, что выражение (5) является четной функцией сдвигов, а указанное преобразование означает одновременное изменение направления всех сдвигов при сохранении их абсолютной величины.

4. Закон одноосной деформации, соответствующий (5), имеет вид:

$$\sigma = \lambda_1\left(\frac{\partial F}{\partial\lambda_1}\right)_{\lambda_2=\lambda_3} = \frac{3}{2}\,(2A_1 - A_2 - 8A_3 - \ldots)\left(\lambda_1^{3/2} - \frac{1}{\lambda_1^{3/2}}\right) +$$
$$+ 2A_2\left(\lambda_1^3 - \frac{1}{\lambda_1^3}\right) + \ldots \qquad (6)$$

Функция $\lambda^{3/2} - \frac{1}{\lambda^{3/2}}$ практически линейна в переделах $1 < \lambda < 3{,}5$, так что при описании кривых равновесного** растяжения вулканизатов синтетических каучуков (для которых наблюдается практически линейная зависимость) можно ограничиться одной постоянной.

Выражения (5) и (6) в этом случае сводятся к:

$$F = A_1\,[\lambda_1(\lambda_2^2 + \lambda_3^2) + \lambda_2(\lambda_1^2 + \lambda_3^2) + \lambda_3(\lambda_1^2 + \lambda_2^2) - 6]; \qquad (7)$$

$$\sigma = 3A_1\left(\lambda^{3/2} - \frac{1}{\lambda^{3/2}}\right). \qquad (8)$$

На рис. 1 формула (8) сопоставлена с экспериментальными данными для двух резин из синтетических каучуков.

Функция (8), удовлетворительно передающая ход экспериментальных кривых, интересна также тем, что имеет точку перегиба при $\lambda = \sqrt[3]{5} = 1{,}73$. Наличие точки перегиба в этой области хорошо заметно на экспериментальных кривых, приведенных в работе Г. М. Бартенева [3], хотя S-образность последних выражена несколько сильнее, чем это следовало бы по уравнению (8).

Таким образом, выражение (7) в области не слишком больших деформаций позволяет охарактеризовать упругие свойства резин из некристаллизующихся каучуков одной постоянной.

---

* При изменении знака у одного из сдвигов два других сдвига меняются своими значениями с противоположными знаками, так что сумма парных произведений является четной функцией сдвигов.

** Т. е. когда при каждой заданной деформации устанавливается не меняющееся со временем значение напряжения. Все формулы, приведенные в данной работе, относятся именно к этому случаю.

Из (7), как из всякого выражения упругого потенциала, могут быть получены соотношения между всеми компонентами тензоров деформаций и напряжений, что формально дает возможность решения любой задачи теории упругости резины. В частности, из (7) следует линейный закон для сдвига — одно из исходных положений теории Муни ([1]).

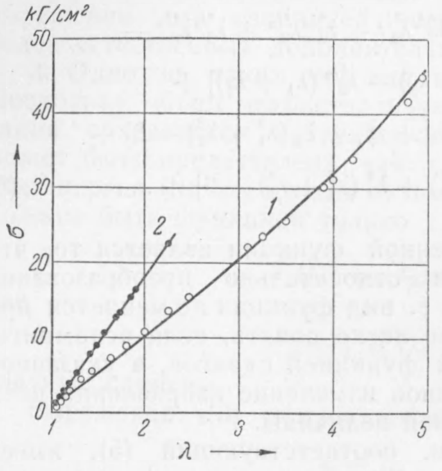

Рис. 1. Зависимость равновесного напряжения от относительной длины для некоторых вулканизатов синтетических каучуков. 1 — Буна S_3 (по ([3])), 2 — Хайкар (OR — H) (по ([5])).

Необходимость учета констант A_2, A_3 и т. д. в выражении (5) для умеренных деформаций может быть выяснена лишь в результате проверки приложимости этой формулы к другим типам деформаций. Так, сопоставление теории с экспериментальными данными для сдвига укажет на влияние константы A_2, учет которой, при сохранении общего вида выражения (8), приводит к нелинейному закону для сдвига:

$$\tau_{12} = 2A_1\gamma_{12} + A_2(\gamma_{23} + \gamma_{31}). \qquad (9)$$

К сожалению, подобных данных для синтетических каучуков в литературе нет.

Формула (5) не применима к резинам из кристаллизующихся каучуков (в частности из натурального), объем и упругие постоянные которых меняются в процессе деформирования вследствие кристаллизации.

Автор выражает свою искреннюю благодарность Г. А. Слонимскому за ценные советы и М. М. Резниковскому за обсуждение результатов настоящей работы.

Научно-исследовательский институт шинной промышленности

Поступило 15 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582 (1940). [2] R. S. Rivlin, ibid., 18, 444 (1947). [3] Г. М. Бартенев, Колл. журн., 12, 4, 241 (1950). [4] Л. Трелоар, Физика упругости каучука, М., 1953, стр. 118. [5] L. Peterson, R. Antony, E. Guth, Rub. Chem. and Techn., 16, 290 (1943).