

ZALEŻNOŚĆ «NAPRĘŻENIE-ODKSZTAŁCENIE»
W PRZYPADKU PROSTEGO ROZCIĄGANIA TWORZYW
O ŁAŃCUCHOWEJ BUDOWIE CZĄSTECZEK

ANDRZEJ WILCZYŃSKI (WARSZAWA)

1. Wstęp

Praktyczne obliczenia wytrzymałościowe w olbrzymiej większości przypadków wymagają stosowania pewnego modelu matematycznego rzeczywistego ciała odkształcalnego.

Jednym z najprostszych modeli, stosowanych w klasycznej teorii sprężystości, jest model ciała stałego Hooke'a dający się opisać równaniem

$$(1.1) \quad \sigma = \varepsilon E$$

i przedstawiający prostą proporcjonalność pomiędzy naprężeniem a odkształceniem. W większości przypadków praktycznych tak prosty związek jest zupełnie wystarczający. W pewnych jednak zagadnieniach szczególnych, przy zastosowaniu tworzyw kauczukopodobnych, gdzie mogą wchodzić w grę odkształcenia rzędu jednośc, odchylenia od prawa Hooke'a są tak duże, że nie może ono mieć zastosowania. W takich przypadkach możliwe są dwa sposoby postępowania.

Jednym z nich jest doświadczalne zdjęcie charakterystyki «naprężenie-odkształcenie», a następnie prowadzenie obliczeń w konkretnym zagadnieniu za pomocą rachunku różnicowego. Dla potrzeb techniki jednak związek przybliżony w postaci zamkniętej jest rzeczą o wiele wygodniejszą niż dokładne, lecz trudne do dyskusji rozwiązanie tablicowe. Z tego powodu aproksymuje się zazwyczaj krzywą doświadczalną za pomocą odpowiednio dobranej funkcji lub wielomianu. Jednak przy takim sposobie postępowania uzyskuje się przeważnie rozwiązanie w postaci zamkniętej, lecz obarczone błędem aproksymacji charakterystyki materiału. Zazwyczaj też funkcje aproksymujące, dobierane przez poszczególnych badaczy, różnią się od siebie w sposób zasadniczy, co zmusza często do prowadzenia większej liczby badań doświadczalnych niż w przypadku, gdy znana jest dokładna zależność naprężenie-odkształcenie, którą należy poprawić tylko współczynnikiem doświadczalnym.

Innym sposobem postępowania jest określenie związku naprężenie-odkształcenie na drodze teoretycznej w oparciu o metody fizyki statystycznej i budowę wewnętrzną materiału. Otrzymuje się wówczas rzeczywisty charakter zależ-

ności, której stałe dobiera się w sposób doświadczalny zmniejszając równocześnie ilość potrzebnych badań.

Znana zależność naprężenie–odkształcenie dla tworzyw o budowie łańcuchowej w postaci

$$(1.2) \quad \sigma' = kTL \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right),$$

gdzie λ można określić ze związku

$$(1.3) \quad \lambda = 1 + \varepsilon,$$

uzyskana niezależnie przez W. KUHNA [1] i F. T. WALLA [2] w oparciu o metody fizyki statystycznej, nie oddaje dostatecznie dokładnie przebiegu odkształcenia, jak to wykazuje np. J. FLORY [3] na przykładzie badania kauczuku.

Praca niniejsza jest próbą znalezienia zależności naprężenie–odkształcenie na drodze teoretycznej w oparciu o metody fizyki statystycznej i budowę wewnętrzną tworzywa przy założeniach ogólniejszych niż stosowane w cytowanych pracach Kuhna i Walla.

Stosowany w dalszej części związek (2.5) jest asymptotycznym rozkładem gęstości prawdopodobieństwa zmiennej x , uzyskanym przez autora w pracy [7], przy założeniu dowolnej zmiany długości łańcucha n cząstek, w granicach $[x-1, x+1]$, w przypadku dodania do łańcucha cząstki $n+1$. Statystyka Kuhna i Walla natomiast została otrzymana przy założeniu, że w rozważanym przypadku długość łańcucha cząstek może wynosić albo $x+1$, albo $x-1$.

2. Założenia

1. Pod uwagę wzięto tworzywo o łańcuchowej budowie cząsteczek, którego łańcuchy mają długość zawartą w przedziale

$$(2.1) \quad 0 \leq l < \infty$$

o gęstości prawdopodobieństwa rozkładu długości danej związkiem

$$(2.2) \quad II(m) = mq^{m-1}(1-q)^2,$$

uzyskanym przez J. FLORY [4], gdzie q oznacza stopień polimeryzacji tworzywa, a m ciężar cząsteczkowy jednej jego cząsteczki. Zależność (2.1) można wyrazić za pomocą ciężaru cząsteczkowego m w postaci

$$(2.3) \quad 0 \leq \nu n l_0 < \infty,$$

gdzie l_0 oznacza długość jednego «ogniwa» łańcucha cząsteczek, czyli «długość» wiązania chemicznego, podczas gdy ν i n związane są ze sobą zależnością

$$(2.4) \quad m = \nu n,$$

w której ν jest liczbą naturalną, określającą ilość wiązań chemicznych w tworzywie o ciężarze cząsteczkowym $m=1$ czyli w monomerze.

2. Prawdopodobieństwo stanu tworzywa przyjęto w postaci

$$(2.5) \quad f(x, n) = (\pi n)^{-1/2} e^{-x^2/n}$$

zblizonej do proponowanej przez KUHNA [1] zależności

$$f(x, n) = (2\pi n)^{1/2} e^{-x^2/2n},$$

a będącej nieco lepszym przybliżeniem, uzyskanym przy ogólniejszych niż w pracy [1] założeniach [7]. W związku (2.5) x oznacza odległość końca łańcucha n atomów od początku obranego układu.

3. Zmianę energii wewnętrznej tworzywa w procesie odkształcenia przyjęto, zgodnie z pracą Hauka i Neumana [5], jako równą zero w dużym zakresie odkształceń.

4. Zmianę objętości w procesie odkształcenia przyjęto równą zero, co sprzeczne prowadzi się do związku

$$(2.6) \quad \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$$

lub też dla materiału makroskopowo izotropowego

$$(2.7) \quad \lambda_1 \lambda_2^2 = 1,$$

jeżeli przez $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ oznaczyć wydłużenia względne w trzech prostopadłych kierunkach 1, 2, 3, co jest słuszne dla większości tworzyw o łańcuchowej budowie cząsteczek przynajmniej w pewnym, zazwyczaj dobrym, przybliżeniu.

3. Średnie prawdopodobieństwo stanu

Traktując dla dostatecznie dużych n zmienną losową m jako ciągłą i wprowadzając (2.4) oraz

$$(3.1) \quad \beta = \nu |\log q|,$$

a także biorąc pod uwagę, że stopień polimeryzacji nie może przekraczać wartości $q = 1$, można zapisać rozkład (2.2) w postaci

$$(3.2) \quad A(n) = \beta^2 n e_i^{-\beta n},$$

jeżeli spełniony jest warunek (2.3) i wprowadzona normalizacja rozkładu.

Związek (2.5) określa prawdopodobieństwo stanu jednej cząsteczki tworzywa w zależności od zmiennych x, n . Powstaje zagadnienie, jaka jest spodziewana gęstość prawdopodobieństwa stanu, jeżeli rozkład zmiennej n dany jest przez (3.2). Oznaczając poszukiwaną gęstość prawdopodobieństwa przez $f(x)$ zgodnie z określeniem wartości spodziewanej można napisać

$$(3.3) \quad f(x) = \int_0^{\infty} f(x, n) A(n) dn.$$

Wykonując całkowanie otrzymuje się [6]

$$f(x) = \frac{1}{2} \sqrt{\beta} (1 + 2 \sqrt{\beta} |x|) e^{-2 \sqrt{\beta} |x|}.$$

Aby uniknąć wartości bezwzględnej niewygodnej w operowaniu, zmieniono umownie przedział zmienności argumentu x ograniczając go jedynie do wartości

dodatnich. Wówczas poszukiwany rozkład przybiera postać

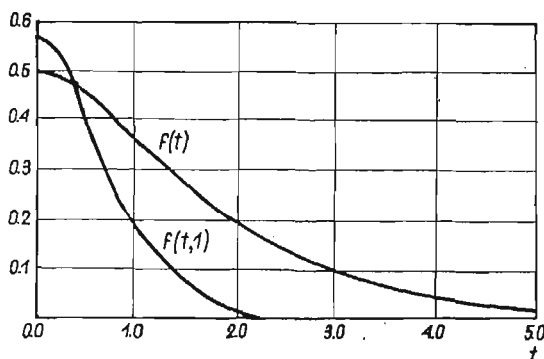
$$(3.4) \quad f(x) = \sqrt{\beta}(1+2\sqrt{\beta}x)e^{-2\sqrt{\beta}x}, \quad x \geq 0.$$

Można wreszcie wprowadzić zmienną standaryzowaną

$$(3.5) \quad t = 2\sqrt{\beta}x;$$

skąd uzyskuje się rozkład standaryzowany

$$(3.6) \quad f(t) = \frac{1}{2}(1+t)e^{-t}, \quad t \geq 0.$$



Rys. 1

W celu zobrazowania różnic pokazano na rys. 1 rozkład (3.6) oraz rozkład (2.5) po wprowadzeniu zmiennej standaryzowanej $\sqrt{n} \cdot t = x$.

4. Zmiana entropii w procesie rozciągania

Gęstość prawdopodobieństwa stanu nieodkształconego w przestrzeni trójwymiarowej można określić związkiem

$$(4.1) \quad W(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{8}(1+\xi)(1+\eta)(1+\zeta)e^{-(\xi+\eta+\zeta)},$$

gdzie przez ξ, η, ζ oznaczono zmienne standaryzowane w kierunkach x, y, z . Zgodnie z podstawową zależnością termodynamiki statystycznej, wiążącej entropię z prawdopodobieństwem stanu,

$$(4.2) \quad S = k \log W + C,$$

gdzie k oznacza stałą Boltzmanna, C pewną stałą addytywną, entropię jednego łańcucha, opisanego prawdopodobieństwem stanu (4.1), zapisuje się w postaci

$$(4.3) \quad S(\xi, \eta, \zeta) = k[\log(1+\xi) + \log(1+\eta) + \log(1+\zeta) - (\xi + \eta + \zeta)] + C.$$

Przyjmując zgodnie z (2.7) odkształcenia w jednoosiowym stanie naprężenia przy rozciąganiu

$$(4.4) \quad \lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}},$$

gdzie kierunki 1, 2, 3 odpowiadają odpowiednio zmiennym losowym ξ, η, ζ i wyrażając przemieszczenia końca łańcucha w postaci

$$(4.5) \quad \xi = \lambda \xi_0, \quad \eta = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \eta_0, \quad \zeta = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \zeta_0$$

uzyskuje się dla gęstości prawdopodobieństwa stanu odkształconego wzór

$$(4.6) \quad W_1(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{8} \left(1 + \frac{\xi}{\lambda}\right) (1 + \eta \sqrt{\lambda}) (1 + \zeta \sqrt{\lambda}) e^{-\frac{\xi}{\lambda} - \sqrt{\lambda}(\eta + \zeta)}.$$

Wartość spodziewaną entropii jednego łańcucha w stanie odkształconym można znaleźć w zależności

$$(4.7) \quad S_0(\lambda) = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty S(\xi, \eta, \zeta) W_1(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Korzystając ze związków (4.3), (4.6) i (4.7) można wykazać, że entropię łańcuchów zawartych w 1 cm³ tworzywa określa związek

$$(4.8) \quad S(\lambda) = kL \left[S_1(\lambda) + 2S_1\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right) \right] + C,$$

gdzie L oznacza liczbę Loschmidta, a $S_1(\lambda)$ dane jest zależnością

$$(4.9) \quad S_1(\lambda) = \frac{1}{2} \int_0^\infty [\log(1+\xi) - \xi] \left(1 + \frac{\xi}{\lambda}\right) e^{-\frac{\xi}{\lambda}} d\xi.$$

Aby określić wyrażenie (4.9), wyznaczamy zgodnie z [6] całki

$$(4.10) \quad \begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^\infty \log(1+\xi) e^{-\frac{\xi}{\lambda}} d\xi &= -\frac{1}{2} e^{\frac{1}{\lambda}} Ei\left(-\frac{1}{\lambda}\right), \\ \frac{1}{2\lambda} \int_0^\infty \xi \log(1+\xi) e^{-\frac{\xi}{\lambda}} d\xi &= \frac{1}{2} \left[\lambda - (\lambda-1) e^{\frac{1}{\lambda}} Ei\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \right], \\ \frac{1}{2} \int_0^\infty \xi e^{-\frac{\xi}{\lambda}} d\xi &= \frac{1}{2} \lambda^2, \\ \frac{1}{2\lambda} \int_0^\infty \xi^2 e^{-\frac{\xi}{\lambda}} d\xi &= \lambda^2. \end{aligned}$$

W powyższych związkach $Ei(x)$ oznacza wykładniczą funkcję całkową.

Sumując uzyskane wyniki (4.10) otrzymujemy:

$$(4.11) \quad S_1(\lambda) = \frac{1}{2} \left[(2-\lambda) e^{\frac{1}{\lambda}} Ei\left(-\frac{1}{\lambda}\right) + \lambda - 3\lambda^2 \right].$$

Na podstawie (4.11) można napisać

$$(4.12) \quad S_1\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right) = \frac{1}{2} \left[\left(2 - \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right) e^{\sqrt{\lambda}} \operatorname{Ei}(-\sqrt{\lambda}) + \frac{1}{\sqrt{\lambda}} - 3 \frac{1}{\lambda} \right].$$

Zgodnie z (4.8) można wyrazić entropię 1 cm³ objętości tworzywa za pomocą (4.11) i (4.12) w postaci

$$(4.13) \quad S(\lambda) = \frac{1}{2} kL \left[(2 - \lambda) e^{\frac{1}{\lambda}} \operatorname{Ei}\left(-\frac{1}{\lambda}\right) + \right. \\ \left. + 2 \left(2 - \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right) e^{\sqrt{\lambda}} \operatorname{Ei}(-\sqrt{\lambda}) - 3 \left(\lambda^2 - \frac{2}{\lambda}\right) + \lambda + \frac{2}{\sqrt{\lambda}} \right] + C.$$

Zależność (4.13) przedstawia związek pomiędzy entropią układu a jego odkształceniem.

5. Zależność naprężenie–odkształcenie

W celu uzyskania zależności naprężenie–odkształcenie należy powiązać ze sobą siłę lub naprężenie z entropią układu. Można do tego celu użyć związku Helmholtza, wynikającego z pierwszych dwóch zasad termodynamiki przy założeniu procesu izotermicznego, w postaci

$$(5.1) \quad dA = dU - TdS,$$

gdzie A oznacza energię swobodną, U energię wewnętrzną, a T temperaturę w skali Kelvina. Zgodnie z założeniami, inaczej niż w przypadku ciał krystalicznych, można przyjąć $dU \approx 0$, skąd otrzymuje się obowiązujący dla tworzyw o budowie łańcuchowej związek

$$(5.2) \quad dA = -TdS.$$

Jeżeli teraz przyrównać przyrost energii swobodnej układu do elementarnej pracy $Pd\lambda$ i podstawić powyższe do (5.2), to po przekształceniach otrzymuje się

$$(5.3) \quad P = -T \frac{dS}{d\lambda},$$

gdzie P oznacza siłę rozciągającą objętość 1 cm³. Jeżeli siła P działa na sześcián o krawędzi równej 1 cm, to naprężenie wynosi

$$\sigma_0 = \frac{P}{1 \cdot 1} = P.$$

W trakcie odkształcenia krawędzie sześciánu doznają wydłużeń określonych zależnościami (4.4), wobec czego naprężenie rzeczywiste, odniesione do pola przekroju odkształconego, jest równe

$$(5.4) \quad \sigma = \frac{P}{\frac{1}{\sqrt{\lambda}} \frac{1}{\sqrt{\lambda}}} = \lambda P.$$

Kombinując związki (5.3) i (5.4) otrzymuje się ostateczny związek pomiędzy naprężeniem i entropią w postaci

$$(5.5) \quad \sigma = -\lambda T \frac{dS}{d\lambda}.$$

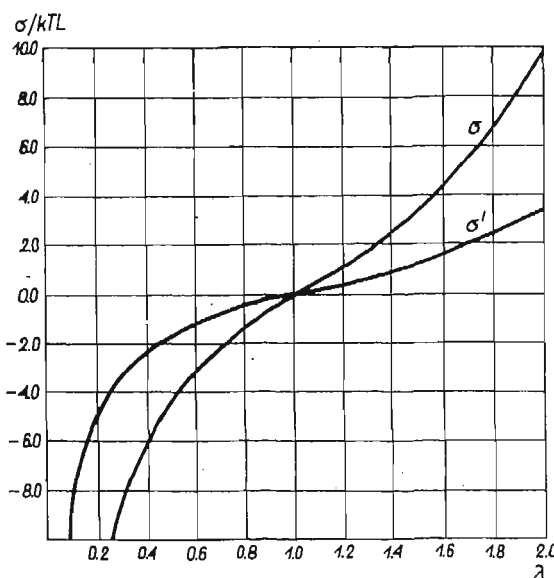
Różniczkując zależność (4.13) uzyskuje się

$$(5.6) \quad \frac{dS}{d\lambda} = -\frac{1}{2}kL \left[6\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) - 2\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\lambda^3}}\right) + \left(1 + \frac{2}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda}\right)e^{\frac{1}{\lambda}}\text{Ei}\left(-\frac{1}{\lambda}\right) - \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda^3}} + \frac{2}{\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{\lambda}\right)e^{\sqrt{\lambda}}\text{Ei}(-\sqrt{\lambda}) \right].$$

Podstawiając (5.6) do (5.5) znajduje się związek między naprężeniem a odkształceniem w postaci

$$(5.7) \quad \sigma = kTL \left[3\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) - \left(\lambda - \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right) + \frac{1}{2}kTL \left[\left(\lambda + \frac{2}{\lambda} - 1\right)e^{\frac{1}{\lambda}}\text{Ei}\left(-\frac{1}{\lambda}\right) - \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}} + 2\sqrt{\lambda} - 1\right)e^{\sqrt{\lambda}}\text{Ei}(-\sqrt{\lambda}) \right] \right].$$

Dla celów praktycznych zależność (5.7) daje się znacznie uprościć. Podstawiając wartości λ do związku (5.7) można łatwo stwierdzić, że dla wydłużeń do 100% lub skróceń do 50% pominięcie drugiego członu związku (5.7) prowadzi do błędów nie przekraczających 1%.



Rys. 2

Można zatem przyjąć, że związek naprężenie-odkształcenie jest wystarczająco dokładnie wyrażony zależnością

$$(5.8) \quad \sigma = kTL \left[3\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) - \left(\lambda - \frac{1}{\sqrt{\lambda}}\right) \right].$$

Dla małych odkształceń, przy spełnieniu warunku $|\varepsilon| < 1$, można za pomocą (5.8) otrzymać wyrażenie asymptotyczne. Biorąc pod uwagę przybliżenia

$$\frac{1}{\lambda} \approx 1 - \varepsilon + \varepsilon^2, \quad \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \approx 1 - \frac{1}{2}\varepsilon$$

znajduje się prostą zależność liniową:

$$(5.9) \quad \sigma = 7,5 k T L \varepsilon.$$

Na rysunku 2 pokazano wykresy funkcji (1.2) i (5.8). Należy zaznaczyć, że wynik (5.8) pozostaje w dobrej zgodności z rezultatami badań doświadczalnych przytoczonymi w pracy Flory [3].

6. Wnioski

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki i ich zgodność z eksperymentem świadczą o zastosowaniu modelu matematycznego zjawiska, oddającego w dobry sposób zależność pomiędzy naprężeniem a odkształceniem. W rozważaniach swoich KUHN [1] i WALL [2] przyjmowali, że tworzywo utworzone jest z łańcuchów o pewnej średniej długości równej $l_0 n_0$, gdzie n_0 jest średnią ilością wiązań chemicznych w makrocząsteczce tworzywa. W pracy niniejszej przyjęto, że długość poszczególnych łańcuchów cząsteczek jest różna i zmienna w granicach

$$0 \leq n l_0 < \infty,$$

przy czym ilość łańcuchów o długości zawartej w przedziale

$$[n, n + dn]$$

dana jest przez gęstość prawdopodobieństwa (3.2).

Zgodność otrzymanych wyników z doświadczeniami Flory [3] pozwala uważać, że przyjęte w pracy niniejszej uproszczenia są dopuszczalne i nie wprowadzają istotnych różnic.

Literatura cytowana w pracy

- [1] W. KUHN, *Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen*, Kolloid. Zeitschrift, 68, 2 (1934)
- [2] F. T. WALL, *Statistical thermodynamics of rubber*, J. Chem. Phys., 10, 132 (1942), 10, 485 (1942), 11, 527 (1943).
- [3] J. FLORY, *Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber*, Ind. Eng. Chem., 38, 417 (1946).
- [4] J. FLORY, *Molecular size distribution in linear condensation polymers*, J. of Am. Chem. Soc., 58, 1877 (1936).
- [5] V. HAUKE, W. NEUMAN, *Die Temperaturabhängigkeit der Spannung in Kautschuk bei konstanter Dehnung*, Z. Phys. Chem., A 182, 285 (1938).
- [6] W. GROBNER, N. HOFREITER, *Intergral Tafeln*, Springer Verlag, Wien 1949.
- [7] A. WILCZYŃSKI, *Statystyka wewnętrzzcząsteczkowa tworzyw o budowie łańcuchowej*, w druku.

Р е з ю м е

ЗАВИСИМОСТЬ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ
В СЛУЧАЕ ОСЕВОГО РАСТЯЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА
ЦЕПНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ

Работа посвящена теоретическому исследованию зависимости напряжение-деформация, не являющейся функцией времени, в интервале «высокой упругости» для некоторых материалов с цепным строением. Пользуясь функцией распределения длин отдельных цепей частиц в материале, имеющей форму

$$A = \beta^2 n e^{-\beta n},$$

и функцией вероятности выпрямления одной цепной частицы

$$f(x, n) = \frac{1}{\sqrt{\pi n}} e^{-x^2/n},$$

было получено усредненное распределение вероятности выпрямления исследуемого материала, которое можно представить в виде

$$f(x) = \beta^{1/2} (1 + 2\beta^{1/2} x) e^{-2\beta^{1/2} x}.$$

Затем применяя положение о несжимаемости материала и основные термодинамические формулы была получена приближенная зависимость напряжение-деформация в форме

$$\sigma = kTL[3(\lambda^2 - \lambda^{-1}) - (\lambda - \lambda^{-1/2})],$$

которая лучше чем другие известные зависимости для исследуемой группы материалов согласуется с опытными данными.

S u m m a r y

STRESS-STRAIN RELATION FOR CHAIN STRUCTURE MOLECULE MATERIALS
IN CASE OF SIMPLE TENSION

The paper presents a theoretical investigation of the stationary stress-strain relation in the region of «high elasticity» for certain materials with internal structures of long chain molecules. Assuming the distribution of lengths of individual chains in the form

$$A = \beta^2 n e^{-\beta n}$$

and the distribution of probability of straightening of a particular chain molecule — in the form

$$f(x, n) = \frac{1}{\sqrt{\pi n}} e^{-x^2/n},$$

the mean distribution of probability of straightening of the considered material can be represented by the formula

$$f(x) = \beta^{1/2} (1 + 2\beta^{1/2} x) e^{-2\beta^{1/2} x}.$$

Applying furthermore the incompressibility hypothesis and the fundamental laws of thermodynamics, the approximate stress-strain relation can be derived, i.e.

$$\sigma = kTL[3(\lambda^2 - \lambda^{-1}) - (\lambda - \lambda^{-\frac{1}{2}})].$$

This relation proved to be in a better agreement with experiments than other formulae when applied to the group of materials under consideration.

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Praca została złożona w Redakcji dnia 4 października 1962 r.
