

文章编号: 1000_0887(2004) 10_0997_10

剪切变形下非晶态高聚物的力学行为^{*}

张 贇, 黄筑平

(北京大学 湍流与复杂系统国家重点实验室, 力学与工程科学系, 北京 100871)

(本刊编委黄筑平来稿)

摘要: 基于非平衡态热力学理论, 提出了一个适用于不可压材料的新的热粘弹性本构模型。该模型将橡胶弹性理论中的非高斯分子网络模型推广到计及粘性和热效应的情形。通过引入一组二阶张量形式的内变量, 建议了一个新的 Helmholtz 自由能表达式, 从而可以用来合理描述内变量的演化规律。根据以上模型, 重点研究了热粘弹性材料在简单剪切变形下的力学行为, 考察了由于分子链取向分布的变化而产生的“粘性耗散诱导”各向异性, 讨论了应变率效应和由于粘性耗散而导致的热软化效应对剪应力的影响。理论预测结果与 G' Sell 等人的实验数据的定性比较表明了新的本构模型的有效性。

关键词: 热粘弹性本构理论; 非高斯分子网络模型; 有限变形; 简单剪切变形; 非平衡态热力学

中图分类号: O343.6; O414.14 **文献标识码:** A

引 言

基于分子网络模型来描述橡胶态高聚物力学行为的本构理论最早是由 Meyer、Susich 和 Valko 等人于 1932 年提出的。后来, Guth、Mark 以及 Kuhn 等人又对以上理论进行了发展, 从而形成了关于橡胶弹性的经典统计理论^[1,2]。然而, 由于经典的高斯统计理论对应于 neo-Hookean 本构关系, 故当变形较大时与实验数据有很大的偏离。为此, James 和 Guth^[3]引入了 Langevin 逆函数型几率分布来替代高斯几率分布, 对经典的高斯统计理论进行了修正, 得到了由 Langevin 逆函数表示的分子网络模型。与高斯理论相比, 该模型只需多引进一个材料参数(即分子链的平均链节数), 就能较精确地描述橡胶类材料在大变形下的非线性弹性力学行为, 因此被后来的学者广为采用。以上由 Langevin 逆函数表示的分子网络模型还进一步被简化为三链模型, 这时, 材料的应力状态可以通过右伸张量的 3 个特征值, 以非常简单的形式表示出来。此后, Arruda 和 Boyce^[4]于 1991 年提出了八链模型和相应的本构关系, 该模型比三链模型的精度高一些, 但计算仍相对简单。吴沛东与 Van der Giessen^[5,6]在 James 和 Guth 工作的基础上, 根据 Langevin 逆函数型统计分布, 建立了精度更高的全网模型, 并与三链模型及八链模

* 收稿日期: 2003_06_03; 修订日期: 2004_06_08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10032010)

作者简介: 张贇(1975—), 女, 山西太原人, 博士生;

黄筑平(1939—), 男, 教授, 博导(联系人, Tel: + 86_10_62767170; Fax: + 86_10_62751812;

E_mail: huangzp@pku.edu.cn)。

型进行了比较。他们将三链模型和八链模型的本构方程结合起来,得到了一个简便易用的经验公式,根据该经验公式得到的结果与全网模型的预测结果非常接近。以上本构模型统称为非高斯分子网络模型,它们能够较好地描述有限变形下的橡胶弹性行为,但没有考虑变形过程中的粘性耗散和热耗散对高聚物材料力学行为的影响。因此,有必要发展能够计及材料粘性性质和热效应的有限变形热粘弹性本构理论。

材料本构模型的合理性,也可以通过关于简单剪切变形的实验和理论分析来加以检验。G' Sell 等人^[7]关于 8 种高聚物材料的简单剪切变形实验表明,初始各向同性的高聚物在大变形情况下的力学行为,明显地依赖于应变率(或加载速率)和温度,在越过屈服点之后,会出现应变软化以及继之而来的应变强化现象。这是因为在剪切变形下,高聚物材料内部原本呈随机分布的分子链的取向分布发生了变化,将会诱导材料的各向异性,并进而导致在最大取向分布的方向上出现应变强化。这一现象已为高聚物的拉伸和剪切实验观察所证实。同时,上述现象对研究材料在剪切变形过程中的变形局部化和剪切带的传播也具有重要意义。因此,通过对剪切变形的分析,还可以进一步考察高聚物材料中剪切带的传播与金属中剪切带传播的本质区别。

本文的工作是对橡胶弹性理论中的非高斯分子网络模型的推广,使其能够描述材料的粘性耗散性质和热效应。在文献[8]的基础上,通过引入表征材料粘性耗散性质的内变量,来建立有限变形下的热粘弹性本构模型。该模型的一个明显优点是它所包含的材料参数较少,并且当变形过程无限缓慢(或快速)时,能退化为橡胶弹性中的非高斯分子网络模型。不同于文献[8]的是,本文所要讨论的是不可压粘弹性材料,因此需要给出一个新的自由能表达式。通过对简单剪切变形的分析,以及与 G' Sell 等人的实验结果比较,可见本文模型能够正确描述材料的粘性耗散诱导各向异性和热效应对材料力学行为的影响,表明了本文模型的合理性和有效性。

1 热-力耦合条件下的基本方程

一个处于非平衡态的热力学状态,可以通过引入一组内变量而使之与一个处于约束状态下的平衡态相对应,这样的平衡态称为局部伴随状态^[9]。在本文中,选取 (θ, E, ξ_α) 作为描述该伴随状态的一组状态变量,其中 θ 为绝对温度, E 为 Lagrange 描述下的应变度量, ξ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, M$) 为一组二阶张量,称之为内变量,用来刻画材料在变形过程中的粘性耗散性质。如果分别以 η 和 Ψ 表示与该局部伴随状态相对应的熵密度和 Helmholtz 自由能密度,则可得到如下关系

$$\eta = - \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}, \quad T_a = \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial E}, \quad A^\alpha = - \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, \dots, M), \quad (1a, b, c)$$

上式中 ρ_0 表示参考构形中的质量密度, T_a 为与 E 相共轭的约束平衡态应力, A^α 为与内变量 ξ_α 相共轭的广义力,并满足 $\sum_{\alpha=1}^M A^\alpha : \dot{\xi}_\alpha \geq 0$ 。为了建立合理的粘弹性本构关系,还必须给出 Helmholtz 自由能的具体表达式,以及相应的内变量的演化方程。

根据热力学第一定律,在初始参考构形下,能量守恒方程的局部形式可写为

$$\rho_0 \varepsilon : T : \dot{E} = \rho_0 h - \text{div} \cdot q_0, \quad (2)$$

上式中 ε 为内能密度, h 为单位时间内单位质量上的分布热源, q_0 为热流向量, $\text{div} \cdot q_0$ 表示在初始参考构形中 q_0 的散度。对于局部伴随状态,上式左端还可写为

$$\rho_0 \theta \dot{\mathbf{E}} = \rho_0 \theta \dot{\mathbf{E}} - A^\alpha : \dot{\xi}_\alpha \quad (\text{对 } \alpha \text{ 求和}), \quad (3)$$

于是(2)式可改写为

$$\rho_0 \theta \dot{\mathbf{E}} = \rho_0 h - \dot{\theta} \cdot \mathbf{q}_0 + A^\alpha : \dot{\xi}_\alpha \quad (\text{对 } \alpha \text{ 求和}). \quad (4)$$

利用(1a)式,并注意到比定容热容的定义^[10]为 $C_E = \theta(\partial \eta / \partial \theta) |_{(E, \xi_\alpha)}$, 可得

$$\rho_0 C_E \dot{\theta} = \rho_0 \theta \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial E} \right] : \dot{\mathbf{E}} - \rho_0 \theta \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta \partial \xi_\alpha} \right] : \dot{\xi}_\alpha = \rho_0 h - \dot{\theta} \cdot \mathbf{q}_0 + A^\alpha : \dot{\xi}_\alpha. \quad (5)$$

再根据(1b)式和(1c)式,上式可以进一步写为

$$\rho_0 C_E \dot{\theta} = \theta \frac{\partial T_a}{\partial \theta} : \dot{\mathbf{E}} + \theta \frac{\partial A^\alpha}{\partial \theta} : \dot{\xi}_\alpha = \rho_0 h - \dot{\theta} \cdot \mathbf{q}_0 + A^\alpha : \dot{\xi}_\alpha, \quad (6)$$

上式右端第2项所表示的热流向量的散度也可在当前构形下写为 $\mathcal{J}^{-1} \nabla \cdot \mathbf{q}$, 其中 $\mathcal{J} = \rho / \rho_0$, 而 ρ 为对应于当前构形的质量密度. 如果假定当前构形中的热流向量 \mathbf{q} 与温度梯度 $\nabla \theta$ 之间满足 Fourier 定律: $\mathbf{q} = -k \nabla \theta$, 其中 k 为传热系数, 则有

$$\rho_0 C_E \dot{\theta} = \theta \frac{\partial T_a}{\partial \theta} : \dot{\mathbf{E}} + \theta \frac{\partial A^\alpha}{\partial \theta} : \dot{\xi}_\alpha = \rho_0 h + \mathcal{J}^{-1} \nabla \cdot (k \nabla \theta) + A^\alpha : \dot{\xi}_\alpha. \quad (7)$$

上式为抛物型方程, 热扰动的传播速度为无穷大. 为了使热扰动以有限速度传播, 热流向量与温度梯度之间的关系需采用修正的 Fourier 定律. 在绝热条件下, 并假定无内部热源, 上式还可进一步简化为

$$\rho_0 C_E \dot{\theta} = \theta \frac{\partial T_a}{\partial \theta} : \dot{\mathbf{E}} + A^\alpha : \dot{\xi}_\alpha - \theta \frac{\partial A^\alpha}{\partial \theta} : \dot{\xi}_\alpha. \quad (8)$$

这表明, 在绝热条件下, 如果没有内部热源, 弹性变形和内变量的演化也会导致材料中温度的变化.

2 基于分子网络模型的非线性热粘弹性本构关系

在橡胶弹性的分子网络模型中, 通常假定分子链末端距向量的变化与材料的宏观变形相一致, 即遵循“仿射”变换规律. 因此, 单根分子链经过变形后的伸长比可以表示为

$$\lambda = (\mathbf{L}_0 \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{L}_0)^{1/2}, \quad (9)$$

其中 $\mathbf{C} = \mathbf{U}^2$ 和 \mathbf{U} 分别为右 Cauchy-Green 张量和右伸长张量, \mathbf{L}_0 为初始时刻沿分子链取向的单位向量. 为了计及材料的粘性耗散性质, 现假定整个分子网络中包含有 M 种具有不同粘性性质的分子链, 并以 ξ_α 表示第 α 种分子链的内变量. 这时, 第 α 种分子链在变形后的有效伸长比可定义为

$$\lambda_\alpha = [\mathbf{L}_0 \cdot (\mathbf{U} - \xi_\alpha)^2 \cdot \mathbf{L}_0]^{1/2}, \quad (10)$$

上式中 $\mathbf{U} - \xi_\alpha = \mathbf{U}_\alpha$ 是一个正定仿射量. 如果变形较大, 高斯统计理论将不再适用. 为此, 可根据 Kuhn 和 Grun 的做法, 引进 Langevin 逆函数 $\beta = I^{-1}(M \sqrt{m})$ 来作为描述分子链末端距向量的几率分布函数. 这时, 第 α 种分子链中单根分子链的变形能可表示为

$$w^\alpha(\theta, \lambda_\alpha) = \mu'_\alpha(\theta) m_\alpha \left[\frac{\lambda_\alpha}{\sqrt{m_\alpha}} \beta_\alpha + \ln \frac{\beta_\alpha}{\sinh \beta_\alpha} \right] - \mu'_\alpha(\theta) c_\alpha, \quad (11)$$

上式中 $\mu'_\alpha(\theta)$ 为温度的函数, m_α 为第 α 种分子链的平均链节数, $\beta_\alpha = I^{-1}(\lambda_\alpha / \sqrt{m_\alpha})$, c_α 为常数, 可根据初始条件 $w^\alpha(\theta, 1) = 0$ 确定为

$$c_\alpha = m_\alpha \left[\frac{1}{\sqrt{m_\alpha}} \beta_\alpha^0 + \ln \frac{\beta_\alpha^0}{\sinh \beta_\alpha^0} \right],$$

其中 $\beta_a^0 = l^{-1}(1/\sqrt{m_a})$ 。在以上关系式中, Langevin 函数定义为 $l(\beta) = \coth \beta - 1/\beta$, 因此 $\beta = l^{-1}(M\sqrt{m})$ 将具有如下的级数展开形式

$$\beta = 3\left(\frac{\lambda}{\sqrt{m}}\right) + \frac{9}{5}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{m}}\right)^3 + \frac{297}{175}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{m}}\right)^5 + \frac{1539}{875}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{m}}\right)^7 + \dots \quad (12)$$

如果不考虑分子链之间的相互作用, 单位质量的总变形能可写为

$$W(\theta, E, \xi_a) = \sum_{\alpha=1}^M N_{\alpha} \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} w^{\alpha}(\theta, \lambda_{\alpha}) h_{\alpha}(\varphi, \omega) \sin \varphi d\omega, \quad (13)$$

其中 N_{α} 表示单位质量的第 α 种分子链总数, $h_{\alpha}(\varphi, \omega)$ 表示对应于球坐标系 (r, φ, ω) 的第 α 种分子链的取向分布函数, 该函数满足如下的归一化条件

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} h_{\alpha}(\varphi, \omega) \sin \varphi d\varphi d\omega = 1 \quad (14)$$

将(11)式代入(13)式后, 变形能表达式还可具体地写为

$$W(\theta, E, \xi_a) = \sum_{\alpha=1}^M \mu_{\alpha}'(\theta) N_{\alpha} m_{\alpha} \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} \left[\frac{\lambda_{\alpha} \beta_{\alpha} - \beta_{\alpha}^0}{\sqrt{m_{\alpha}}} + \ln \left(\frac{\beta_{\alpha}}{\sinh \beta_{\alpha}} \frac{\sinh \beta_{\alpha}^0}{\beta_{\alpha}^0} \right) \right] h_{\alpha}(\varphi, \omega) d\omega - \sum_{\alpha=1}^M \Phi_{\alpha}(\mathcal{J}_{\alpha}), \quad (15)$$

其中 $\mathcal{J}_{\alpha} = \det(U_{\alpha})$ 。上式中, 附加项 $\Phi_{\alpha}(\mathcal{J}_{\alpha})$ 的引入是为了能够合理地给出不可压粘弹性材料中内变量的演化方程, 它满足如下的初始条件

$$\Phi_{\alpha}(1) = 0 \text{ 和 } \left. \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_i} \right|_{\substack{\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1 \\ \xi_{\alpha 1} = \xi_{\alpha 2} = \xi_{\alpha 3} = 0}} = 0 \quad (i = 1, 2, 3), \quad (16)$$

其中 λ 和 $\xi_{\alpha i} (i = 1, 2, 3)$ 分别为 U 和 ξ_a 的主值。特别地, 当材料为初始各向同性时, 有 $h_{\alpha} = 1/(4\pi)$, 这时(15)式可简化为

$$W(\theta, E, \xi_a) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\alpha=1}^M \mu_{\alpha}'(\theta) m_{\alpha} \int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} \left[\frac{\lambda_{\alpha} \beta_{\alpha} - \beta_{\alpha}^0}{\sqrt{m_{\alpha}}} + \ln \left(\frac{\beta_{\alpha}}{\sinh \beta_{\alpha}} \frac{\sinh \beta_{\alpha}^0}{\beta_{\alpha}^0} \right) \right] \sin \varphi d\omega - \sum_{\alpha=1}^M \Phi_{\alpha}(\mathcal{J}_{\alpha}), \quad (17)$$

其中

$$\Phi_{\alpha}(\mathcal{J}_{\alpha}) = \frac{\mu_{\alpha}'(\theta)}{3} \sqrt{m_{\alpha}} l^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{m_{\alpha}}} \right) \ln \mathcal{J}_{\alpha}, \quad (18)$$

上式中 $\mu_{\alpha}'(\theta) = \mu_{\alpha}'(\theta) N_{\alpha}$, 对应于第 α 种分子链的初始剪切模量可表示为 $\rho_0 \mu_{\alpha}'(\theta)$ 。如果将直角坐标系的坐标轴取为 U_{α} 的主方向 $L_{\alpha i} (i = 1, 2, 3)$, 那么, 代表分子链初始取向的单位向量 L_0 的分量可以表示为

$$L_{0\alpha 1} = \sin \varphi \cos \omega, \quad L_{0\alpha 2} = \sin \varphi \sin \omega, \quad L_{0\alpha 3} = \cos \varphi \quad (19)$$

文献[10]指出, 当比定容热容为常数时, 体系的自由能 Ψ 可写为

$$\Psi = \Psi_0 + (C_E - \eta_0)(\theta - \theta_0) - C_E \theta \ln \frac{\theta}{\theta_0} + W(\theta, E, \xi_a), \quad (20)$$

其中 θ_0 , η_0 , Ψ_0 分别为参考状态下的温度、熵密度和自由能密度, $W(\theta, E, \xi_a)$ 是温度 θ 的线性函数。这时, 初始剪切模量也是温度的线性函数。因此, 可假定(17)式中的 $\mu_{\alpha}'(\theta)$ 满足如下关系式

$$\rho_0 \mu_{\alpha}'(\theta) = \rho_0 \sum_{\alpha=1}^M \mu_{\alpha}'(\theta) = a - b\theta, \quad (21)$$

其中 a 和 b 为材料常数。以上线性关系曾为 La Mantia 等人^[11] 关于尼龙₆ 的实验, 以及 Aklonis 等人^[12] 关于聚异丁烯的实验所证实。

根据 (20) 式, 与 Lagrange 型工程应变 $E^{(1/2)} = U - I$ 相共轭的约束平衡态工程应力可写为

$$T^{(1/2)} = \rho_0 \frac{\partial W}{\partial E^{(1/2)}} - p U^{-1} = \rho_0 \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_{\alpha i}} L_{\alpha i} \neq L_{\alpha i} - p U^{-1}, \quad (22)$$

上式中 $\lambda_{\alpha i}$ ($i = 1, 2, 3$) 为 U_{α} 的主值, p 为非确定静水压应力。由 (17) 式, $\partial W / \partial \lambda_{\alpha i}$ 可具体地表示为

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda_{\alpha i}} = \frac{\mu_{\alpha}(\theta)}{4\pi} \left[\int_0^{\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} \sqrt{m_{\alpha}} l^{-1} \left(\frac{\lambda_{\alpha i}}{\sqrt{m_{\alpha}}} \right) \frac{L_{\alpha i}^2 \lambda_{\alpha i}}{\lambda_{\alpha}} \sin \varphi d\omega \right] - \left[\frac{\mu_{\alpha}(\theta)}{3} \frac{\sqrt{m_{\alpha}}}{\sqrt{m_{\alpha}}} l^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{m_{\alpha}}} \right) \right] \frac{1}{\lambda_{\alpha i}} \quad (23)$$

为书写方便起见, 以下各式中的工程应变和工程应力将分别记为 E 和 T 。

第 α 个内变量 ξ_{α} 的演化规律将假定满足 Onsager 倒易关系

$$\eta_{\alpha} \dot{\xi}_{\alpha} = A^{\alpha} = -\rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_{\alpha}} = -\rho_0 \frac{\partial W}{\partial \xi_{\alpha}} \quad (\alpha = 1, 2, 3, \dots, M; \text{不对 } \alpha \text{ 求和}), \quad (24)$$

上式中 $\eta_{\alpha} = \eta_{\alpha}(\theta)$ 为对应于第 α 种分子链的粘性系数。

根据 Doolittle 的自由体积的概念, 第 α 种分子链的粘性系数可用 Arrhenius 方程表示为

$$\eta_{\alpha} = A_{\alpha} \exp \left(\frac{\Delta H}{k_B f(\theta)} \right), \quad (25)$$

上式中 k_B 为 Boltzmann 常数, A_{α} 为材料常数, ΔH 为松弛激活焓。当温度在玻璃化转变温度 θ_g 以上的 100 K 范围内变化时, 可假定 $f(\theta)$ 是 θ 的线性函数

$$f(\theta) = f(\theta_g) + \gamma(\theta - \theta_g),$$

由此可得到 WLF 方程

$$\lg \left[\frac{\eta(\theta)}{\eta(\theta_g)} \right] = - \frac{C_1(\theta - \theta_g)}{C_2 + (\theta - \theta_g)}, \quad (26)$$

其中 $C_1 = \Delta H / (k_B f(\theta_g))$, $C_2 = f(\theta_g) / \gamma$ 。根据大多数高聚物的实验数据^[13, 14], 可取 $C_1 = 17.44$, $C_2 = 51.6$ K, 以及 $\eta_{\alpha}(\theta_g) = 10^{12}$ Pa·s。这时, 由 (26) 式就可估算出高聚物材料的粘性系数值。(21)~(24) 式以及 (26) 式就是本文所建议的有限变形下的热粘弹性本构关系。连同 (7) 式 (或 (8) 式), 便可求得热力耦合条件下的应力-应变响应。特别地, 对于无限缓慢的变形过程, 由本文模型所得到的结果将自动退化为橡胶弹性理论中的非高斯分子网络模型的相应结果。

3 热粘弹性材料的简单剪切变形

现取物质坐标系 $\{X^i\}$ 和空间坐标系 $\{x^i\}$ 为同一个直角坐标系 (见图 1), 其相应的单位基向量为 (e_1, e_2, e_3) , 这时, 简单剪切变形可表示为

$$x^1 = X^1 + k_0 X^2, \quad x^2 = X^2, \quad x^3 = X^3. \quad (27a, b, c)$$

注意到变形梯度为

$$F = I + k_0 e_1 \otimes e_2, \quad (28)$$

其中 I 为二阶单位张量, 故可将右 Cauchy-Green 张量的矩阵表示写为

$$C = F^T \cdot F = \begin{bmatrix} 1 & k_0 & 0 \\ k_0 & 1 + k_0^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (29)$$

而相应的右伸长张量 U 的矩阵表示为

$$U = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{\sqrt{4+k_0^2}} & \frac{k_0}{\sqrt{4+k_0^2}} & 0 \\ \frac{k_0}{\sqrt{4+k_0^2}} & \frac{2+k_0^2}{\sqrt{4+k_0^2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \quad (30)$$

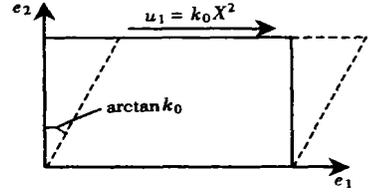


图 1 简单剪切变形示意图

在以下计算中, (28) 式中的 k_0 将取为时间 t 的线性函数

$$k_0 = ct, \quad (31)$$

其中 c 为剪切变形速率。

下面仅考虑 $M = 2$ 的情形, 即只有两种类型的分子链, 一种对应于 Maxwell 元件, 另一种对应于非线性弹簧。现将 Maxwell 元件中的有效伸长张量 U_a 记为 U , 它在直角坐标系中的矩阵表示为

$$U = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & 0 \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_{11} - \xi_{11} & \lambda_{12} - \xi_{12} & 0 \\ \lambda_{21} - \xi_{21} & \lambda_{22} - \xi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \xi_{33} \end{bmatrix}, \quad (32)$$

由此可求得 U 的 3 个特征值(主值)

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_{11} + \lambda_{22} + \Delta}{2}, \quad \lambda_2 = \frac{\lambda_{11} + \lambda_{22} - \Delta}{2}, \quad \lambda_3 = \lambda_{33}, \quad (33a, b, c)$$

其中 $\Delta = \sqrt{(\lambda_{11} - \lambda_{22})^2 + 4\lambda_{12}\lambda_{21}}$ 。而相应的 3 个单位特征向量(主方向)可表示为

$$L_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij} e_j \quad (i = 1, 2, 3), \quad (34)$$

其中

$$\begin{cases} r_{11} = \frac{1}{Z_1}, \quad r_{12} = \frac{(\lambda_{22} - \lambda_{11}) + \Delta}{2\lambda_{12}Z_1}, \quad r_{13} = 0, \\ r_{21} = \frac{(\lambda_{11} - \lambda_{22}) - \Delta}{2\lambda_{21}Z_2}, \quad r_{22} = \frac{1}{Z_2}, \quad r_{23} = 0, \\ r_{31} = 0, \quad r_{32} = 0, \quad r_{33} = 1, \end{cases} \quad (35a \sim i)$$

上式中的 Z_1 和 Z_2 分别为

$$Z_1 = \left[\frac{(\lambda_{22} - \lambda_{11})^2 + 2\lambda_{12}^2 + 2\lambda_{12}\lambda_{21} + (\lambda_{22} - \lambda_{11})\Delta}{2\lambda_{12}^2} \right]^{1/2}, \quad (36a)$$

$$Z_2 = \left[\frac{(\lambda_{22} - \lambda_{11})^2 + 2\lambda_{21}^2 + 2\lambda_{12}\lambda_{21} + (\lambda_{22} - \lambda_{11})\Delta}{2\lambda_{21}^2} \right]^{1/2}. \quad (36b)$$

利用 $L_i \cdot L_i = \left(\sum_{k=1}^3 r_{ik} e_k \right) \cdot \left(\sum_{l=1}^3 r_{il} e_l \right)$ (不对 i 求和), 本构关系(22)式及内变量的演化方程

(24) 式也可在直角坐标系中用分量来加以表示, 或等价地直接写为

$$\mathbf{T} = T_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j = \rho_0 \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_{ij}} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j - p \mathbf{U}^{-1}, \quad (37)$$

$$\rho_v \dot{\xi} = - \rho_0 \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial W}{\partial \xi_{ij}} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, \quad (38)$$

其中 ρ_v 表示 Maxwell 元件中粘壶的粘性系数。注意到 $\lambda_{11} \lambda_{22} - \lambda_{12} \lambda_{21} = 1$, (37) 式中 \mathbf{U}^{-1} 的矩阵表示可写为

$$\mathbf{U}^{-1} = \begin{bmatrix} \lambda_{22} & -\lambda_{12} & 0 \\ -\lambda_{21} & \lambda_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

现将上式中的 W 分解为 W 与 W^0 之和, 其中 W 和 W^0 分别代表 Maxwell 元件和纯弹性元件中的变形能密度。这时, 工程应力可由以下的三部分组成

$$\mathbf{T} = \mathbf{T} + \mathbf{T}^0 - p \mathbf{U}^{-1}, \quad (39)$$

其中 \mathbf{T} 和 \mathbf{T}^0 分别代表 Maxwell 元件和纯弹性元件的应力。而内变量的演化方程(38)式可改写为

$$\rho_v \dot{\xi} = \mathbf{T}. \quad (40)$$

(39) 式和(40)式中的 \mathbf{T} 在直角坐标系中的分量为

$$T_{ij} = \rho_0 \sum_{s=1}^3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_s} (r_{sij}), \quad (41a)$$

或直接写为

$$T_{ij} = \rho_0 \frac{\partial W}{\partial \lambda_{ij}} = \rho_0 \sum_{s=1}^3 \frac{\partial W}{\partial \lambda_s} \frac{\partial \lambda_s}{\partial \lambda_{ij}}. \quad (41b)$$

根据(35)式, 或利用(33)式, 上式可具体地表示为

$$T_{11} = \rho_0 \left[\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{(\lambda_{11} - \lambda_{22})}{2\Delta} \right\} + \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(\lambda_{11} - \lambda_{22})}{2\Delta} \right\} \right], \quad (42a)$$

$$T_{22} = \rho_0 \left[\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{(\lambda_{22} - \lambda_{11})}{2\Delta} \right\} + \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{(\lambda_{22} - \lambda_{11})}{2\Delta} \right\} \right], \quad (42b)$$

$$T_{12} = \rho_0 \left[\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} \frac{\lambda_{21}}{\Delta} + \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} \frac{(-\lambda_{21})}{\Delta} \right], \quad T_{21} = \rho_0 \left[\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} \frac{\lambda_{12}}{\Delta} + \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} \frac{(-\lambda_{12})}{\Delta} \right], \quad (42c, d)$$

$$T_{33} = \rho_0 \frac{\partial W}{\partial \lambda_3}, \quad T_{13} = T_{23} = T_{31} = T_{32} = 0. \quad (42e, f)$$

T_{ij}^0 与 T_{ij} 的表达式相类似, 只需将(41)式中的 W 改为 W^0 , 将 λ_{ij} 改为 λ_{ij}^0 (即 $\xi_{ij} = 0, i, j = 1, 2, 3$), 就可得到与纯弹性元件相对应的 T_{ij}^0 。为了求得(37)式中的非确定静水应力, 可假设 $T_{33} = 0$, 这时有

$$p = \rho_0 \frac{\partial W}{\partial \lambda_3}. \quad (43)$$

4 算 例

下面, 我们将根据上述本构模型来计算简单剪切变形下材料的应力-应变响应。其中, 以 $\rho_0 \mu_v$ 、 m_v 和 ρ_v 分别表示对应于 Maxwell 元件的初始剪切模量、平均链节数和粘性系数, 以 $\rho_0 \mu_e$ 和 m_e 分别表示纯弹性元件的初始剪切模量和平均链节数。以上两类元件以并联方式相

连接。

在以下算例中,材料参数将以聚氯乙烯(PVC)的实验数据为依据。初始剪切模量假定满足(21)式。根据文献[12]及[15],如采用初始剪切模量随温度线性变化的规律,其斜率可取为-12,且在玻璃化转变温度为 $\rho_0\mu(\theta_g) = 0.84 \times 10^9$ Pa;根据文献[12],聚氯乙烯的玻璃化转变温度为352 K,计算中的起始温度选为360 K,这时PVC的剪切模量约为 0.84×10^7 Pa。此外,在计算中还假定纯弹性元件与Maxwell元件的剪切模量之比为1:4,即 $\rho_0\mu_e(\theta) = 0.2\rho_0\mu(\theta)$,以及 $\rho_0\mu_v(\theta) = 0.8\rho_0\mu(\theta)$ 。单根分子链中的平均链节数取为 $m_v = m_e = 100$ 。在20℃(室温)时PVC的质量密度为 1.4×10^6 g/m³;在400 K左右PVC的比定容热容为 $C_E = 1.256$ J/(g·K)。

在本文的算例中,采用了Langevin逆函数的级数展开(12)式中的前4项,根据(8)式、(21)~(24)式及(26)式所得到的计算结果示于图2中,其中横坐标表示剪切变形 k_0 ,纵坐标表示工程应力在直角坐标系下的剪应力分量 T_{12} 。各条曲线分别代表了在不同剪切变形速率下的剪应力 T_{12} 随 k_0 值的变化曲线。从图中可以看出:

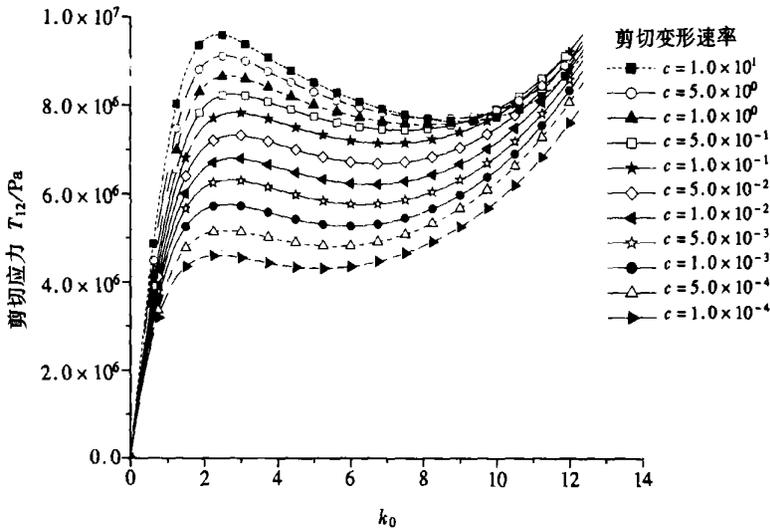


图2 热粘弹性材料在简单剪切变形下的应力-应变曲线

(i) 简单剪切变形的应力-应变曲线大致可以分为三个阶段。在第一阶段中,剪应力值随变形的增大而迅速增大,并达到某一个极值,这一阶段的斜率较大,说明剪应力的变化率比较大;在第二阶段中,剪应力会随变形的继续增大而减小至某一极小值,表明了粘性元件的松弛效应,剪应力在这一阶段的变化相对于第一阶段而言比较平缓;在第三阶段,剪应力在随后的变形过程中会随应变呈单调递增的趋势。在剪切变形下,材料内部的分子链取向分布也发生了相应变化,不同程度地转向剪切方向,使材料性质在该方向上得到强化,表现出剪切粘性耗散诱导的各向异性,从而提高了材料进一步抵抗变形的能力。

(ii) 当剪切变形速率不太高时,对于某一固定的剪切变形值,剪应力是变形速率的递增函数,反映了材料的应变率敏感效应。

(iii) 在较低的剪切变形速率下,温度效应相对并不明显。但随着变形率的提高,温度的影响也在逐渐增大。由于材料的粘性耗散性质使得在变形过程中有相当一部分能量被耗散掉。在绝热条件下,当这部分耗散能完全转化为热能时,就会使材料的温度上升。而温度的升高又

会导致材料弹性模量和粘性系数的改变。变形率越大,上述的热力耦合效应也就越明显,使得在高应变率下剪应力反而有下降的趋势,甚至低于低应变率下的剪应力值,不过仍可保持应力_应变响应由软化到强化的总体趋势,这与 G' Sell 等人^[7] 针对聚乙烯所做的简单剪切实验结果是相一致的。

5 结 论

本文在非平衡态热力学框架下,给出了一个适用于不可压材料的热粘弹性本构模型。在模型中,通过引进一组张量形式的内变量,将橡胶弹性理论中的非高斯分子网络模型推广到了计及粘性效应和温度效应的情形。本文的创新之处在于建议了一个新的 Helmholtz 自由能表达式,由于在该表达式中包含了一个附加项,故可用来合理描述不可压粘弹性材料中内变量的演化规律。本文模型的一个明显优点是它所包含的材料参数较少,相对于非高斯网络模型仅增加了一个必要的粘性系数,并且当变形过程无限缓慢时能自动退化为橡胶弹性理论中的非高斯分子网络模型。

根据上述模型,本文重点研究了非晶态高聚物材料在简单剪切变形下的力学行为。结果显示,由于剪切变形诱导的各向异性使材料的应力_应变曲线在经过一个软化阶段后可以重新进入强化阶段。不难看出,应力_应变响应具有明显的应变率敏感性,剪应力基本上是应变率的递增函数。但在应变率较高时,材料的热软化效应较为明显。本文重点讨论了由于粘性耗散而导致的热软化现象,这一现象在剪切变形的后期对材料的力学行为有明显的影 响,使得剪应力有较大幅度的降低,但不改变应力_应变响应的总体趋势。最后,本文的理论预测结果与 G' Sell 等人的实验数据进行了比较,由本文模型得到的计算结果在描述材料的应变强化、应力松弛效应、应变率敏感性以及热软化效应等方面都能为 G' Sell 等人的实验所证实,从而表明了本文模型的合理性和有效性。

[参 考 文 献]

- [1] Treloar L R G. The Physics of Rubber Elasticity [M]. 3rd edition. Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [2] Ward I M. Mechanical Properties of Solid Polymers [M]. 2nd edition. New York: Wiley-Interscience, 1983; (中译本) 固体高聚物的力学性能[M]. 徐懋, 漆宗能 等译. 北京: 科学出版社, 1988.
- [3] James H M, Guth E. Theory of the elastic properties of rubber[J]. J Chem Phys, 1943, 11(10): 455—481.
- [4] Arruda E M, Boyce M C. Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining [A]. In: Bohler J_P, Khan A S Eds. Anisotropy and Localization of Plastic Deformation [C]. London: Elsevier Applied Science, 1991, 483—488.
- [5] Wu P D, Van der Giessen E. On improved 3_D non_Gaussian network models for rubber elasticity [J]. Mech Res Comm, 1992, 19(5): 427—433.
- [6] Wu P D, Van der Giessen E. On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers [J]. J Mech Phys Solids, 1993, 41(3): 427—456.
- [7] G' Sell Christian, Boni Serge. Application of the plane simple shear test for determination of the plastic behavior of solid polymers at large strains[J]. Journal of Materials Science, 1983, 18(3): 903—918.
- [8] HUANG Zhu_ping, CHEN Jian_kang, WANG Wen_biao. An internal_variable theory of thermo-

- viscoelastic constitutive relations at finite strain[J]. *Science in China, Series A*, 2000, **43**(5): 545—551.
- [9] Bataille J, Kestin J. Irreversible processes and physical interpretation of rational thermodynamics [J]. *J Non-Equilib Thermodyn*, 1979, **4**(4): 229—258.
- [10] 黄筑平. 连续介质力学基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [11] La Mantia F P, Titomanlio G, Acierno D. The viscoelastic behavior of nylon 6/ lithium halides mixtures [J]. *Rheol Acta*, 1980, **19**: 88—93.
- [12] Aklonis J J, MacKnight W J, Shen M. Introduction to Polymer Viscoelasticity [M]. New York: Wiley-Interscience, 1972.
- [13] 刘框海, 崑山立子. 分析化学手册, 第八分册(热分析) [M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [14] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [15] Ashby M F, Jones D R H. Engineering Materials: An Introduction to Their Properties and Applications [M]. Oxford: Pergamon Press, 1980.

Mechanical Behavior of Amorphous Polymers in Shear

ZHANG Yun, HUANG Zhu ping

(State Key Laboratory for Turbulence and Complex Systems, Department of Mechanics and Engineering Science, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: Based on the non-equilibrium thermodynamic theory, a new thermo-viscoelastic constitutive model for an incompressible material is proposed. This model can be considered as a kind of generalization of the non-Gaussian network theory in rubber elasticity to include the viscous and the thermal effects. A set of second rank tensorial internal variables was introduced, and in order to adequately describe the evolution of these internal variables, a new expression of the Helmholtz free energy was suggested. The mechanical behavior of the thermo-viscoelastic material under simple shear deformation was studied, and the “viscous dissipation induced” anisotropy due to the change of orientation distribution of molecular chains was examined. Influences of strain rate and thermal softening produced by the viscous dissipation on the shear stress were also discussed. Finally, the model predictions were compared with the experimental results performed by G^o Sell et al, thus the validity of the proposed model is verified.

Key words: thermo-viscoelastic constitutive theory; non-Gaussian network model; finite deformation; simple shear deformation; non-equilibrium thermodynamics