

УДК 541(64+127):539.3

© 1990 г. Н. Н. Горобей, В. А. Петров, В. Д. Савельев

**КИНЕТИКА РАЗОГРЕВА И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ
ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ**

Предположено, что источником тепловыделения является термоактивированное разрушение микроструктурных элементов полимерного материала. Такой источник обладает аррениусовской температурной зависимостью. Получено выражение для стационарной температуры образца при циклическом нагружении в зависимости от температуры окружающей среды, величины предварительной деформации, амплитуды и частоты деформирования. Получено выражение для долговечности образца, проанализировано влияние на нее условий испытания и связь со стационарной температурой. Проведено сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными при циклическом нагружении образцов из резины на основе синтетического каучука.

Как известно, циклическое нагружение деталей приводит к их разогреву. Для вязкоупругих материалов (в том числе и для эластомеров) из-за их низкой теплопроводности и сильной зависимости физико-механических свойств от температуры, эффект разогрева особенно важен [1–4].

В настоящее время теория разогрева развивается по пути феноменологического описания источника тепла [5, 6] и получения из решения уравнения теплопроводности основных закономерностей частотной, температурной и других зависимостей разогрева [7, 8]. При таком подходе полагается, что часть механической энергии, диссилируемой за цикл, превращается в тепловую. Например, в работе [4] экспериментально было получено, что эта часть равна 80 %. Механические потери за цикл вычисляются как площадь гистерезисной кривой в координатах напряжение σ и деформация ε . Сам же физический механизм разогрева при таком подходе не рассматривается. И вообще, механизм разогрева в настоящее время до конца не выяснен. В работах [2, 9] считается, что разогрев происходит вследствие уменьшения энтропии в результате упорядочения при деформировании. В работах [1, 7, 10] показано, что полимерные материалы в процессе деформирования и разрушения претерпевают превращения, причем эти превращения описываются кинетическими соотношениями, аналогичными кинетическим уравнениям обычных химических реакций, но с той существенной особенностью, что энергия активации оказывается зависящей от механических напряжений. При превращении материала происходит тепловыделение, в свою очередь оказывающее влияние на кинетику процессов деформирования и разрушения. В работах [1, 7] показано, что энергия активации деформирования имеет значение, близкое к энергии активации процесса разрушения, а следовательно, эти процессы имеют одинаковую физическую природу.

При описании разогрева необходимо исходить из уравнения теплопроводности, которое имеет вид

$$c\rho T = \kappa \Delta T + \bar{D}, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура; c и ρ – соответственно удельные теплоемкость и плотность материала; κ – коэффициент теплопроводности; Δ – оператор Лапласа; \bar{D} – усредненная функция диссилиации, играющая роль внутреннего источника тепла. Четка означает усреднение за цикл нагружения, точка – взятие производной по времени t . Дальнейшая задача со-

стоит в определении вида зависимости $\bar{D}(T, t)$, которая в цитированных выше работах решается по-разному.

В данной работе полагаем, что тепловыделение вызывается термоактивированным распадом метастабильностей (релаксацией), обусловленным разрушением микроструктурных элементов полимерного материала. В этом случае имеет место аррениусовская зависимость функции диссипации \bar{D} от температуры. На экспоненциальную зависимость \bar{D} от T указывают, в частности, экспериментальные данные работы [11]. Тогда

$$\bar{D} \propto \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (2)$$

где U – активационный барьер разрушения элементов; k – постоянная Больцмана.

Такой подход оказывается весьма плодотворным, поскольку позволяет не только качественно объяснить экспериментально наблюдаемый разогрев эластомеров, но и связать температурные характеристики образца с его долговечностью (временем до разрушения, которое лимитируется критической концентрацией актов разрушения [12]).

Положим, что элементы, термоактивированно релаксирующие при циклическом нагружении образца, распределены в объеме равномерно с концентрацией n . Величина n подчиняется кинетическому уравнению

$$\dot{n} = \frac{N-n}{\theta(T)}, \quad (3)$$

где

$$\theta(T) = \theta_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (4)$$

Здесь θ_0 и N – константы материала.

Примем, что активационный барьер равен

$$U = U_0 - \gamma \epsilon, \quad (5)$$

где U_0 и γ – параметры материала.

При гармоническом нагружении деформация ϵ образца меняется по гармоническому закону

$$\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_a \cos 2\pi\nu t, \quad (6)$$

где ϵ_0 – предварительная деформация, ϵ_a – амплитуда, ν – частота циклического нагружения. Будем рассматривать случай, когда $\epsilon_a < \epsilon_0$.

Функцию диссипации запишем в виде

$$\bar{D} = \bar{E} \dot{n}, \quad (7)$$

где E – энергия, выделяемая в единице объема в виде тепла при распаде метастабильного элемента, для которой примем

$$E = \frac{1}{2} \alpha \epsilon^2 \quad (8)$$

Здесь α – параметр материала.

Проведем усреднение по периоду $\tau_0 = 1/\nu$ в формуле (7) с учетом соотношений (3), (4) и (8). Для этого необходимо вычислить интеграл

$$\bar{D} = \frac{\alpha N}{2\theta_0} \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} (\epsilon_0 - \epsilon_a \cos 2\pi\nu t)^2 \exp\left(-\frac{\gamma \epsilon_a \cos 2\pi\nu t}{kT}\right) dt, \quad (9)$$

где

$$\theta_i = \theta_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \epsilon_0}{kT}\right)$$

Вычисление интеграла (9) с использованием результатов работы [13] дает

$$\bar{D} = \frac{\alpha N}{2\theta_0} [\epsilon_0^2 I_0(z) + 2\epsilon_0 \epsilon_a I_1(z) + \epsilon_a^2 I_2(z)], \quad (10)$$

где I_0 , I_1 и I_2 – модифицированные цилиндрические функции; $z=\gamma\varepsilon_a/kT$.

Заметим, что в формуле (10) температура является функцией времени, слабо изменяющейся от цикла к циклу. В пределах одного цикла температура практически постоянна, поэтому при интегрировании в уравнении (9) зависимость $T(t)$ не учитывалась.

Для определения температуры тела при наличии тепловыделения необходимо решать граничную задачу теплопроводности с учетом найденной выше функции диссипации \bar{D} (10). Если не учитывать неоднородность температурного поля в объеме тела, то первый член в правой части уравнения (1) можно записать так, как это делается в теории теплового взрыва по Семенову [14]

$$\Delta T \approx -h\beta(T-T_0)$$

Здесь $\beta=S/V$ – коэффициент формы (S и V – соответственно площадь поверхности и объем образца); h – коэффициент теплопередачи; T_0 – температура окружающей среды, в тепловом равновесии с которой находился образец при $t=0$.

Тогда уравнение (1) примет вид

$$c_p \dot{T} = -\kappa h \beta (T - T_0) + \bar{D}, \quad (11)$$

где \bar{D} описывается формулой (10).

Рассмотрим стационарный режим, когда $\dot{T}=0$. В этом случае из уравнений (10) и (11) нетрудно получить уравнение для нахождения стационарной температуры

$$T_c = T_0 + T_1 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\varepsilon_0}{kT_c}\right) [\varepsilon_0^2 I_{0c} + 2\varepsilon_0\varepsilon_a I_{1c} + \varepsilon_a^2 I_{2c}], \quad (12)$$

где $I_{ic} = I_i(z_c)$ ($i=0, 1, 2$); $z_c = \gamma\varepsilon_a/kT_c$; $T_1 = N\alpha/2\beta\kappa h\theta_0$.

При небольшом разогреве, когда выполняется приближение $(T_c - T_0)/T_0 \ll 1$, уравнение (12) можно упростить, положив в правой части уравнения вместо T_c температуру T_0 . При больших амплитудах ε_a и невысоких температурах T_0 образца, когда $z \gg 1$, воспользуемся асимптотикой цилиндрических функций при больших значениях аргумента z [15]:

$$I_i(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi z}} e^z [1 + O(1/z)]$$

Тогда формулу (12) можно преобразовать к виду

$$T_c = T_0 + T_1 \sqrt{\frac{kT_0}{2\pi\gamma\varepsilon_a}} (\varepsilon_0 + \varepsilon_a)^2 \exp\left[-\frac{U_0 - \gamma(\varepsilon_0 + \varepsilon_a)}{kT_0}\right] \quad (13)$$

При малых амплитудах ε_a и высоких температурах T_0 воспользуемся асимптотикой цилиндрических функций при малых значениях аргумента z [15]. Тогда из формулы (12) можно получить

$$T_c = T_0 + T_1 \varepsilon_0^2 \exp\left[-\frac{U_0 - \gamma\varepsilon_0}{kT_0}\right] \quad (14)$$

Как видно из формул (13) и (14), имеет место аррениусовская зависимость стационарной температуры T_c от T_0 . Следует также ожидать экспоненциальную зависимость T_c от предварительной деформации ε_0 . Теоретическое исследование формулы (12) в области малых значений амплитуд ε_a показывает, что зависимость $T_c(\varepsilon_a)$ квадратичная

$$T_c = T_0 + T_1 \varepsilon_0^2 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\varepsilon_0}{kT_0}\right) \left[1 + \frac{\gamma\varepsilon_a^2}{kT_0\varepsilon_0} + \left(\frac{\gamma\varepsilon_a}{2kT_0}\right)^2 \right]$$

При адиабатических условиях (когда в уравнении (11) можно пренебречь первым членом в правой части уравнения) нетрудно найти скоп-

рость разогрева на начальной стадии

$$\dot{T}(0) = \frac{1}{c\rho} D = \frac{\kappa h \beta}{c\rho} (T_c - T_0) \quad (15)$$

Из уравнения (15) видно, что скорость разогрева на начальной стадии деформирования $\dot{T}(0)$ полностью отслеживает поведение стационарной температуры в зависимости от T_0 , ε_0 , ε_a и v , если, конечно, при этом не учитывать влияние внешних параметров на характеристики материала, входящие в коэффициент пропорциональности между $\dot{T}(0)$ и $(T_c - T_0)$.

Эксперимент проводили на резине на основе синтетического каучука СКН-18 марки 3012. Образцы имели форму цилиндра диаметром 18 мм и высотой 25 мм. При нагружении деформация менялась по гармоническому закону (6). Нагружение осуществляли на стенде кинематического возбуждения, разработанном в ЛПИ им. М. И. Калинина [16]. Амплитуду задавали в диапазоне 10^{-4} – 10^{-1} , частота 0,3–600 Гц. Различные температуры T_0 создавали с помощью термокамеры, обеспечивающей поддержание температуры с точностью $\pm 1^\circ$. Температуру образца контролировали посредством термопары, внедренной в образец.

На рис. 1 приведена экспериментально измеренная скорость разогрева на начальной стадии нагружения в зависимости от температуры окружающей среды. Виден экспоненциальный рост $\dot{T}(0)$ в зависимости от $1/T_0$. Величина барьера U может быть определена из наклона графика $\ln \dot{T}(1/T_0)$ при фиксированных значениях ε_0 , ε_a , как

$$U = -k \cdot \frac{\Delta \ln \dot{T}}{\Delta (1/T_0)}$$

График зависимости $\ln \dot{T}$ от $1/T_0$ показан на рис. 2. График экспериментально полученной зависимости $\ln \dot{T}$ от суммарной деформации $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_a$, приведен на рис. 3. Из рис. 2 и 3 видно, что экспериментально измеренные зависимости $\ln \dot{T}$ от $1/T_0$ и ε , соответственно, хорошо согласуются с теоретическими результатами, полученными в рамках принятой модели, согласно которой источником разогрева эластомеров при циклическом нагружении является процесс разрушения (формулы (13) и (15)). На рис. 4 показана зависимость U от ε , найденная в результате обработки экспериментальных данных рис. 3. Из рис. 4 видно, что экспериментально полученное значение энергии активации U_0 при $\varepsilon=0$ совпадает со значением энергии активации процесса разрушения резиновых образцов [16]: $U_0 \approx 100$ кДж/моль.

Проанализируем зависимость стационарной температуры T_c (или $\dot{T}(0)$) от частоты v . Для этого положим, что структурный параметр γ прямо пропорционален модулю упругости G и учтем экспериментально установленную в работе [17] зависимость G от частоты v . Согласно работе [17],

$$G = G_0 \left(1 + \frac{kT_0}{W_0} \ln \theta_0 v \right) \quad (16)$$

Подставив выражение (16), например, в формулу (13) и проведя необходимые преобразования, найдем

$$T_c = T_0 + T_1 \sqrt{\frac{kT_0}{2\pi\gamma\varepsilon_a}} (\varepsilon_0 + \varepsilon_a)^2 (\theta_0 v)^q \exp \left[-\frac{U_0 - \tilde{\gamma}(\varepsilon_0 + \varepsilon_a)}{kT_0} \right] \quad (17)$$

Здесь $q = W_0/\tilde{\gamma}(\varepsilon_0 + \varepsilon_a)$, $\tilde{\gamma} = \gamma G_0/G$, θ_0 и W_0 – параметры материала [17].

Таким образом, из формулы (17) следует, что $(T_c - T_0) \propto v^q$, где $q \approx 1$, что качественно согласуется с экспериментально полученной зависимостью (рис. 5).

В заключение найдем выражение для долговечности эластомеров при циклическом нагружении и проанализируем ее зависимость от внешних условий испытания и стационарной температуры. Согласно работе [12], долговечность t_f лимитируется накоплением критической концентрации

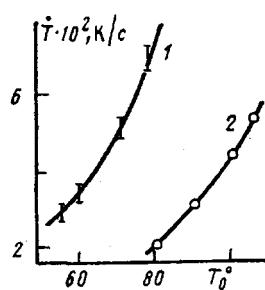


Рис. 1

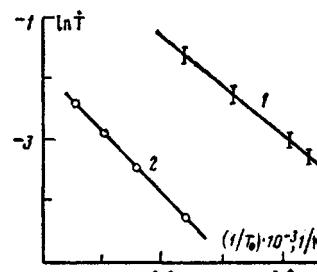


Рис. 2

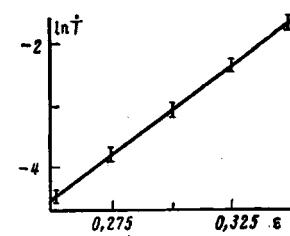


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость скорости разогрева \dot{T} от температуры окружающей среды T_0 при $v=5$ Гц и $\epsilon=0,35$ (1) и $0,25$ (2)

Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость скорости разогрева $\ln \dot{T}'$ от обратной температуры окружающей среды $1/T_0$ при $v=5$ Гц и $\epsilon=0,35$ (1) и $0,25$ (2)

Рис. 3. Полулогарифмическая зависимость скорости разогрева $\ln \dot{T}'$ от ϵ при $v=5$ Гц и $T_0=80^\circ$

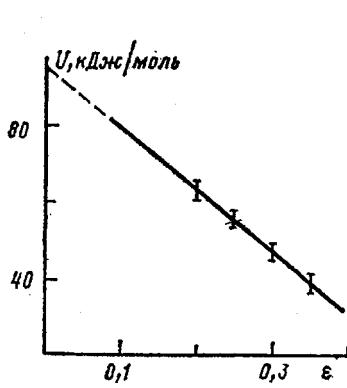


Рис. 4

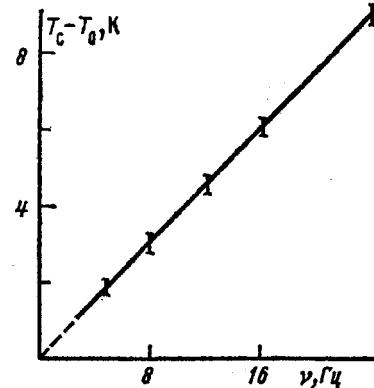


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость энергии активации разогрева U от ϵ при $v=5$ Гц и $T_0=80^\circ$

Рис. 5. Зависимость приращения температуры разогрева $T_c - T_0$ от v при $\epsilon=0,25$

трещин n_* и может быть определена из уравнения

$$n_* = \int_0^{t_f} \bar{n} dt \quad (18)$$

Пренебрегая в интеграле (18) временем выхода образца на стационарный режим, из уравнения (18) с учетом соотношения (3), получим

$$t_f = \frac{n_*}{N} \left[\left(\frac{1}{\theta_c} \right) \right]^{-1}$$

После усреднения величины $1/\theta_c$ выражение для долговечности примет вид

$$t_f = \frac{n_*}{N} \frac{\theta_{1c}}{I_0(z_c)} \quad (19)$$

В двух предельных случаях, когда $z \gg 1$ и $z \ll 1$, соответственно имеем

$$t_f = \frac{n_*}{N} \theta_0 \sqrt{\frac{2\pi\gamma\epsilon_a}{kT_c}} \exp \left[\frac{U_0 - \gamma(\epsilon_0 + \epsilon_a)}{kT_c} \right] \quad (20)$$

$$t_f = \frac{n_*}{N} \theta_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \epsilon_0}{kT_c}\right) \quad (21)$$

Формула (21), полученная в нулевом порядке малости по малому параметру z , отражает случай статического нагружения.

Из анализа формул (20) и (21) следует, что в обоих случаях определяющей является аррениусовская зависимость долговечности от стационарной температуры. Для долговечности также характерна экспоненциальная зависимость от деформаций ϵ_0 и ϵ_a в случае больших значений амплитуд ($z \gg 1$) и от предварительной деформации ϵ_0 в случае малых амплитуд ($z \ll 1$).

Анализ зависимости долговечности t_f , определяемой по формуле (20) или (21), от v , проведенный аналогично анализу зависимости стационарной температуры T_c от v , показывает, что долговечность эластомеров при циклическом нагружении снижается с ростом частоты v по закону $t_f \propto v^{-q}$, где $q = W_0 / (\gamma(\epsilon_0 + \epsilon_a))$ для $z \gg 1$ и $q = W_0 / \gamma \epsilon_0$ для $z \ll 1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
2. Погураев В. Н., Дырда В. И., Круш И. И. Прикладная механика резины. Киев, 1980. 260 с.
3. Гуль В. Е., Кулезинев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. 320 с.
4. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига, 1978. 294 с.
5. Лукомская А. И., Евстратов В. Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М., 1975. 360 с.
6. Дымников С. И., Лавендел Э. Э., Павловски А.-М. А., Сниегс М. И. // Прикладные методы расчета изделий из высокоэластичных материалов/Под ред. Лавендела Э. Э. Рига, 1980. 238 с.
7. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров. Л., 1976. 288 с.
8. Карнаухов В. Г. Связанные задачи термовязкоупругости. Киев, 1982. 280 с.
9. Шэпери Р. // Прикл. механика. 1965. Т. 32. № 3. С. 150.
10. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
11. Ратнер С. Б., Коробов В. И. // Механика полимеров. 1965. Т. 43. № 3. С. 93.
12. Журков С. Н., Куксенко В. С., Петров В. А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1350.
13. Прудников А. П., Брычнов Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. М., 1981. С. 797.
14. Зельдович Я. Б., Баренблatt Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М., 1980. С. 478.
15. Арсенин В. Я. Методы математической физики и специальные функции. М., 1974. 431 с.
16. Михайлов Ю. К., Иванов Б. С. Муфты с неметаллическими упругими элементами. Л., 1987. 144 с.
17. Савельев В. Д., Бронников С. В., Веттергрен В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 83.

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
27.01.89

N. N. Gorobei, V. A. Petrov, V. D. Savel'ev

KINETICS OF HEATING UP AND DURABILITY OF RUBBERS UNDER CYCLIC LOADING

Summary

The thermoactivated fracture of the microstructural elements of the polymer material is assumed to be a source of heat release having the Arrhenius temperature dependence. The expression for stationary temperature of a sample under cyclic loading has been derived and its dependence on temperature of the ambient medium, on the value of preliminary strain, amplitude and frequency of deformation has been analysed. The equation for the sample durability has been also derived and the effect of testing conditions on it and its relation with stationary temperature have been analysed. Theoretical results are compared with experimental data obtained under cyclic loading of samples of synthetic rubber vulcanizates.