

УДК 541.64:539.3

## К ВОПРОСУ О РАЗОГРЕВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

© 1993 г. М. Л. Москвитин, Р. Х. Сабиров

Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина

119882, Москва, Малая Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 25.05.92 г.

Проведен анализ модели разогрева эластомера при циклическом нагружении, согласно которой разогрев обусловлен диссипацией энергии, запасенной в напряженных химических связях, при их активационном разрыве. В качестве примера исследовано гармоническое нагружение образца с некоторой предварительно заданной постоянной деформацией. Получены сглаженное по быстропрерывным во времени процессам уравнение, описывающее разогрев, и выражение для максимальной температуры разогрева материала. Дано сравнение с известными в литературе результатами.

При циклическом нагружении вязкоупругих материалов, включая и эластомеры, наблюдается их разогрев. Связано это с тем, что часть механической энергии деформирования превращается в тепло. Так, по оценкам работы [1] эта часть может достигать ~80% (механические потери за цикл равны площади гистерезисной кривой в координатах напряжение–деформация). При этом возможны различные механизмы разогрева материала. В работах [2, 3] считается, что разогрев связан с уменьшением энтропии при деформировании полимера в результате упорядочения его структуры. Возможно и просто тепловыделение при деформации и разрушении материала [4 - 6].

В настоящей работе исследуется модель тепловыделения, обусловленного термоактивированным распадом нагруженных химических связей (далее просто связей). По существу такая модель впервые рассмотрена в работе [7], где тепловыделения связываются с термоактивированным распадом метастабильных областей (релаксацией) из-за разрушения микроструктурных элементов полимерного материала. Однако, на наш взгляд, проведенный в работе [7] расчет не лишен некоторых недостатков и содержит ряд нетривиальных приближений без указания области их применимости. Настоящая работа посвящена более корректному анализу указанной модели.

В соответствии с работами [8, 9] при описании разогрева будем исходить из уравнения теплопроводности

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

где  $T$  – абсолютная температура,  $c$  и  $\rho$  – удельные теплоемкость и плотность материала,  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности,  $\Delta$  – оператор Лапласа, а точка над  $T$  означает дифференцирование по времени  $t$ . Для решения задачи в первую очередь

необходимо определить функцию диссипации  $D$ , играющую роль внутреннего источника тепла. В общем случае эта функция зависит от времени и текущей температуры образца. Ее явный вид определяется конкретным механизмом разогрева материала.

Рассмотрим следующий механизм разогрева. Будем считать, что при нагружении образца в каждом цикле происходит термоактивационный разрыв некоторых связей. Далее атомы разорванной связи, колеблясь около своих положений равновесия, диссилируют избыток запасенной в них энергии, преобразовывая таким образом механическую энергию в тепловую. Естественно, что в момент разрыва атомы разорванной связи обладают повышенной относительно средней величины кинетической энергией, т.е. в месте их расположения должно наблюдаться локальное повышение температуры. При уменьшении нагрузки в конце цикла возможно залечивание разорванных связей. С каждым новым циклом описанная картина в основных чертах повторяется. Для материалов с низкой теплопроводностью можно ожидать заметного разогрева благодаря этому механизму разогрева.

Определим функцию диссипации. В принятой модели она имеет вид

$$D = E\dot{n}/N, \quad (2)$$

где  $E$  – энергия, выделяемая в единице объема в виде тепла при разрыве нагруженных связей,  $n$  – количество разорванных связей к моменту времени  $t$ ,  $N$  – полное количество связей в единице объема образца. Для определения величины  $n$  ограничимся рассмотрением простого кинетического уравнения

$$\dot{n} = (N - n)/\theta(T), \quad \theta(T) = \theta_0 \exp(U/kT), \quad (3)$$

## К ВОПРОСУ О РАЗОГРЕВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $U$  – активационный барьер разрыва связи, для которого примем следующую зависимость от деформации связи  $\epsilon$

$$U = U_0 - \gamma\epsilon. \quad (4)$$

Здесь  $U_0$  и  $\gamma$  – параметры материала. Основной недостаток уравнения (3) состоит в том, что в нем не учитываются эффекты залечивания разорванных связей. Особо следует подчеркнуть, что зависимость  $\theta(T)$  (3) относится лишь к элементарному акту термофлуктуационного разрыва нагруженной связи, не имея ничего общего с долговечностью всего образца. Как известно [4], долговечность эластомеров не описывается функциональной зависимостью  $\theta(T)$  типа уравнения (3) с  $U$  вида формулы (4).

Для оценки энергии, выделяемой в виде тепла при разрыве искомой связи с деформацией  $\epsilon$ , имеем

$$E = \frac{1}{2}\alpha(\epsilon^2 - \epsilon_T^2), \quad (5)$$

где  $\alpha$  будем рассматривать как параметр материала. Выражение (5) соответствует квазиупругому приближению. В формуле (5) величину  $\epsilon_T^2$ , по порядку равную  $kT$ , можно трактовать как значение квадрата деформации связи при температуре  $T$  в отсутствие внешней нагрузки. В работе [7] добавка  $\epsilon_T^2$  в формуле (5) отсутствует, но она необходима как следствие второго начала термодинамики. При высоких температурах роль добавки  $\epsilon_T^2$  может оказаться существенной. Таким образом, функцию диссипации (2) с учетом соотношений (3) и (5) можно представить в виде

$$D = \frac{1}{2}\alpha\theta^{-1}(T)(\epsilon^2 - \epsilon_T^2)(1 - \frac{n}{N}). \quad (6)$$

В работе [7] расчет  $D$  проведен без учета в формуле (6) слагаемого, пропорционального  $n/N$ , с последующим усреднением  $D$  за период циклического нагружения  $\tau_0$ . Это является существенным приближением, в связи с чем необходимо выяснить границы его применимости. Непосредственный расчет  $n/N$  на основе формулы (3) дает

$$1 - \frac{n(t)}{N} = \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\theta(t')}\right), \quad (7)$$

где учтено начальное условие  $n(0) = 0$ . Введя новую переменную  $\tau$ , согласно определению  $t = m\tau_0 + \tau$ , где  $\tau < \tau_0$  и  $m$  – целое число, преобразуем интеграл в уравнении (7) к виду

$$1 - \frac{n(t)}{N} = \sum_{i=1}^m \int_{(i-1)\tau_0}^{i\tau_0} \frac{dt'}{\theta(T_i)} + \int_0^\tau \frac{dt'}{\theta(T(t'))}. \quad (8)$$

Здесь  $T_i$  – значение текущей температуры  $T$ , соответствующей  $i$ -му циклу. При переходе от уравнения (7) к формуле (8) приняли предположение о постоянстве температуры образца в пределах конкретного цикла.

Дальнейший расчет требует конкретизации вида нагружения. При гармоническом нагружении деформация связи<sup>1</sup>  $\epsilon$  меняется по закону

$$\epsilon = \tilde{\epsilon}_0 - \epsilon_a \cos \omega t, \quad (9)$$

где  $\tilde{\epsilon}_0$  – предварительная деформация,  $\omega$  и  $\epsilon_a$  – частота и амплитуда циклического нагружения (считаем  $\tilde{\epsilon}_0 \geq \epsilon_a$ ). Тогда с учетом формулы

$$I_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\phi e^{x \cos \phi}$$

$(I_n(x)$  – функция Бесселя первого рода порядка  $n$ ) выражение (8) можно переписать в виде

$$1 - \frac{n(t)}{N} = \sum_{i=1}^m \frac{\tau_0}{\theta_{\text{эфф}}(T_i)} + \xi(T, \tau), \quad (10)$$

где

$$\theta_{\text{эфф}}(T_i) = \theta_0 \exp((U_0 - \gamma\epsilon_0)/kT_i)/I_0(\gamma\epsilon_a/kT_i), \quad (11)$$

а через  $\xi(T, \tau)$  обозначено второе слагаемое в выражении (8). Как показывает анализ формулы (10), при  $t \gg \tau_0$  ( $m \gg 1$ ) можно пренебречь величиной  $\xi(T, \tau)$ . Ограничиваюсь рассмотрением наиболее интересного случая  $t \gg \tau_0$  и учитывая формулы (6) и (10), для функции диссипации окончательно имеем

$$D = \frac{1}{2}\alpha(\epsilon^2 - \epsilon_T^2)\theta^{-1}(T)\exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\theta_{\text{эфф}}(T(t'))}\right). \quad (12)$$

Этот результат даже при  $\epsilon_T^2 = 0$  существенно отличается от выводов работы [7], поскольку в нем учитывается кинетика разрыва напряженных связей при циклическом нагружении на всем временном интервале.

Таким образом, определили явный вид источника тепла  $D$ , фигурирующего в уравнении теплопроводности (1). Однако точно решить его можно лишь с привлечением ЭВМ. Упростим это уравнение. В пренебрежении неоднородностью температурного поля в объеме тела первый член в правой части уравнения (1) можно представить в виде

$$\Delta T \approx -h\beta(T - T_0), \quad (13)$$

где  $\beta = S/V$  – коэффициент формы ( $S$  и  $V$  – площадь и объем образца),  $h$  – коэффициент теплопередачи,  $T_0 = T(0)$  – температура окружающей среды. Приближение (13) согласуется с использованным нами ранее при расчете  $D$  приближением о постоянстве температуры образца  $T$  в пределах каждого цикла. Тогда имеем

$$\dot{T} = -\frac{(T - T_0)}{\tau} + \frac{D}{\rho c}, \quad \tau = \frac{\rho c}{kh\beta}. \quad (14)$$

<sup>1</sup> Реально по гармоническому закону задается деформация всего образца, но приближенно можно считать, что этот же закон выполняется для всех связей.

Величина  $\tau^{-1}$  характеризует скорость релаксации температуры системы в отсутствие источника тепла  $D$ .

Уравнение (14) по-прежнему сложно из-за явной временной зависимости функции  $D$ . Если принять, что  $\tau_0 \ll \tau$ , то можно провести в формуле (12) усреднение величины  $1/\theta(T)$  по периоду  $\tau_0$ . Отметим, что в  $D$  усредняется лишь явная быстро осциллирующая зависимость по времени, но не временная зависимость температуры образца  $T$ , которая определяется процессом теплопроводности. Используя для усреднения  $1/\theta(T)$  результат работы [7], окончательно получим следующее временное уравнение для  $T$ :

$$\dot{T} = -\frac{(T - T_0)}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\rho c} \eta(T) \theta_{\text{зф}}^{-1}(T) \times \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\theta_{\text{зф}}(T(t'))}\right), \quad (15)$$

где

$$\eta(T) = \varepsilon_0^2 - \varepsilon_T^2 + 2\varepsilon_0\varepsilon_a(I_1(z)/I_0(z)) + + \varepsilon_a^2(I_2(z)/I_0(z)), z = \frac{\gamma\varepsilon_a}{kT}. \quad (16)$$

Анализ  $\eta(T)$  показывает, что она является медленно меняющейся функцией  $T$ .

Проясним физический смысл уравнения (15). Легко заметить, что это выражение можно записать в виде системы двух уравнений

$$\begin{aligned} \dot{T} &= -\frac{(T - T_0)}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\rho c} \eta(T) \frac{\dot{n}}{N}, \\ \dot{n} &= \frac{N - n}{\theta_{\text{зф}}(T)}, n(0) = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Система уравнений (17) описывает сглаженный процесс распада связей с одновременным разогревом системы. Нам удалось провести сглаживание быстропеременных процессов, которые учитываются первоначальной системой уравнений (1) и (3), описывающих разогрев образца.

Исследуем физические следствия системы уравнений (17). Вначале обсудим общий характер разогрева образца. Из системы уравнений (17) следует, что  $\dot{T}(0) > 0$ , т.е. на начальном этапе имеет место рост температуры  $T$  системы<sup>2</sup>. Далее температура должна достигнуть своего максимального значения  $T_m$  с последующим уменьшением до  $T_0$  на больших временах  $t \gg \theta_{\text{зф}}\tau$ , точнее при  $t \rightarrow \infty$ . Связано это с тем, что в пренебрежении эффектами залечивания разо-

рванных связей все связи неминуемо должны разорваться. Это в свою очередь означает исчезновение источника тепла и доминирования в уравнении (17) для  $T$  релаксационного члена. В адиабатических условиях дело обстоит, конечно, иначе, здесь максимальная температура будет стационарной температурой образца.

Рассмотрим наиболее интересный случай относительно малых времен нагружения (но  $t \gg \tau_0$ ) или, точнее говоря, времен, когда  $N \gg n$  и в кинетическом уравнении (17) для  $n$  можно приближенно взять  $\dot{n} = N/\theta_{\text{зф}}(T)$ . Такое приближение, но сразу в уравнении (3) принято в работе [7]. В этом случае для  $T$  имеет место уравнение (15), но без экспоненциального множителя. Условие  $\dot{T}_m = 0$  здесь определяет либо стационарную, либо экстремальную температуру системы. Из сказанного выше ясно, что мы имеем дело с максимальной температурой  $T_m$ . Отсюда

$$T_m = T_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\rho c} \frac{\eta(T_m)}{\theta_{\text{зф}}(T_m)} \tau, \quad (18)$$

где  $\eta(T)$  и  $\theta_{\text{зф}}(T)$  определены формулами (16) и (11). Уравнение (18) относительно  $T_m$  можно существенно упростить, приняв  $\tau \ll \theta_{\text{зф}}(T_m)$  – условие “медленного” распада связей. Тогда, заменив в правой части формулы (18)  $T_m$  на  $T_0$ , имеем

$$T_m = T_0 + \tau \dot{T}(0), \quad (19)$$

где

$$\dot{T}(0) = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\rho c} \frac{\eta(T_0)}{\theta_{\text{зф}}(T_0)} \quad (20)$$

– скорость разогрева системы на начальном этапе нагружения. Достижение значения  $T_m$  происходит за время  $t_m \sim \tau$ . Особо подчеркнем, что использованное приближение  $\dot{n} = N/\theta_{\text{зф}}(T)$  само по себе не запрещает рассмотрение времен  $t \sim t_m$ .

При  $\gamma\varepsilon_a \gg kT_0$ , принимая во внимание асимптотику бесселевых функций в формуле (16), из выражений (19) и (20) получим

$$\begin{aligned} T_m &= T_0 + T_1 \sqrt{\frac{kT_0}{2\pi\gamma\varepsilon_a}} [(\varepsilon_0 + \varepsilon_a)^2 - \varepsilon_{T_0}^2] \times \\ &\quad \times \exp(-(U_0 - \gamma(\varepsilon_0 + \varepsilon_a))/kT_0), \end{aligned} \quad (21)$$

где  $T_1 = \alpha\tau / 2\rho c\theta_0$ . В другом предельном случае  $\gamma\varepsilon_a \ll kT_0$  имеем

$$\begin{aligned} T_m &= T_0 + T_1 (\varepsilon_0^2 - \varepsilon_{T_0}^2 + \frac{\gamma\varepsilon_0}{kT_0} \varepsilon_a^2) \times \\ &\quad \times \exp(-(U_0 - \gamma\varepsilon_0)/kT_0). \end{aligned} \quad (22)$$

Результаты (21) и (22) свидетельствуют об аррениусовой зависимости максимальной температуры  $T_m$  от  $T_0$ . Отличие  $\varepsilon_T$  от нуля приводит к

<sup>2</sup> Естественно, что в формуле (5)  $\varepsilon \geq \varepsilon_T$ , т.е. разрыв связи имеет место по достижении некоторой критической деформации. Однако, согласно выражению (3), разрыв связи возможен при любых величинах  $\varepsilon$ . Чтобы не заострять на этом внимание, будем считать, что  $\varepsilon_0 \geq \varepsilon_T$ .

## К ВОПРОСУ О РАЗОГРЕВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ

уменьшению величин  $\dot{T}(0)$  и  $T_m$  по сравнению с их значениями при  $\varepsilon_T = 0$ .

Результаты, аналогичные формулам (21) и (22), в работе [7] приведены для стационарной температуры системы, определяемой авторами этой работы из условия  $\dot{T} = 0$ . Из сказанного выше ясно, что это условие в данной модели определяет не стационарную, а максимальную температуру. При определении стационарной температуры в выражении (15) принципиально необходим учет экспоненциального члена, которым пренебрегли в работе [7]. Дело в том, что мы не можем знать за какие времена достигается стационарное состояние. Однако с точки зрения эксперимента, рассчитанная нами температура  $T_m$  в некотором роде действительно может проявляться как стационарная. Для этого необходимо, чтобы скорость остывания образца по достижению температуры  $T_m$  была мала.

В эксперименте возможна реализация различных вариантов. Так, образец вообще может разрушиться до выхода на стационарную температуру. Возможен и непрерывный выход на стационарную температуру, а возможно, что она достигается через прохождение максимальной температуры. Для корректного описания всех этих эффектов необходимо включить в рассмотрение процессы залечивания разорванных связей с учетом критерия разрушения образца.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978.
2. Потураев В.Н., Дырда В.И., Круш И.И. Прикладная механика резины. Киев: Наукова думка, 1980.
3. Шэпери Р. // Прикладная механика. 1965. Т. 32. № 3. С. 150.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
5. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.
6. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
7. Горобей Н.Н., Петров В.А., Савельев В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 955.
8. Лукомская Л.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М.: Химия, 1975.
9. Дымников С.И., Лавендел Э.Э., Павловски А.М., Сниегс М.И. // Прикладные методы расчета изделий из высокозластичных материалов. / Под ред. Лавендела Э.Э. Рига: Зинатне, 1980.

## Heating of Elastomers Subjected to Cyclic Loading

M. L. Moskvitin and R. Kh. Sabirov

Lenin State Pedagogical University, Moscow, 119882 Russia

**Abstract –** A model of elastomer heating under cyclic loading is analyzed which relates the heating to the dissipation of energy stored in the strained chemical bonds undergoing activational rupture. As an example, a harmonic loading is investigated of a sample with a predefined constant deformation. An equation is obtained, smoothed over the quickly variable processes, which describes the heating-up. An expression for the maximum temperature of heating is obtained and the results are compared with the data available in the literature.