

УДК 541.64:536.4:539.189

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ РАЗРЫВА НАГРУЖЕННЫХ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ И РАЗОГРЕВ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

© 2001 г. М. Л. Москвитин, Р. Х. Сабиров

Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 01.02.2000 г.
Принята в печать 11.07.2000 г.

Исследован механизм разогрева эластомеров при циклическом нагружении, в основе которого лежат разрывы нагруженных межатомных связей. Учтены процессы залечивания разорванных связей при последующих циклах нагружения. Получены выражения для максимальной температуры образца в двух предельных случаях: медленный и быстрый распад связей. Залечивание связей важно в условиях быстрого распада связей, когда роль непосредственно теплопроводности на начальном этапе разогрева мала. Проведены численные оценки максимальной температуры разогрева и проанализирована ее зависимость от скорости залечивания, предварительно заданной деформации образца, амплитуды циклического нагружения и макроскопических параметров, характеризующих эластомер. Указано, что в эксперименте можно ожидать проявления рассматриваемого механизма разогрева.

При циклическом нагружении эластомеров наблюдается их разогрев. Это обусловлено тем, что часть механической энергии деформирования превращается в тепло. Существуют различные механизмы разогрева материала. Например, в работах [1, 2] высказана идея, что разогрев может быть связан с уменьшением энтропии за счет упорядочения системы в процессе ее деформирования. Возможно и просто тепловыделение при деформации и разрушении материала [3–5]. В монографии [6] даны ссылки на ряд работ, посвященных проблеме саморазогрева полимеров при циклическом деформировании. Однако, эта проблема очень далека от своего разрешения, и в литературе практически отсутствует последовательный анализ какого-либо конкретного механизма разогрева.

В работе [7] проведен расчет разогрева эластомеров при циклическом (гармоническом) их нагружении за счет тепловыделения, обусловленного термоактивным распадом нагруженных химических связей. В своей основе этот расчет следует идееюй стороне работы [8]. Разумно считать, что атомы термоактивационно разорванных связей в момент разрыва обладают энергией, превышающей равновесную тепловую энергию

атомов. При дальнейшем колебательном движении эти атомы диссирируют избыток своей энергии, в конечном счете связанный с деформированием образца, и достигают средней тепловой энергии. В основе механизма такой диссипации лежит процесс трения, преобразующий механическую энергию в тепло.

С макроскопической точки зрения области разорванных связей можно рассматривать как внутренние источники тепла, характеризуемые в принятой модели функцией

$$D = E\dot{n}/N, \quad (1)$$

где D – энергия, выделяемая в единицу времени в виде тепла в единице объема образца с N связями, при разрыве n межатомных связей к моменту времени t . (Здесь и далее точка над некоторой величиной означает дифференцирование по t .) Величина E имеет смысл энергии, запасенной при деформации N связей в единице объема. Тогда для исследования процесса разогрева можно воспользоваться уравнением теплопроводности в виде

$$c\rho\dot{T} = \chi\Delta T + D \quad (2)$$

(T – температура образца, c и ρ – его удельные теплоемкость и плотность, χ – коэффициент теплопроводности, Δ – оператор Лапласа). В приближении слабой неоднородности температурного поля в образце имеем

$$\Delta T = -h\beta(T - T_0) \quad (3)$$

Здесь $\beta = S/V$ – коэффициент формы, где S и V – площадь и объем образца, h – коэффициент теплопередачи, $T_0 = T(0)$ – температура образца в момент начала его нагружения, т.е. при $t = 0$.

Из формул (1) и (2) следует, что характер разогрева определяется особенностью кинетики накопления разорванных связей при нагружении образца. В работе [7] расчет n проведен без учета эффекта залечивания ранее разорванных связей в последующих циклах нагружения. Это может быть оправдано в случае образцов с высоким коэффициентом теплопроводности. В ином случае учет залечивания принципиально необходим. Ясно, что максимально достижимая температура разогрева должна определяться стационарным числом разорванных связей. Более того, лишь при наличии залечивания возможно установление самой стационарной температуры в образце.

Таким образом, учет залечивания в процессе разогрева образца при его циклическом нагружении представляет определенный интерес, чему и посвящена настоящая работа. Более того, в работе [7] отсутствуют численные оценки эффективности рассматриваемого механизма разогрева эластомеров. Отличительной его чертой в ряду других механизмов разогрева является то, что он поддается “точному” численному анализу. Поэтому такая оценка интересна независимо от окончательного вывода.

Для определения величины n ограничимся рассмотрением простого кинетического уравнения вида

$$\dot{n} = \frac{N-n}{\Theta(T)} - \lambda n, \quad \Theta(T) = \Theta_0 \exp(U/kT), \quad (4)$$

где λ – параметр, характеризующий скорость залечивания разорванных связей, $U = (U_0 - \gamma\varepsilon)$ – активационный барьер отдельной межатомной связи с деформацией ε (U_0 и γ по существу являются параметрами материала), k – постоянная Больцмана. Следует подчеркнуть, что $\Theta(T)$ в уравнении (4) относится лишь к элементарному акту термофлуктуационного разрыва нагруженной связи и

не имеет ничего общего с долговечностью всего образца. В принципе величина λ может зависеть от T , но мы будем считать ее постоянной. Такое упрощение оправдано тем, что прежде всего необходимо уяснить качественную картину обсуждаемого явления.

Особо обратим внимание на следующее. Член, описывающий в уравнении (4) залечивание связей, пропорционален n , а не n^2 . Мы считаем, что атомы разорванной связи не имеют возможности далеко отойти друг от друга (сильно сшитые эластомеры). В слабо сшитых эластомерах возможна иная картина, и в этом случае второй член в уравнении (4) необходимо задать в виде λn^2 .

Для определения функции D (выражение (1)) необходимо решить кинетическое уравнение (4). Но в нем температура T сама является функцией времени t , ее зависимость от t определяется уравнением теплопроводности (2). Следуя приближениям работы [7], найдем решение системы уравнений (2) и (4).

Формально точное решение уравнения (4) можно записать в виде:

$$n(t) = N \left[\int_0^t \frac{dt'}{\Theta(t')} \exp \left(\lambda t' + \int_0^{t'} \frac{dt''}{\Theta(t'')} \right) \right] \times \\ \times \exp \left(-\lambda t - \int_0^t \frac{dt'}{\Theta(t')} \right), \quad (5)$$

причем $n(0) = 0$, что соответствует начальному условию задачи. При $\lambda = 0$ из выражения (5) следует

$$n(t) = N \left[1 - \exp \left(- \int_0^t \frac{dt'}{\Theta(t')} \right) \right], \quad (6)$$

что согласуется с результатом работы [7]. Далее необходимо конкретизировать вид функции $\Theta(t)$ (уравнение (4)), т.е. задать конкретный закон зависимости деформации межатомной связи ε от времени t при циклическом нагружении образца. Примем, что при гармоническом нагружении образца деформация связи меняется со временем по закону

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_a \cos(\omega t), \quad (7)$$

где ε_0 – предварительно заданная деформация связи, ω и ε_a – частота и амплитуда циклического нагружения (считаем, $\varepsilon_0 \geq \varepsilon_a$).

Реально по гармоническому закону можно задать изменение лишь деформации всего образца. Деформация отдельных связей, вообще говоря, не обязана точно следовать закону деформации всего образца, что может быть обусловлено рядом причин. Достаточно указать на свойство инертности атомов, неоднородность образца, наличие процесса релаксации напряженной связи. Корректно установить связь деформация образца – деформация связи практически невозможно, да и вряд ли в этом есть необходимость, так как данный вопрос не может быть решен экспериментально. Поэтому использование гармонического закона (7) для деформации связи при гармоническом нагружении образца с предварительно заданным постоянным растяжением представляется вполне оправданным.

Для закона циклического нагружения (7), следуя работе [7], проведем в формуле (5) усреднение по осциллирующим во времени быстропеременным процессам. В задаче имеется два основных масштаба времени: малый, определяемый периодом циклического нагружения τ_0 , и большой, связанный с процессами установления единой температуры в образце. Если бы эти величины были одного порядка, то не имело бы смысла говорить о разогреве эластомера при его циклическом нагружении. Тогда для практически интересного случая $t \gg \tau_0$ в предположении, что температура образца постоянная в пределах конкретного цикла нагружения, можно показать, что число разорванных связей $n(t)$ дается выражением вида (5) при замене в нем $\theta(T)$ на

$$\theta_{\text{зф}}(T) = \theta_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \varepsilon_0}{kT}\right) / I_0\left(\frac{\gamma \varepsilon_0}{kT}\right), \quad (8)$$

где $I_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка. Иначе говоря, слаженный процесс распада связей в принятом приближении можно описать кинетическим уравнением

$$\dot{n} = \frac{N - n}{\theta_{\text{зф}}(T)} - \lambda n \quad (9)$$

Уравнение теплопроводности (2) с учетом приближения (3) и результатов работы [7] можно представить в виде

$$\dot{T} = -\frac{T - T_0}{\tau} + \frac{\alpha}{2\rho c} \eta(T) \frac{\dot{n}}{N}, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \eta(T) = & \varepsilon_0^2 - \varepsilon_T^2 + 2\varepsilon_0\varepsilon_a \left[I_1\left(\frac{\gamma\varepsilon_a}{kT}\right) / I_0\left(\frac{\gamma\varepsilon_a}{kT}\right) \right] + \\ & + \varepsilon_a^2 \left[I_2\left(\frac{\gamma\varepsilon_a}{kT}\right) / I_0\left(\frac{\gamma\varepsilon_a}{kT}\right) \right], \end{aligned} \quad (11)$$

$\tau = \rho c / \chi h \beta$ – время релаксации температуры системы в отсутствие источника тепла D , ε_T – равновесная деформация связи при температуре T и нулевой внешней нагрузке, α – параметр, определяемый соотношением $E = \frac{1}{2} \alpha(\varepsilon^2 - \varepsilon_T^2)$, где E – энергия, запасенная в единице объема с N деформированными на величину ε связями. Анализ показывает, что функция (11) слабо зависит от температуры.

Уравнения (9) и (10) описывают слаженный процесс распада связей с одновременным разогревом системы. По существу в исходных уравнениях (2) и (4) проведено усреднение быстро осциллирующих временных зависимостей, обусловленных характером циклического нагружения. При этом принято, что заметное изменение температуры образца в целом достигается лишь на временах $t \gg \tau_0$, т.е. изменение температуры образца в основном определяется не локальным разогревом, а процессом теплопроводности. Такой подход оправдан, если $\tau_0 \ll \tau, \theta$.

Проанализируем систему уравнений (9) и (10), исходя из общих соображений. Согласно уравнению (10), $\dot{T}(0) > 0$. Это означает, что действительно на начальном этапе нагружения происходит разогревание образца. И только в некоторый момент времени t_m достигается максимальная температура T_m . Характер изменения температуры образца со временем зависит от соотношения между величинами τ и $\theta_{\text{зф}}$. В случае медленного распада связей, когда $\tau \ll \theta_{\text{зф}}$, можно принять $\dot{n} = N/\theta_{\text{зф}}$. Ясно, что в этом случае процесс залечивания разорванных связей несуществен с точки зрения разогрева эластомера. Температура T_m здесь не зависит от λ , и ее оценку можно провести по формулам работы [7]. Практически такая ситуация может наблюдаться в эластомерах с хорошей теплопроводностью.

Для случая быстрого распада связей, когда $\tau \gg \theta_{\text{эф}}$, характерна иная картина. Здесь на начальном этапе разогрева, приближенно до времени t_m , в уравнении (10) можно пренебречь релаксационным членом. Тогда собственно релаксационное изменение температуры по существу начинается лишь с достижения температуры T_m с переходом в стационарное состояние. Интегрируя уравнение (10) от 0 до t_m , имеем

$$T_m \approx T_0 + \frac{\alpha}{2\rho c} \eta(T_m) [1 + \lambda \theta_{\text{эф}}(T_m)^{-1}] \quad (12)$$

Нами принято во внимание уравнение (9) с соответствующими граничными условиями и тот факт, что $\eta(T)$ является медленно меняющейся с температурой функцией. При грубой оценке T_m в правой части уравнения (12) можно заменить на T_0 .

Согласно формуле (12), залечивание разорванных связей уменьшает величину T_m . Это связано с тем, что при $\lambda \neq 0$ в системе в любой момент времени имеется меньшее число внутренних источников тепла по сравнению с ситуацией $\lambda = 0$. При этом максимально возможное число разорванных связей меньше N , в то время как при отсутствии залечивания допускается разрыв всех связей. Не случайно, что значение максимальной температуры разогрева T_m в уравнении (12) зависит от произведения величин λ и $\theta_{\text{эф}}(T_m)$. Величина $\theta_{\text{эф}}^{-1}$, определяемая формулой (8), характеризует эффективную в результате усреднения скорость распада межатомных связей. Чем меньше $\theta_{\text{эф}}$, тем эффективнее разогрев из-за роста числа внутренних источников тепла. Как следует из формулы (8), чем меньше активационный барьер межатомной связи и выше температура образца, тем выше T_m при фиксированном λ . Таким образом, чтобы для данного эластомера достигнуть большего разогрева при заданной начальной температуре, необходимо увеличить предварительно заданную постоянную деформацию ε_0 , что приведет к уменьшению активационного барьера связи.

Рассмотрим вопрос о величине стационарной температуры образца в принятой модели. Стационарная температура должна удовлетворять требованию одновременного выполнения условий $\dot{T} = 0$ и $\dot{n} = 0$. Как следует из формул (9) и (10), эта температура равна начальной температуре образца T_0 . Однако, если в начальный момент времени $t = 0$ все связи в соответствии с принятymi начальными условиями были целы, то теперь мы имеем дело с эластомером, в котором $N/[1 + \lambda \theta_{\text{эф}}(T_0)]$ связей разорваны. Такое состояние поддерживается тем, что на образец продолжает действовать внешняя

циклическая нагрузка. Возможность разрушения образца нами не рассматривается. После достижения в образце максимальной температуры T_m резко падает эффективность внутренних источников тепла. При этом роль слагаемого, характеризующего наличие источников тепла в уравнении теплопроводности (2), становится несущественной. Временное изменение температуры здесь в основном связано непосредственно с процессом теплопроводности. Отметим, что при пренебрежении процессом залечивания достигнуть в образце стационарной температуры по существу нельзя, поскольку представить образец со всеми разорванными связями невозможно.

Прежде чем перейти к численным оценкам, заметим, что наше рассмотрение является феноменологическим, один эластомер отличается от другого различными значениями их макрохарактеристик, таких как c , ρ , χ и т.д. Однако, как можно заметить из формулы (12), определяющей максимальную температуру T_m разогрева эластомера в ситуации быстрого распада связей, величина T_m зависит лишь от плотности ρ и теплоемкости с образца, величины активационного барьера межатомной связи U и параметра материала α . Хотя коэффициент теплопроводности χ и не входит явно в формулу (12), он определяет область ее применимости. Чем меньше χ , тем лучше выполняется условие реализации ситуации быстрого распада связей (отметим, что для эластомеров характерна низкая теплопроводность). Величина T_m , разумеется, зависит и от внешних параметров: начальной температуры образца T_0 , величины предварительно заданной постоянной деформации ε_0 и амплитуды циклического нагружения ε_a . Влияние частоты циклического нагружения ω на значение T_m может проявиться через зависимость от структурного параметра γ .

Сложность проведения численных оценок заключается в необходимости знать параметры U_0 , γ активационного барьера межатомной связи и величины θ , также связанной со свойствами отдельной связи. Для оценки U_0 и γ воспользуемся экспериментальными данными работы [2] по циклическому нагружению при $T_0 = 353$ К резин на основе синтетического каучука СКН-18 марки 3012. Используя данные по зависимости энергии активации связи от деформации образца, можно получить $U_0 = 100$ кДж/моль, что совпадает с величиной энергии активации процесса разрушения резиновых образцов, и $\gamma = 166$ кДж/моль. Примем эти значения для дальнейших оценок температуры разогрева. Еще раз подчеркнем, что указанные параметры являются характеристиками

лишь межатомной связи, а не всего образца в целом. Для определения параметра материала α поступим следующим образом. Поскольку эта величина определяет энергию, запасенную при деформации в единице объема, будем считать, что по порядку величины α равна модулю упругости аморфных полимеров, т.е. $\alpha \sim 10^8\text{--}10^9$ Па. Далее примем $\alpha = 5 \times 10^8$ Па. Здесь следует заметить, что высокоэластическая деформация образца характеризуется малым модулем упругости $\sim 10^6$ Па [9], значительно меньшим значения 10^8 Па. Нам представляется, что данный подход к оценке α является вполне удовлетворительным.

На основе формулы (12) можно оценить значения температуры T_m в зависимости от величин параметров λ и $a = \alpha/2\rho c T_0$. Наши оценки соответствуют начальной температуре образца $T_0 = 353$ К. При оценках принято $\theta_0 = 10^{-12}$ с, что соответствует периоду тепловых атомных колебаний.

На рис. 1 приведены зависимости отношения T_m/T_0 от λ для трех различных значений параметра a . Первое из этих значений ($a = 0.354$) имеет место, например, в случае типичных значений $\rho = 10^3$ кг/м³ и $c = 2 \times 10^3$ Дж/кг К. Также здесь принято $\varepsilon_0 = 0.2$, $\varepsilon_a = 0.1$ и $\varepsilon_T = 0$. Из рис. 1 видно, что с ростом параметра a для фиксированного значения λ наблюдается повышение температуры T_m . Следовательно, с увеличением теплоемкости c при фиксированных значениях ρ и α величина T_m уменьшается, что вполне очевидно. Наибольшее различие в ходе кривых на рис. 1 наблюдается в области малых скоростей залечивания разорванных связей. Так, в случае $\lambda = 0$ для приведенных значений a (0.354; 0.40 и 0.50) имеем $T_m = 363$ К, 365 К и 368 К. При больших скоростях залечивания разогрев менее чувствителен к величине теплоемкости, так как в этом случае в образце фактически отсутствуют внутренние источники тепла.

Выше принято $\varepsilon_T = 0$, что, конечно, не соответствует действительности. Ясно, что учет вклада тепловой деформации в полную деформацию межатомной связи должен привести к уменьшению величины T_m . Так в случае $a = 0.354$, $\varepsilon_0 = 0.2$, $\varepsilon_a = 0.1$ и $\lambda = 0$ максимальное увеличение температуры образца составляет 8 К при $\varepsilon_T = 0.1$ и 5 К при $\varepsilon_T = 0.2$. Таким образом, в пределе $\varepsilon_T = 0$ мы получаем несколько завышенные значения T_m .

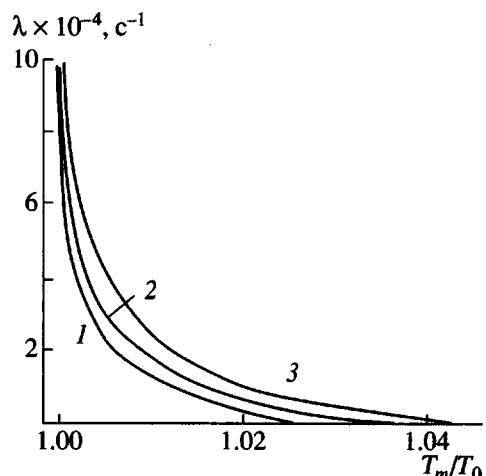


Рис. 1. Зависимость температуры T_m в единицах T_0 от значения величины λ при $a = 0.354$ (1), 0.40 (2) и 0.50 (3).

Исследуем зависимость температуры T_m от величины первоначально заданной постоянной деформации ε_0 и от значения амплитуды циклического нагружения ε_a . Анализ формулы (12) показывает, что с увеличением ε_0 существенно растет эффективность разогрева эластомера при циклическом нагружении. Связано это с более интенсивным образованием источников внутреннего тепла в образце. Так же температура T_m резко возрастает с повышением ε_a при фиксированном значении ε_0 . Такую закономерность легко проследить на данных таблицы.

Зависимость максимальной температуры разогрева эластомера от величин ε_0 и ε_a может быть положена в основу экспериментального обнаружения рассматриваемого механизма разогрева эластомеров. Как показывают наши оценки, отмеченный эффект вполне может быть обнаружен экспериментально. В принципе, из экспериментов по измерению максимальной температуры разогрева эластомеров в условиях циклического нагружения можно получить важную информацию о величине параметра λ , т.е. о скорости залечивания разорванных межатомных связей эластомеров, что представляет несомненный интерес.

Нами рассмотрен конкретный механизм разогрева эластомеров, в основе которого лежат элементарные акты разрыва напряженных межатомных связей. Естественно, что возможны и иные механизмы разогрева. Однако оценить относительный вклад обсуждаемого механизма разогре-

Связь температуры T_m в единицах T_0 с величиной λ при различных ε_0 и значениях отношения $\varepsilon_0/\varepsilon_a = 2$ (1), 4/3 (2), 1 (3) в случае $a = 0.354$ и $\varepsilon_T = 0$

T_m/T_0	$\lambda \times 10^{-5}, \text{с}^{-1}$					
	$\varepsilon_0 = 0.15$			$\varepsilon_0 = 0.2$		
	1	2	3	1	2	3
1.004	0.433	8.38	163	0.0035	0.035	0.34
1.008	0.195	3.95	78.6	0.0012	0.014	0.15
1.012	0.113	2.44	50.0	0.000467	0.0076	0.0903
1.016	0.07014	1.66	35.4	0.000005755	0.0037	0.0555
1.020	0.04206	1.18	26.4	—	0.0010	0.0330
1.024	0.02144	0.834	20.2	—	—	0.0164
1.028	0.00490	0.569	15.6	—	—	0.00315
1.032	—	0.354	12.0	—	—	—
1.036	—	0.170	9.03	—	—	—
1.040	—	0.00778	6.42	—	—	—
1.044	—	—	4.22	—	—	—
1.048	—	—	2.20	—	—	—
1.052	—	—	0.353	—	—	—
1.056	—	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк означает, что отношение T_m/T_0 уже достигло своего максимального значения в соответствии с условием $\lambda = 0$.

ва эластомеров в общий эффект теплообразования при их циклическом нагружении мы не в состоянии. Дело в том, что не существует разработанных теорий иных механизмов разогрева, позволяющих с удовлетворительной точностью довести расчет до численных оценок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Потураев В.Н., Дырда В.И., Круши И.И. Прикладная механика резины. Киев: Наукова думка, 1980.
- Шепери Р. // Прикладная механика. 1965. Т. 32. № 3. С.150.
- Бартенев Г.М. Прочность и механизмы разрушения полимеров. Л.: Химия, 1984.
- Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.
- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зиннатне, 1978.
- Москвитин М.Л., Сабиров Р.Х. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 80.
- Горобей Н.Н., Петров В.А., Савельев В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 955.
- Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964.

Elementary Rupture Events of Stressed Interatomic Bonds and Heat Evolution in Elastomers under Cyclic Loading

M. L. Moskvitin and R. Kh. Sabirov

*Lenin Moscow Pedagogical University,
ul. M. Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia*

Abstract—The mechanism of heat evolution in elastomers under cyclic loading was studied. This process is based on the fracture of stressed interatomic bonds. In this work, the process of healing of broken bonds upon subsequent loading cycles was taken into account. Relationships for the maximum heat-up temperature in the sample were derived for two limiting cases: a slow and fast rupture of bonds. The process of healing of broken bonds was shown to be important in the case of the fast bond rupture when, at the initial stage of heat evolution, the role of thermal conductivity is insignificant. Numerical estimation of the maximum heat-up temperature was performed, and its dependence on healing rate, preset strain of the sample, amplitude of cyclic loading, and macroscopic parameters of an elastomer was analyzed. As was found, in experiments, one may anticipate the manifestation of the above mechanism of heat evolution.