

УДК 541.64:532.135:539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ НАГРУЖЕНИИ РЕЗИН¹

© 2003 г. Д. В. Комар, А. Л. Свистков, В. В. Шадрин

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

Поступила в редакцию 30.07.2002 г.

Принята в печать 07.10.2002 г.

Предложена модель вязкоупругого поведения наполненных эластомеров, учитывающая их тиксотропные свойства. Для описания структурных изменений материала в уравнения состояния среды введен тиксотропный параметр и сформулированы уравнения его вынужденной и естественной эволюции. Приведены примеры использования модели для описания свойств нитрильных резин в условиях циклического нагружения с конечными деформациями материала.

Кривые нагрузления наполненных эластомерных материалов характеризуются ярко выраженной нелинейностью и зависимостью свойств от истории нагружения. Это связано с протеканием в материале релаксационных процессов, проявлением тиксотропных свойств и частичным разрушением. После первого нагружения резин происходит размягчение материала [1, 2]. Оно заключается в уменьшении упругого сопротивления при повторном деформировании до деформаций, меньших максимальной деформации в предыдущем нагружении. Часто эффект размягчения связывают с ростом поврежденности материала и моделируют введением параметра повреждаемости [3, 4]. Однако вопрос о действительной природе этого явления остается открытым.

Размягчение материала существенно зависит от объемной доли наполнителя и значительно меньше – от плотности сшивки эластомера [5]. После длительного отдыха (несколько десятков дней) при комнатной температуре первоначальные свойства резин могут восстанавливаться [6]. Такое же восстановление происходит после термостатирования образцов в течение 1 суток. Это наводит на мысль или о залечивании появившихся дефектов, или о том, что эффект размягчения может иметь иную, чем повреждаемость, приро-

ду, например тиксотропную (как следствие десорбции напряженных цепей с поверхности наполнителя [7], фазового перехода эластомерной матрицы около частиц наполнителя [8], скольжения полимерных цепей по поверхности частиц [9]).

Тиксотропия состоит в восстановлении первоначальных свойств со временем или при термостатировании материала после деформации. В наполненных системах тиксотропия может быть вызвана изменениями надмолекулярной структуры эластомера, изменениями морфологии эластомерной сетки при деформировании и восстановлении ее при отдыхе, разрушением и восстановлением физических контактов между частицами наполнителя, образующими пространственную структуру. Введение тиксотропного параметра позволяет учитывать в модели историю нагружения материала. В работе сформулировано уравнение эволюции, позволяющее моделировать восстановление первоначальных свойств, при термостатировании.

В отличие от ненаполненных эластомеров для наполненных материалов характерно более сложное механическое поведение. Для их моделирования предлагается использовать следующий потенциал плотности свободной энергии:

$$\omega = \omega_1(\xi, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) + \omega_2(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) + \\ + \omega_3(\xi, \xi_1, \xi_2, \xi_3) + \omega_4(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3) + \omega_5(\xi,$$

Здесь $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – кратности удлинений, ξ_1, ξ_2, ξ_3 – релаксационные параметры, ξ – тиксотропный параметр.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Департамента промышленности и науки администрации Пермской области (грант 02-01-96404).

E-mail: shadrin@icmm.ru (Шадрин Владимир Васильевич).

Записанный потенциал представляет собой сумму основного упругого ω_1 , уточняющего упругого ω_2 , релаксационного ω_3 , смешанного ω_4 и тиксотропного ω_5 слагаемых, определяемых формулами

$$\omega_1 = -\frac{C_1 \xi_r^k}{6} \ln \left(1 - \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3}{\xi_r} \right)$$

$$\omega_2 = C_2 (1 - \exp(-a_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)))$$

$$\omega_3 = \frac{C_3}{a_2 + \xi_r} (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - 3)$$

$$\omega_4 = C_4 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - 3)$$

$$\omega_5 = C_5 \left[\left(\frac{\xi_r}{\xi_r^0} \right)^2 + \left(\frac{\xi_r}{\xi_r^0} \right)^{-2} \right],$$

где $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, a_1, a_2, k$ – упругие константы материала.

Первое слагаемое представляет собой потенциал Джента [10]; второе слагаемое уточняет нелинейность кривой деформирования в области небольших удлинений; третье формирует величину гистерезисных потерь при проявлении вязкоупругих свойств материала и определяет особенности исчезновения остаточных деформаций после снятия нагрузки; четвертое отражает существенное влияние деформаций на размер гистерезисной петли, но не приводит к появлению остаточных деформаций после разгрузки материала; пятое учитывает влияние изменения тиксотропных свойств материала при его эволюции. В первом и третьем слагаемых изменение начального модуля материала и величина остаточных деформаций с ростом тиксотропного параметра учитывается введением в математические выражения сомножителей ξ_r^k и $1/(a_2 + \xi_r)$.

В работе используется математическая модель поведения вязкоупругого материала, предложенная в работе [11]. Кроме того, дополнительно вводится тиксотропный параметр состояния среды, необходимый для точного описания особенностей поведения материалов в широком диапазоне нагружения, в том числе с разгрузкой.

Полагаем, что материал механически неожиаем: $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$. Тогда при одноосном растяжении материала в изотермических условиях должна выполняться зависимость

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}$$

В предлагаемой модели тензор напряжений представляет собой сумму недиссипативного и диссипативного слагаемых, главные напряжения которых σ_e^i и σ_ξ^i вычисляются по формулам

$$\sigma^i = \sigma_e^i + \sigma_\xi^i$$

$$\sigma_e^i = \rho \lambda_i \frac{\partial \omega}{\partial \lambda_i} + p, \quad \sigma_\xi^i = \rho \xi_i \frac{\partial \omega}{\partial \xi_i}$$

(ρ – плотность материала; p – неопределенный параметр Лагранжа). Мы рассматриваем случай, когда направление главных осей тензора растяжений и тензора скоростей деформирования материала совпадают для всех моментов времени. Уравнение изменения во времени параметров релаксации ξ_i в условиях одноосного нагружения имеет вид [12]

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\ln \frac{\xi_i}{\lambda_i} \right) = \frac{\sigma_d^{cp} - \sigma_d^i}{\eta_\xi} \quad (1)$$

Здесь $\sigma_d^{cp} = \frac{1}{3} (\sigma_d^1 + \sigma_d^2 + \sigma_d^3)$.

Особенности изменения во времени релаксационных параметров определяются функцией

$$\eta_\xi = \eta_\xi^0 \exp \left(\frac{b_1 \sigma_{int}}{(\xi_i + b_2)^n} \right),$$

где b_1, b_2, n – константы материала, σ_{int} – интенсивность напряжений. Нетрудно убедиться, что равенства $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ и (1) приводят к зависимости $\xi_1 \xi_2 \xi_3 = 1$, которую удобно использовать при решении конкретных задач. В условиях одноосного нагружения выполняется условие

$$\xi_2 = \xi_3 = \frac{1}{\sqrt{\xi_1}}$$

Изменение во времени тиксотропного параметра должно удовлетворять требованию выполнения неравенства диссипации

$$-\frac{\partial \xi_t}{\partial t} \frac{\partial \omega}{\partial \xi_t} \geq 0 \quad (2)$$

Предлагается различать два возможных пути эволюции структуры материала – естественный и вынужденный. Вынужденная эволюция структуры материала проявляется, когда растяжение образца вызывает на молекулярном уровне затягивание петель в полимерных цепях, скольжение и отрыв цепей от частиц наполнителя. Она происходит под действием внешней нагрузки. В свою очередь снятие внешней нагрузки приводит к ослаблению петель, наползанию или налипанию цепей на включения. При этом кинетической энергии движения звеньев полимерных цепей недостаточно для того, чтобы обратный процесс восстановления шел с такими же скоростями, что и при нагружении. Петли, затянутые в очень тугие узлы, долго не могут распутатьсяся, формирование исходной морфологии полимерной сетки идет медленно. Назовем это естественной эволюцией структуры материала.

Режим вынужденной эволюции среды определен в модели уравнением вынужденной эволюции тиксотропного параметра

$$\frac{\partial \xi_t}{\partial t} = \frac{\partial \Upsilon}{\partial t} \quad (3)$$

Здесь $\Upsilon = \Upsilon(\theta, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ – тиксотропная функция. Вынужденная эволюция наступает при выполнении условий

$$\Upsilon = \xi_t \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Upsilon}{\partial t} \geq -\eta, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \xi_t} \geq 0, \quad \eta \geq 0 \quad (5)$$

Режим естественной эволюции материала имеет место во всех других случаях. Ему соответствует уравнение естественной эволюции структурного параметра

$$\frac{\partial \xi_t}{\partial t} = -\eta, \quad \frac{\partial \omega}{\partial \xi_t} \quad (6)$$

Для моделирования изменения тиксотропных свойств среды воспользовались приемами, приме-

няемыми при описании роста пластических деформаций в упругопластическом упрочняющемся материале. Отметим похожие моменты математического описания, в сравниваемых теориях.

Тиксотропные свойства резин связаны со структурными перестройками в среде и моделируются уравнением (3). В теории пластичности рост остаточных деформаций тоже объясняется изменениями в структуре материала и моделируется уравнением пластического течения.

Вынужденные тиксотропные изменения в среде происходят под действием внешней нагрузки. Эти изменения зависят от истории деформирования резины, наступают при достижении определенных условий, которые описаны в модели равенством (4). В теории пластичности течение материала тоже наступает при достижении конкретного состояния, определяемого функцией нагружения. Пластическое упрочнение (в зависимости от истории деформирования) учитывается соответствующим изменением поверхности нагружения в шестимерном пространстве напряжений.

Вынужденный рост тиксотропных изменений в среде происходит только в условиях нагружения. Математический критерий, позволяющий отличать процесс нагружения материала от процесса разгрузки, сформулирован в модели в виде требования выполнения неравенства (5). В теории пластичности подобным образом различают режимы нагружения и разгрузки (нейтрального нагружения). Критерий их отличия, так же как и здесь, формулируется в виде математического неравенства.

Во всех остальных случаях в рассматриваемом материале происходит естественная эволюция структуры. Изменение тиксотропного параметра определяется уравнением его естественной эволюции (6).

Рассмотрим поведение резины в соответствии с предлагаемым подходом: из начального ненагруженного состояния одноосно растянем образец с постоянной скоростью движения захватов. При достижении заданного удлинения режим растяжения изменим на режим сжатия, скорость движения захватов по абсолютной величине оставим прежней. При достижении нулевых напряжений снова изменим режим сжатия образца на режим растяжения. Повторяя цикл растяжение–сжатие

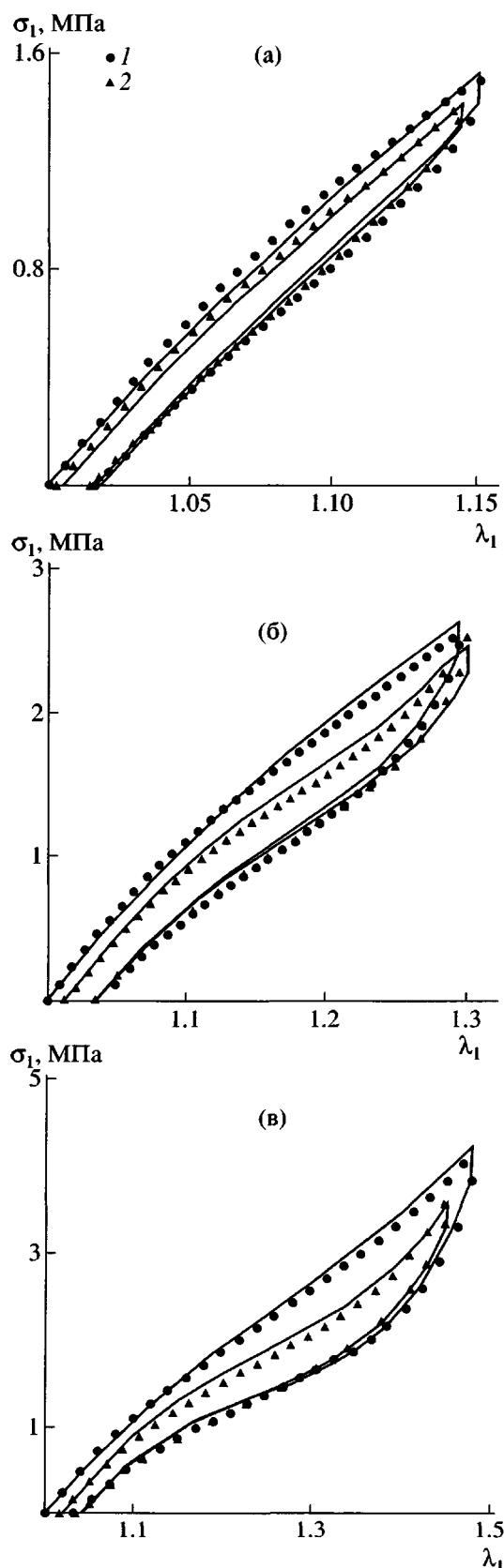


Рис. 1. Два цикла растяжения материала до удлинений 1.15 (а), 1.30 (б), 1.45 (в). 1, 2 – экспериментальные данные на первом (1) и втором цикле (2), сплошные линии – расчетные кривые.

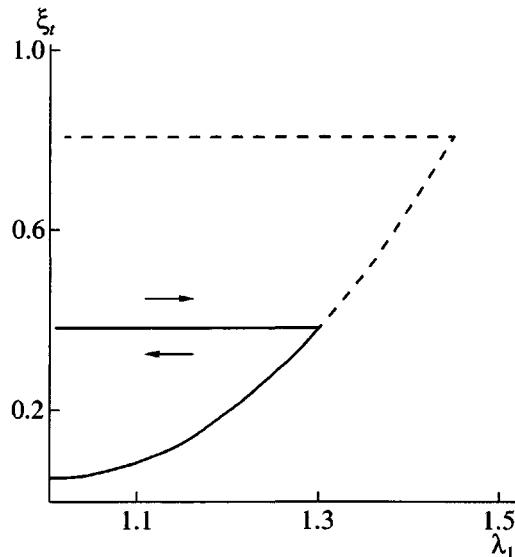


Рис. 2. Зависимость тиксотропного параметра от удлинений; сплошная линия – первый цикл растяжения–сжатия, штриховая – второй цикл.

несколько раз, можно наблюдать следующую закономерность: на первом цикле гистерезисные потери велики, на втором они существенно меньше. Все последующие циклы нагрузления для рассматриваемой резины почти не отличаются от второго.

Были проведены численные эксперименты на одноосное растяжение нитрильного каучука при разных деформациях. Для осуществления вычислений использовали тиксотропную функцию Υ , заданную в виде

$$\Upsilon = F_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)^\beta + F_2,$$

где F_1, F_2, β – константы материала.

На рис. 1 дается сравнение результатов численных экспериментов с реальными экспериментальными данными. Видно, что на первом цикле нагрузления гистерезисные потери велики, на втором и следующих циклах материал выходит на установившийся режим и потери минимальны.

На рис. 2 представлена зависимость тиксотропного параметра от удлинений. Рассматриваются два цикла нагрузления: первый – до удлинения 30%, второй – до 45%. В первом цикле при растяжении до 30% наблюдается рост тиксотропного параметра с увеличением деформации, что свидетельствует о накоплении изменений в струк-

туре испытываемого образца, вызванных растяжением. В примере рассматривается ситуация, когда при температуре испытания образца восстановление исходной структуры происходит очень медленно, на графике это незаметно. При более высокой температуре тиксотропное восстановление будет идти более интенсивно. Значение параметра η , в данном случае существенно выше. Дальнейший рост изменений в структуре материала, а значит, увеличение тиксотропного параметра, начнется, когда удлинения будут больше 30%.

В работе рассматривали моделирование материала при испытании только с одной скоростью движения захвата 50 мм/с. При этом базовая длина образца была равна 50 мм. Для удовлетворительно описания механических свойств с разными скоростями скорее всего потребуется использование более сложной модели вязкоупругого материала, имеющей шесть или девять параметров релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mullins L., Tobin N.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 2993.*
2. *Harwood J.A.C., Mullins L., Payne A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. P. 3011.*
3. *Govindjee S., Simo J.C. // J. Mech. Phys. Solids. 1991. V. 39. P. 87.*
4. *Schapery R.A. // J. Mech. Phys. Solids. 1990. V. 38. P. 215.*
5. *Bergstrom J.S. // J. Mech. Phys. Solids. 1998. V. 46. P. 931.*
6. *Bueche F. // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. P. 271.*
7. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 45. № 7. С. 308.*
8. *Mullins L., Tobin N. R. // Rubber. Chem. Techn. 1957. V. 30. P. 551.*
9. *Dannenberg E.M. // Rubber. Chem. Techn. 1975. V. 48. P. 410.*
10. *Gent A.N. // Rubb. Chem. Techn. 1996. V. 69. P. 59.*
11. *Svistkov A.L. // Int. J. of Eng. Sci. 2001. V. 39. P. 1509.*
12. *Свистков А.Л., Комар Д.В., Шадрин В.В. // Каучук и резина. 2002. № 1. С. 28.*

Simulation of Hysteresis Phenomena during Loading of Rubbers

D. V. Komar, A. L. Svistkov, and V. V. Shadrin

*Institute of Continuum Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia*

Abstract—A model was proposed for the viscoelastic behavior of filled elastomers with allowance for their thixotropic properties. To describe the structural changes in the material, a thixotropic parameter was included in the state equation of a medium and equations for its forced and natural evolution were derived. Examples were given to illustrate the use of the model for describing the properties of nitrile rubbers under the conditions of cyclic loading with finite strains of the material.