

На правах рукописи

Свистков Александр Львович

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

01.02.04 — механика деформируемого твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Пермь — 2002

Работа выполнена в Институте механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук,
профессор Б. Д. Аннин

доктор физико-математических наук,
профессор Р. В. Гольдштейн

доктор физико-математических наук,
профессор П. В. Трусов

Ведущая организация: Санкт-Петербургский технический
университет

Защита состоится 13 мая 2002 года в 11 час. на заседании диссертационного совета Д 004.012.01 в Институте механики сплошных сред УрО РАН по адресу: Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Академика Королева, 1, Пермь, 614013.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института механики сплошных сред УрО РАН.

Автореферат разослан 8 апреля 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук

И. К. Березин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Эластомеры (полимерные материалы, обладающие высокоэластическими свойствами во всем диапазоне температур их эксплуатации) являются средами со сложным механическим поведением. Их изготовление ведется в присутствии растворителя. Под давлением происходит насыщение полимера газом. Температурные режимы играют исключительно важную роль. В наполненных эластомерах жидкие компоненты под действием неоднородных полей напряжений могут перераспределяться по объему связующего около включений. Это должно отразиться на макроскопических свойствах композита как один из релаксационных механизмов. Растворенный в эластомере газ выходит в микроповреждения и способствует их большему раскрытию. Поскольку эластомеры деформируются при небольших напряжениях, это явление может привести к значительным эффектам. Резкий сброс внешнего давления способен вызывать "закипание" материала, резкое увеличение его объема, появление большого числа микроразрывов. Необходимо уметь рассчитывать эти явления. Проведение компьютерных экспериментов связано с выбором адекватного понятийного и математического аппарата, формулировкой определяющих уравнений.

Эластомерные материалы являются объектом изучения химиков, физиков, механиков, экспериментаторов. Наука о них представляет собой множество теорий, точек зрения, гипотез, связь между которыми не всегда очевидна. При попытке использовать уже опубликованные результаты часто возникает необходимость перевода терминов и приемов количественного описания в рамках одного научного направления на язык понятий и количественных характеристик другого направления. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить работы по диффузии газов в полимерах (законы Генри, Рауля, Фика) с идеями линейной термодинамики массообменных процессов. В линейной термодинамике часто используются представления о самодиффузии компонентов вещества, о химических потенциалах, применяются для описания процессов координаты, связанные с движением центра масс компонентов. В физикохимии высокомолекулярных соединений работают с понятиями "активностей" растворителей. Массообменные процессы в газах часто формулируются с использованием термина "летучести" газового компонента. В свою очередь, понятия и уравнения линейной термодинамики отличаются от понятий и уравнений термодинамики смеси континуумов. В термодинамике смесей никакой самодиффузии

быть не может. Рассматриваются движения континуумов только относительно друг друга. Координаты связываются с деформируемым компонентом смеси. Во многих работах по теории смесей не используются понятия химических потенциалов растворенных компонентов. Но имеются публикации, в которых химические потенциалы задаются в виде тензорных величин для растворенных компонентов смеси, встречаются понятия абсолютного и относительного потенциалов, чего нельзя найти в работах по физикохимии полимеров. В ряде публикаций понятие "химический потенциал" применяется к деформируемому компоненту системы (т. е. к полимеру). Неясным при этом остается вопрос: "Как совместить представления о химическом потенциале полимера с моделированием его реологических свойств?"

Многие задачи моделирования процессов в эластомерах появляются на стыке разных научных направлений. Поведение реальных материалов иногда сопровождается переходом их от вязкотекучего к упругому состоянию. Определяющие уравнения должны допускать такую возможность, не ограничиваться анализом только упругих или только текучих сред. В незашитых полимерах между отдельными макромолекулами может возникать сетка физических узлов. Такие среды ведут себя как упругий материал. Однако, добавление растворителя или повышение температуры приводит к разрушению физической сетки. Макромолекулы становятся несвязанными друг с другом. Полимер начинает течь под нагрузкой. Это означает, что процессы тепло- и массообмена имеют непосредственное отношение к переходу среды от вязкоупругого к вязкотекучему состоянию. Их необходимо учитывать при изучении поведения систем с неоднородными полями напряжений, температуры, концентраций растворителей. Моделирование должно осуществляться на стыке реологических теорий конечнодеформируемых сред и теорий тепло- массообмена.

Построение математической модели эластомерного материала (с учетом конечных деформаций, массообменных процессов, возможности течения) является необходимым шагом на пути к моделированию более сложных технологических задач. Теория должна допускать использование в расчетах всего накопленного теоретического и экспериментального материала в физикохимии высокомолекулярных соединений и статистической физике макромолекул. Эти общие проблемы послужили основой для выбора цели диссертационной работы.

Цель работы

Выполнение диссертационной работы преследовало следующие цели:

- 1) обобщить теорию смесей на вязкоупругие и вязкотекучие материалы и получить определяющие уравнения в отсчетной конфигурации, связанной с деформируемым компонентом;
- 2) установить, возможно ли применение в рамках этой теории понятия химического потенциала, выяснить, является ли он тензорной или скалярной величиной;
- 3) использовать идеи анализа инвариантности законов термодинамики к выбору инерциальной системы отсчета для анализа возможной формы записи граничных условий и для корректного введения макроскопических параметров состояния среды;
- 4) использовать аппарат интегральных преобразований с непрерывным дифференцируемым сглаживающим ядром для перехода от структурного к макроскопическому описанию процессов в композитном изделии;
- 5) на примере моделирования условий появления микрповреждений ввести в модель вероятностные характеристики случайных событий, в основе которых лежат критические термофлуктуации в эластомере.

Итог работы подводят примеры использования теории к решению конкретных практических задач.

Научная новизна

Полученные при выполнении работы результаты являются новыми. На защиту выносятся следующее:

- 1) определяющие уравнения вязкоупругой и вязкотекучей смеси деформируемого и жидких континуумов, деформируемый компонент которой работает в условиях конечных деформаций;
- 2) предложение использовать вязкоупругий спин и спин течения для точного описания вязкоупругого и вязкотекучего поведения среды в условиях нагружения с изменяющейся ориентацией собственных векторов тензора напряжений по отношению к собственным векторам тензора скоростей деформирования материала;
- 3) полуэмпирический потенциал свободной энергии смеси, учитывающий конечность длин полимерных цепей, содержание жидкой фазы в момент сшивания полимерных цепей в сетку и в момент нагружения готового материала;
- 4) предложение использовать понятия "адгезионных" и "когезионных" линий при моделировании наполненных эластомеров и формулировка термодинамических условий на них;

- 5) термодинамический анализ возможного вида записи граничных условий, позволяющих учитывать в модели: а) силы поверхностного натяжения; б) проницаемость границ диффундирующими компонентами материала; в) скачок теплового потока при испарении; г) скачки импульсов диффундирующих компонентов;
- 6) определения объективных макроскопических параметров состояния наполненных эластомеров, позволяющие на макроскопическом уровне записывать макроскопические уравнения термодинамики смеси деформируемого и жидких континуумов в условиях конечных макроскопических деформаций;
- 7) формулировка вероятностного критерия появления адгезионных и когезионных микрповреждений, в основе которых лежит событие появления критической термофлуктуации на микроструктурном уровне материала.

Достоверность результатов исследования

Достоверность предлагаемой модели обеспечивается: а) строгими выкладками из посылок, правильность которых не вызывает сомнения; б) использованием в определяющих уравнениях хорошо изученных и экспериментально проверенных выражений термодинамических свойств эластомеров; в) контролируется получением в качестве следствий известных математических моделей сплошной среды и подтверждается сравнением результатов вычислений с экспериментальными данными.

Научная и практическая значимость

Сформулированная в работе теория вязкоупругой и вязкотекучей смеси ориентирована на применение к задачам, возникающим при моделировании технологических процессов во время изготовления резин, гелей, губчатых материалов, фильтрационных мембран. С ее помощью возможен анализ влияния растворителей на свойства эластомеров, процессов выделения растворенных компонентов в самостоятельную фазу при изменении нагрузки материала, выход растворителей во внешнюю среду и микродефекты.

Другим возможным направлением использования теории является исследование в рамках компьютерных экспериментов структурных механизмов формирования макроскопических свойств наполненных эластомеров, особенностей протекания процессов в связующем около включений. Математическая модель позволяет в полном объеме учитывать связь между

массообменными процессами, полями напряжений и температуры в вязкоупругих и вязкотекучих средах, работающих в условиях конечных деформаций. Для конкретизации математических выражений можно использовать известные методики измерения термодинамических свойств материалов.

Апробация работы

Отдельные части диссертационной работы обсуждались на научных семинарах в Институте механики сплошных сред УрО РАН, десятой, одиннадцатой и двенадцатой Зимних школах по механике сплошных сред (г. Пермь), двадцать седьмой Летней школе "Анализ и синтез нелинейных механических колебательных систем"(С.-Петербург), двадцать восьмой и двадцать девятой Летних школах по актуальным проблемам механики (С.-Петербург), восьмом, одиннадцатом и двенадцатом симпозиумах "Проблемы шин и резинокордных композитов"(Москва), на конференции "Математические модели и численные методы механики сплошных сред"(Новосибирск), на Втором Всероссийском семинаре им. С. Д. Волкова (г. Пермь), на Восьмом Всероссийском съезде по теоретической и прикладной механике (г. Пермь).

Публикации по теме диссертационной работы

По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах, 2 статьи в сборниках, 10 статей в трудах конференций, симпозиумов, школ. Материалы диссертации вошли в монографию, выпущенную совместно с коллегами по работе.

Вся теория, математические выкладки и анализ вытекающих из них следствий, которые излагаются в публикациях и в диссертационной работе, предложены и осуществлены автором. Кроме того, автору диссертационной работы принадлежит постановка конкретных задач, иллюстрирующих возможности предлагаемой математической модели. Совместно с коллегами по работе (соавторами научных статей) осуществлен анализ результатов в конкретных приложениях, за получение которых автор выражает им глубокую признательность.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения и шести глав, заключения, списка литературы, изложена на 257 страницах текста. В диссертации приводится 57 иллюстраций, 18 таблиц. Список литературы состоит из 257 наименований.

Содержание работы

Изложение материала в диссертационной работе осуществлено по следующей схеме. От описания состояния вопроса (глава 1) к математической модели (глава 2), конкретным примерам ее использования (глава 3), особенностям учета граничных явлений в наполненных эластомерах (глава 4), возможности макроскопического моделирования (глава 5) и примерам использования теории в неоднородных материалах (глава 6). Ниже приводятся последовательность изложения материала в соответствующих разделах.

ГЛАВА I. Кратко перечисляются особенности структурной организации эластомеров. Подчеркивается необходимость их анализа с единых позиций согласующимися друг с другом теориями, общими понятиями, приемами исследования.

Дается обзор существующих работ по методам моделирования вязкоупругих и вязкотекучих сред в условиях конечных деформаций, термодинамики массообменных процессов в упругих материалах, термофлуктуационных явлений в полимерах. Обсуждаются основные идеи, используемые для построения математической модели.

ГЛАВА II. Рассматривается поведение материала, представляющего собой смесь деформируемого компонента (все величины, характеризующие его, имеют номер ноль) и N жидких компонентов (все величины, относящиеся к ним, соответственно нумеруются от единицы до N).

Первым шагом построения определяющих уравнений является выбор параметров состояния среды. Из разложения деформационного градиента \mathbf{F} на упругий градиент \mathbf{F}_e и градиент течения \mathbf{F}_p , вязкоупругий градиент \mathbf{F}_ξ и вязкий градиент \mathbf{F}_v

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p = \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_v$$

выведено уравнение скорости изменения кратностей удлинений $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$

$$\frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : (\mathbf{D} - \Phi_p)$$

и параметров релаксации материала ξ_1, ξ_2, ξ_3

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \xi_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : (\mathbf{D} - \Phi_v),$$

в которых тензорные меры скоростей течения Φ_p и скоростей релаксирования смеси Φ_v определяются выражениями

$$2\Phi_p = \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left(\mathbf{B}_e \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_e + \mathbf{B}_e \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_p)^\top + \right. \\ \left. + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_p) \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1},$$

$$2\Phi_v = \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left(\mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_\xi + \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v)^\top + \right. \\ \left. + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1}.$$

В работе используются следующие обозначения. Индекс \mathbf{x} у вертикальной черты при взятии частной производной по времени указывает на то, что дифференцируемая величина рассматривается как функция аргументов t и \mathbf{x} (используется актуальная конфигурация, координаты фиксированы в пространстве). В свою очередь, отсутствие вертикальной черты с индексом при частной производной по времени подразумевает, что дифференцируемая величина является функцией аргументов t и \mathbf{x}_* (используется отсчетная конфигурация, координаты нанесены на деформируемый компонент смеси).

Левый тензор Коши — Грина упругого деформирования материала \mathbf{B}_e и левый тензор упругого растяжения \mathbf{V}_e смеси вычисляется по формулам

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^\top, \quad \mathbf{V}_e = \sqrt{\mathbf{B}_e} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i.$$

Релаксационная мера \mathbf{B}_ξ и тензор релаксации \mathbf{V}_ξ смеси имеют вид

$$\mathbf{B}_\xi = \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_\xi^\top, \quad \mathbf{V}_\xi = \sqrt{\mathbf{B}_\xi} = \sum_{i=1}^3 \xi_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i.$$

Тензор скоростей деформирования и спин среды определяются выражениями

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{F}^{-\top} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^\top}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right), \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{F}^{-\top} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^\top}{\partial t} \right).$$

Векторы $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ и $\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2, \mathbf{j}_3$ образуют ортонормированные тройки векторов.

Для более точного соответствия расчетных свойств с экспериментальными данными в сложных условиях деформирования в модели предложено использовать вязкоупругий спин

$$\mathbf{W}_v = -\nu_v (\mathbf{V}_\xi^{n_v} \cdot \mathbf{D}^{k_v} - \mathbf{D}^{k_v} \cdot \mathbf{V}_\xi^{n_v})$$

и спин течения

$$\mathbf{W}_p = -\nu_p (\mathbf{V}_e^{n_p} \cdot \mathbf{D}^{k_p} - \mathbf{D}^{k_p} \cdot \mathbf{V}_e^{n_p}),$$

где ν_v , ν_p — скалярные функции параметров состояния среды, k_v , n_v , k_p , n_p — константы.

В диссертационной работе рассмотрен класс материалов, объемная плотность свободной энергии которых

$$w = w(\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3) = \sum_{k=0}^N \rho_k^* f_k$$

является функцией температуры θ , кратностей удлинений λ_1 , λ_2 , λ_3 , релаксационных параметров ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 и долей растворенных жидких компонентов φ_1 , ..., φ_N , которые вычисляются по формулам

$$\varphi_j = \frac{\beta_j \rho_j^*}{\beta_0 \rho_0^* + \dots + \beta_N \rho_N^*}, \quad (i = 1, \dots, N),$$

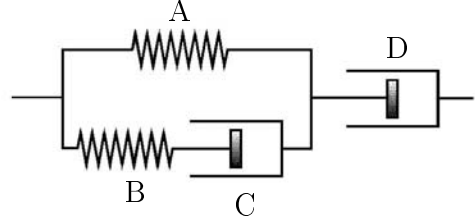
где β_0 , ..., β_N — константы. Плотность массы i -го континуума в отсчетной ρ_i^* и актуальной ρ_i конфигурациях связаны зависимостью

$$\rho_i^* = \sqrt{I_3^*} \rho_i, \quad I_3^* = I_3(\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}).$$

Следующий шаг построения модели представляет собой формулировку определяющих уравнений теории смесей применительно к выбранному классу материалов. Исходными посылками являются закон сохранения энергии

$$\begin{aligned} & \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=0}^N \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \\ & + \int_S \mathbf{n} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right) dS = \\ & = \int_S \left(\mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^N \mathbf{T}_i \right) \cdot \mathbf{v}_i dS - \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{h} dS \end{aligned}$$

Рис. 1. Условная схема поведения смеси эластомер — жидкие низкомолекулярные компоненты. Общее поведение материала можно представить с помощью упругого А, вязкого D и максвелловского ВС элементов



и неравенство Клаузиуса — Дюгема

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=0}^N \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \rho_i s_i \mathbf{v}_i \right) dS \geq - \int_S \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{h}}{\theta} dS,$$

где V и S — произвольно выделенный в пространстве объем и ограничивающая его поверхность; \mathbf{n} — внешняя нормаль к поверхности S ; e_i — массовая плотность внутренней энергии i -го компонента среды; \mathbf{T}_i — тензор истинных напряжений, действующих на i -ый компонент (тензор напряжений Коши i -го компонента); \mathbf{h} — вектор теплового потока. s_i — массовая плотность энтропии i -го континуума.

Во второй главе сформулирована математическая модель среды, механическое поведение которой можно иллюстрировать с помощью схемы, показанной на рис. 1. Процессы в материале описываются следующими уравнениями: уравнением движения среды

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{w}_i - \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{T} = 0,$$

где \mathbf{w}_i — ускорения точек i -го компонента смеси, уравнениями движения жидких компонентов смеси

$$\begin{aligned} \rho_i \mathbf{w}_i = & - \frac{\rho_i}{m_i^0} \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \mu_i - \rho_i s_i \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \theta - \\ & - \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0), \quad (i > 0), \end{aligned}$$

неразрывности компонентов смеси

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sqrt{I_3^*} \rho_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left(\sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \right) = 0,$$

$$\mathbf{v}_i^* = \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0),$$

релаксации

$$\text{dev } \mathbf{T}_d = 2\eta_v (\Phi_v - \Phi_p),$$

течения

$$\text{dev } \mathbf{T} = 2\eta_p \Phi_p$$

и теплопроводности

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left(\frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) = d_\rho + d_v + d_p - \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h}.$$

Символом $\overset{*}{\nabla}$ обозначен оператор набла в отсчетной конфигурации, связанной с деформируемым компонентом смеси (координаты нанесены на полимерный континуум и двигаются вместе с ним).

Термодинамические свойства смеси определяются следующими величинами: тензором истинных напряжений (тензором напряжений Коши)

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_d,$$

недиссипативной \mathbf{T}_e и диссипативной \mathbf{T}_d составляющими тензора напряжений

$$\mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_i}{\sqrt{I_3^*}} \frac{\partial w}{\partial \lambda_i} \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i, \quad \mathbf{T}_d = \sum_{i=1}^3 \frac{\xi_i}{\sqrt{I_3^*}} \frac{\partial w}{\partial \xi_i} \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i,$$

массовыми плотностями энтропии компонентов смеси

$$s_i = - \frac{\partial f_i}{\partial \theta},$$

химическими потенциалами жидких компонентов смеси

$$\mu_i = m_i^\circ \frac{\partial w}{\partial \rho_i^*},$$

где m_i° — масса одного моля i -го компонента, потоком тепла

$$\mathbf{h} = - \eta_\theta \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \theta,$$

плотностями диссипации энергии при массообмене d_ρ , в релаксационных процессах d_v и при течении смеси d_p

$$d_\rho = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0),$$

$$d_v = \frac{1}{2\eta_v} \operatorname{dev} \mathbf{T}_d : \operatorname{dev} \mathbf{T}_d, \quad d_p = \frac{1}{2\eta_p} \operatorname{dev} \mathbf{T} : \operatorname{dev} \mathbf{T}.$$

Термодинамические функции η_p , η_v , η_θ , η_{ik}^ρ должны удовлетворять следующим ограничениям

$$\eta_p > 0, \quad \eta_v > 0, \quad \eta_\theta > 0$$

и неравенству

$$\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho \mathbf{y}_i \cdot \mathbf{y}_k \geq 0$$

для любого набора векторов \mathbf{y}_i .

В работе показано, что приведенная система определяющих уравнений гарантирует автоматическое выполнение первого и второго законов термодинамики в любой инерциальной системе отсчета.

ГЛАВА III. Дальнейшая конкретизация модели связана с заданием выражений, определяющих свойства материала. Для описания свойств термодинамической системы эластомер — растворитель в изотермических процессах предложен потенциал свободной энергии w , учитывающий ограниченную возможность деформирования эластомерной сетки без разрывов макромолекул (конечность длин полимерных цепей), содержание жидкой фазы в материале при образовании эластомерной сетки φ_0 , в момент введения отсчетной конфигурации φ_* и при испытании φ

$$\begin{aligned} w = & \frac{c_R \theta \rho_0^d (1 - \varphi_*) a_1}{3 m_{\text{link}}} \sum_{i=1}^3 \left(-\frac{\zeta_i^3}{3} + \zeta_i^2 - \zeta_i - \ln(1 - \zeta_i) \right) + \\ & + \frac{c_R \theta \rho_0^d (1 - \varphi_*) a_2}{6 m_{\text{link}} \lambda_{\text{max}}} \sum_{i=1}^3 \left(\ln \zeta_i \right)^2 + \frac{(1 - \varphi_*) \varphi}{(1 - \varphi) v_\varphi} \mu_\varphi + \\ & + \frac{c_R \theta (1 - \varphi_*) \varphi}{(1 - \varphi) v_\varphi} \left(\ln \varphi + (1 - \varphi) \beta(\varphi) \right), \end{aligned}$$

где c_R , ρ_0^d , m_{link} , a_1 , a_2 , μ_φ , v_φ — константы. Параметры развернутости клубков полимерных цепей вдоль главных осей определяются выражениями

$$\zeta_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_{\text{max}}} \left(\frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Условие механической несжимаемости среды в изотермическом процессе имеет вид равенства

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \varphi_*}{1 - \varphi} = 0.$$

Главные компоненты тензора напряжений вычисляются по формулам

$$\sigma_i = p + \frac{c_R \theta \rho_0^d}{3 m_{\text{link}}} (1 - \varphi) \left(a_1 \left(3 \zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1 - \zeta_i} \right) + \frac{a_2}{\lambda_{\text{max}}} \ln \zeta_i \right),$$

и химический потенциал жидкой фазы имеет вид

$$\begin{aligned} \mu - \mu_\varphi = & -\sigma_s v_\varphi + c_R \theta \left(\ln \varphi + 1 - \varphi + \chi (1 - \varphi)^2 \right) + \\ & + \frac{2 c_R \theta \rho_0^d v_\varphi}{9 m_{\text{link}}} (1 - \varphi) \sum_{i=1}^3 \left(a_1 \left(3 \zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1 - \zeta_i} \right) + \frac{a_2}{\lambda_{\text{max}}} \ln \zeta_i \right), \end{aligned}$$

где

$$\sigma_s = \frac{1}{3} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3), \quad \chi = \beta + \varphi \frac{\partial \beta}{\partial \varphi}.$$

Показано, что в области предельно высокого деформирования материала, когда полимерные цепочки близки к предельно развернутому состоянию, совместимость эластомера с растворенным компонентом очень чувствительна к величине деформаций. В этих условиях деформирование материала может приводить к выпотеванию растворителя, появлению его в виде капель на поверхности образца.

Проведенные расчеты для системы полидиметилсилоксан — бензол показали: в рассматриваемом материале нельзя наблюдать процесс выделения жидкой фазы из эластомера при нагружении образцов, размеры которых измеряются миллиметрами. Эластомерные образцы будут разрушаться раньше, чем удлинения начнут существенно влиять на химический потенциал пластификатора. Но это не означает, что в реальной системе деформации не могут вызывать интенсивные массообменные процессы. Хорошо известно, что наполнение эластомера мелкодисперсным твердым наполнителем может приводить к повышению прочности такого композита на порядок по сравнению с прочностью связующего (масштабный эффект прочности). Частицы наполнителя в такой системе расположены недалеко друг от друга. Поэтому, в зазорах между включениями, материал должен выдерживать усилия на два порядка более высокие, чем чистое однородное связующее. Это означает, что в зазорах между твердыми частицами могут возникать напряжения, вызывающие процессы перетекания жидкой фазы из областей, где химический потенциал стал существенно выше, в области, где он ниже. Такие явления будут происходить на масштабном уровне отдельных включений. В то же время на масштабах, соизмеримых с размерами образца, никаких массообменных макроскопических процессов не будет.

Рис. 2. Экспериментальные данные и теоретические кривые одноосного нагружения сухих ПДМС вулканизатов со следующими значениями молекулярных масс полимерных цепей m_{ch} , кг/моль: 1 — 0,66; 2 — 1.1; 3 — 13; 4 — 21. F — растягивающая сила; S_0 — площадь начального сечения образца; λ — удлинение материала

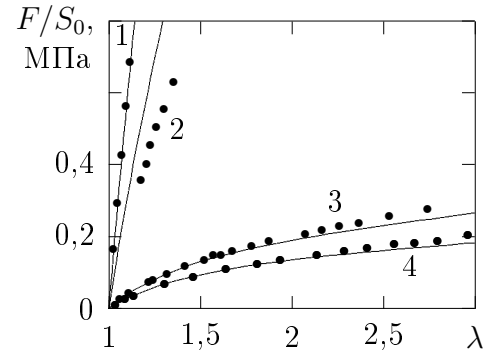


Рис. 3. Зависимость химического потенциала жидкой фазы от удлинения материала при одноосном растяжении. Содержание жидкой фазы $\varphi=0,1$ (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,4 (4), 0,5 (5) и 0,6 (6). Кривые АВ и CD соответствуют значениям действующей нагрузки, которая равна разрывному усилию (кривая АВ) или в десять раз больше его (кривая CD). Расчет при $m_{ch}=21$ кг/моль (г); $\varphi_0=0,15$; $\varphi_*=0$

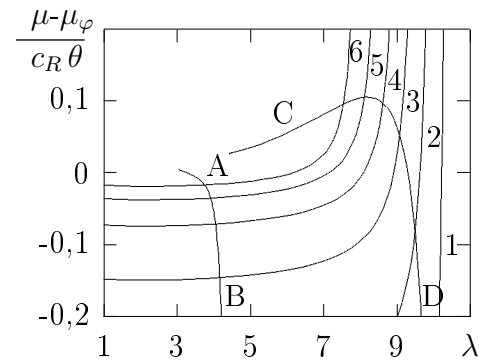
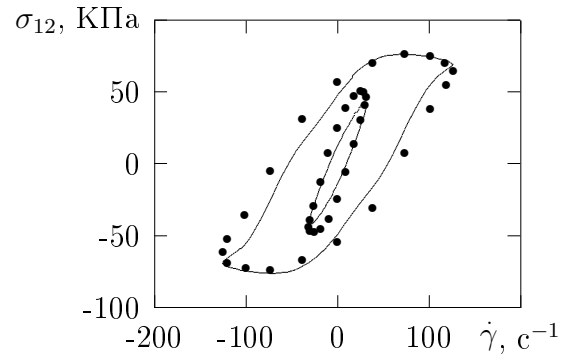


Рис. 4. Зависимость сдвигового напряжения σ_{12} от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в условиях гармонического деформирования полиэтилена LDPE IUPAC X при температуре 150° с амплитудами $a=10$ и 5 и частотами $\omega_\gamma=2$ и 1 Гц соответственно. Сплошная линия соответствует вычисленной кривой



Сформулированные выводы нельзя получить на основе анализа экспериментов с макрообразцами. Масштабный эффект прочности не позволит их деформировать до тех значений, которые возможны на микроскопическом уровне отдельных включений. Математическое моделирование свойств эластомера на компьютере позволяет внести ясность в этот вопрос.

В качестве примера использования теории рассмотрена задача моделирования сдвигового течения расплава полиэтилена. Расчеты показали, что одной из причин вязкостной аномалии и эффекта Вайссенберга в установившемся сдвиговом течении расплава полимера является несоосность

тензора напряжений и тензора скоростей деформирования среды. Она увеличивается при увеличении скорости сдвигового течения.

В главе диссертационной работы показано, что из рассматриваемой модели смеси взаимопроникающих континуумов в качестве следствий выводятся известные методики экспериментального определения химических потенциалов из условия равновесия эластомера с окружающей жидкой или газовой средой.

ГЛАВА IV. Четвертая глава диссертационной работы посвящена анализу возможной формулировки условий на границах раздела фаз в структурно-неоднородных материалах. В качестве отправной посылки использован первый закон термодинамики композитного изделия, сформулированный в виде равенства

$$J_V + J_S + J_A + J_C = 0,$$

в котором преобразование энергии в объеме изделия V_c и на его внешней границе S_c определяется условием

$$\begin{aligned} J_V &= \frac{d}{dt} \int_{V_c} \sum_{i=0}^{N+M} \left(\rho_i e_i + \frac{1}{2} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV_c + \\ &+ \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left(\rho_i e_i + \frac{1}{2} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^s) dS_c - \\ &- \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i dS_c + \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \mathbf{h} dS_c, \end{aligned}$$

на внутренних поверхностях изделия \bar{S} учитывается с помощью выражения

$$J_S = \int_{\bar{S}} \left(\left. \frac{\partial \dot{e}^s}{\partial t} \right|_{\dot{\mathbf{x}}} + \dot{e}^s \nabla \cdot \mathbf{v}^s \right) d\bar{S},$$

на адгезионных линиях L_A с помощью зависимости

$$\begin{aligned} J_A &= \int_{L_A} \left(\dot{e}_a^s \dot{\mathbf{n}}_a^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_a^s) + \dot{e}_b^s \dot{\mathbf{n}}_b^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_b^s) + \right. \\ &\left. + \dot{e}_c^s \dot{\mathbf{n}}_c^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_c^s) \right) dL_A, \end{aligned}$$

и на когезионных линиях L_C условием

$$J_C = \int_{L_C} \left(\overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) \right) dL_C,$$

где $\overset{s}{e}$ — поверхностная плотность внутренней энергии, $\overset{s}{\mathbf{v}}$ — скорость движения точек поверхности раздела фаз, $\overset{s}{\mathbf{n}}$ — поверхностная внешняя нормаль к линии, ограничивающей рассматриваемую поверхность, \mathbf{v}_{L_A} и \mathbf{v}_{L_C} — скорости движения точек соответственно адгезионной и когезионной линий. Индекс $\overset{s}{\mathbf{x}}$ у вертикальной черты при взятии частной производной по времени указывает на то, что дифференцируемая величина рассматривается как функция аргументов t и $\overset{s}{\mathbf{x}}$ (используется отсчетная конфигурация, координаты нанесены на рассматриваемую поверхность).

На адгезионных линиях встречаются одновременно три границы раздела фаз (поверхности A , B и C). Здесь может происходить рост или убывание каждой из этих границ и вызываться соответствующий рост или убывания энергии материала. Величины, определяющие параметры состояния первой границы раздела фаз, в работе отмечаются индексом a , второй — индексом b , третьей — индексом c . На когезионной линии встречаются только две границы раздела фаз. Соответствующие им величины отмечаются индексами a и b .

В качестве второй отправной посылки использован второй закон термодинамики композитного изделия, сформулированный в виде равенства

$$J_V^+ + J_S^+ + J_A^+ + J_C^+ \geq 0,$$

в котором изменение энтропии в объеме изделия V_c и на его внешней границе S_c определяется условием

$$\begin{aligned} J_V^+ &= \frac{d}{dt} \left(\int_{V_c} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV_c \right) + \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \left(\sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) dS_c + \\ &+ \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \left(\frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) dS_c, \end{aligned}$$

на внутренних поверхностях изделия учитывается с помощью слагаемого J_S^+ , на адгезионных и когезионных линиях с помощью слагаемых J_A^+ и J_C^+ . Математические выражения J_S^+ , J_A^+ и J_C^+ отличаются от математических выражений J_S , J_A и J_C только тем, что в них, вместо поверхностной

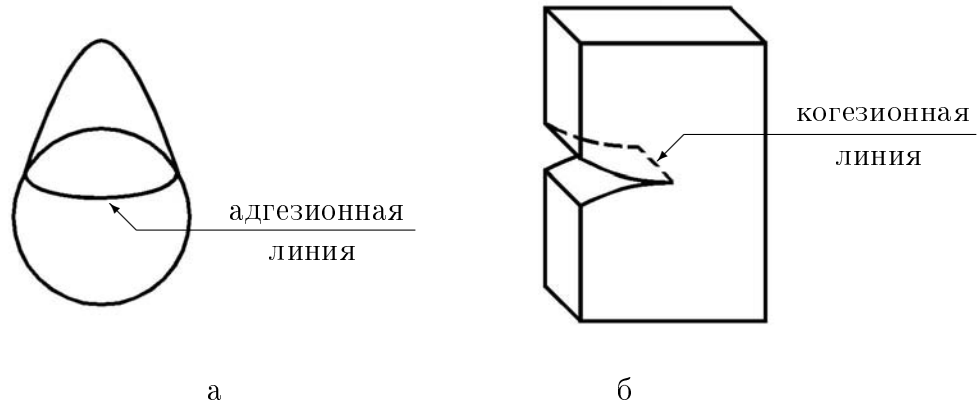
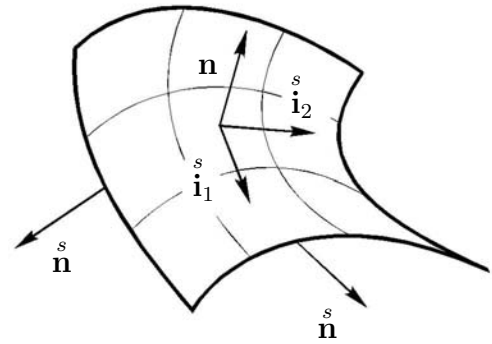


Рис. 5. Линии, ограничивающие внутренние поверхности в эластомерном композите: а — адгезионная линия в месте встречи отслоившейся матрицы с отслоенной и неотслоенной частями включения; б — когезионная линия в месте встречи берегов микро разрыва

Рис. 6. Векторы, характеризующие внутреннюю поверхность композита: \mathbf{n} — единичный вектор нормали к поверхности; $\mathbf{i}_1^s, \mathbf{i}_2^s$ — единичные ортогональные касательные векторы; \mathbf{n}^s — единичный вектор нормали к границе поверхности, лежащий в ее касательной плоскости



плотности внутренней энергии $\overset{s}{e}$, стоит поверхностная плотность энтропии $\overset{s}{S}$.

Для получения следствий используются следующий факт. Первый закон термодинамики можно сформулировать с помощью другого равенства, являющегося обобщением законов сохранения энергии, сформулированных для каждой фазы материала. Для обеспечения непротиворечивости математической модели необходимо потребовать, чтобы сумма интегральных уравнений баланса энергии всех фаз в изделии J была эквивалентна закону сохранения энергии в композитном изделии

$$J \equiv J_V + J_S + J_A + J_C.$$

Вторым важным фактом является требование энтропийного соответствия формулировок второго закона термодинамики. Смысл его заключается в следующем. Рост общей энтропии изделия равен или больше роста, определяемого с помощью интегральных формулировок второго закона

термодинамики отдельных фаз материала J^+ . Дополнительный рост энтропии возможен за счет диссипативных процессов на границах фаз, адгезионных и когезионных линиях материала, который не учитывается при простом суммировании интегральных уравнений баланса энтропии всех фаз

$$J_V^+ + J_S^+ + J_A^+ + J_C^+ \geq J^+.$$

В работе показано, что данным посылкам и требованию назависимости формулировок условий на границах раздела фаз от выбора инерциальной системы отсчета удовлетворяют следующие определяющие уравнения.

Условия на линиях (границах внутренних поверхностей). На адгезионных линиях сумма действующих сил должна равняться нулю (формируется краевой угол в месте встречи поверхности вакуоли с поверхностью наполнителя)

$$\mathbf{n}_a^s \cdot \mathbf{T}_a^s + \mathbf{n}_b^s \cdot \mathbf{T}_b^s + \mathbf{n}_c^s \cdot \mathbf{T}_c^s = 0.$$

Должен удовлетворяться закон сохранения энергии

$$\begin{aligned} & \dot{e}_a^s \mathbf{n}_a^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_a^s) + \dot{e}_b^s \mathbf{n}_b^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_b^s) + \dot{e}_c^s \mathbf{n}_c^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_c^s) = \\ & = \mathbf{n}_a^s \cdot \mathbf{T}_a^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_a^s) + \mathbf{n}_b^s \cdot \mathbf{T}_b^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_b^s) + \mathbf{n}_c^s \cdot \mathbf{T}_c^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_c^s) \end{aligned}$$

и закон неубывания общей энтропии системы

$$\dot{s}_a^s \mathbf{n}_a^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_a^s) + \dot{s}_b^s \mathbf{n}_b^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_b^s) + \dot{s}_c^s \mathbf{n}_c^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_c^s) \geq 0.$$

Аналогичные равенства (только для двух встречающихся границ) должны выполняться на когезионных линиях.

Условия на внутренних границах композитного материала. В диссертационной работе выписаны формулы для изделия из композиционного материала с эластомерным связующим и M деформируемыми наполнителями. Параметры, характеризующие наполнители, отмечены индексами от $N + 1$ до $N + M$. Возможная система определяющих уравнений для процессов на границах раздела фаз в таком материале имеет следующий вид. Поверхностная плотность свободной энергии является функцией температуры

$$f = f^s(\theta).$$

Поверхностные напряжения \mathbf{T}^s являются суммой равновесной \mathbf{T}^{se} и диссипативной \mathbf{T}^{sd} составляющих

$$\mathbf{T}^s = \mathbf{T}^{se} + \mathbf{T}^{sd}, \quad \mathbf{T}^{se} = f^s \mathbf{I}, \quad \mathbf{T}^{sd} = 2\dot{\eta}^s \mathbf{D}^s,$$

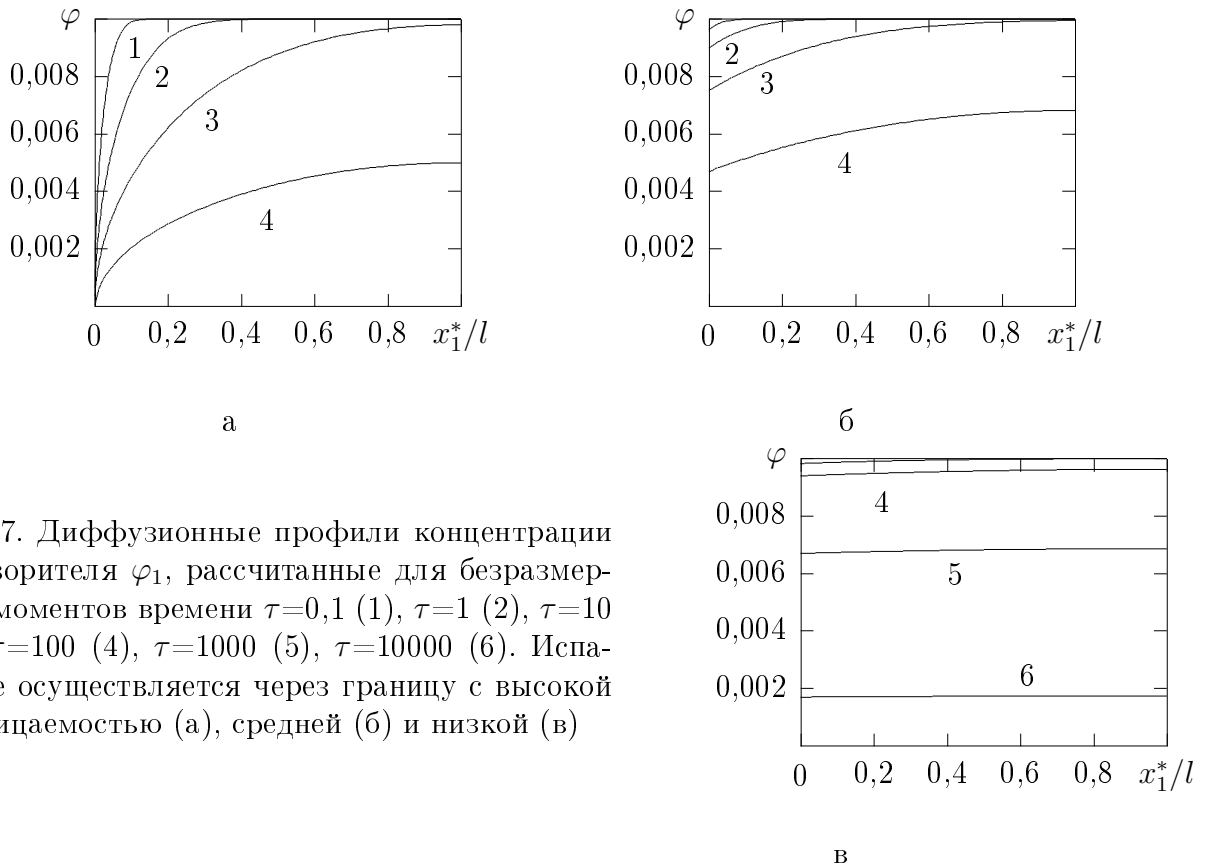


Рис. 7. Диффузионные профили концентрации растворителя φ_1 , рассчитанные для безразмерных моментов времени $\tau=0,1$ (1), $\tau=1$ (2), $\tau=10$ (3), $\tau=100$ (4), $\tau=1000$ (5), $\tau=10000$ (6). Испарение осуществляется через границу с высокой проницаемостью (а), средней (б) и низкой (в)

где

$$\mathbf{D}^s = \frac{1}{2} \left(\nabla^s \mathbf{v}^s + (\nabla^s \mathbf{v}^s)^T \right), \quad \eta^s \geq 0.$$

\mathbf{I}^s — поверхностный единичный тензор, ∇^s — поверхностный оператор набла. На поверхности раздела фаз имеет место закон сохранения нормальных составляющих потоков диффундирующей массы

$$\rho_i \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^s) = \bar{\rho}_i \mathbf{n} \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}^s), \quad i = 1, \dots, N$$

и непроницаемость внутренних границ деформируемыми компонентами

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_i = \mathbf{n} \cdot \bar{\mathbf{v}}_i = \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}^s, \quad i = 0, N + 1, \dots, N + M.$$

На границах раздела фаз выполняется условие баланса сил

$$\sum_{i=1}^N \left(\mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^s) \right) \rho_i (\mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}_i) = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{T} - \bar{\mathbf{T}}) - \nabla^s \cdot \mathbf{T}^s,$$

требование согласования химических потенциалов диффундирующих компонентов

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) + \frac{(\mu_i - \bar{\mu}_i)}{m_i^{\circ}} = \\ & = \overset{s}{\eta}_i \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}), \quad \overset{s}{\eta}_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, N, \end{aligned}$$

равенство температур

$$\bar{\theta} = \theta$$

и условия энтропийного баланса

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) (\theta \bar{s}_i - \theta s_i) + \theta \left. \frac{\partial \overset{s}{s}}{\partial t} \right|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} + \theta \overset{s}{s} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} = \\ & = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) + \sum_{i=1}^N \overset{s}{\eta}_i \rho_i \left(\mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right)^2 + (2 \overset{s}{\eta} \overset{s}{\mathbf{D}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + \\ & + \overset{s}{\eta}_f \left(\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \right) \cdot \left(\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \right). \end{aligned}$$

Закон скольжения связующего по поверхности наполнителя может быть сформулирован в следующем виде

$$\mathbf{v}_0 - \overset{s}{\mathbf{v}} = - \overset{s}{\eta}_f \left(\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \right), \quad \overset{s}{\eta}_f \geq 0.$$

В выписанных выше уравнениях надчерк над параметрами состояния среды означает, что соответствующие параметры состояния берутся на границе раздела со стороны фазы, для которой нормаль \mathbf{n} является внутренней. Отсутствие надчерка над параметрами состояния смеси говорит о том, что на границе раздела они берутся со стороны фазы, для которой нормаль \mathbf{n} является внешней.

В конце главы диссертационной работы показано, что при моделировании условий движения через границу эластомера диффундирующих компонентов необходимо принимать во внимание проницаемость границы, которая количественно оценивается выражением $1/\overset{s}{\eta}_i$.

ГЛАВА V. Для осуществления перехода от структурного к макроскопическому уровню моделирования поведения изделия из композиционного материала предложено использовать сглаживающий оператор осреднения,

ставящий в соответствие функции состояния на структурном уровне материала $a(t, \mathbf{x})$ значение $\hat{a}(t, \hat{\mathbf{x}})$ с помощью отображения

$$\hat{a}(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V a(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV.$$

Здесь символом V обозначен весь объем евклидова пространства (положение точек которого определяет радиус-вектор \mathbf{x}). Ядро интеграла обращается в ноль при удалении от точки $\hat{\mathbf{x}}$ на расстояние, превышающее величину a_Φ .

Применение интегрального оператора к термодинамическим законам структурного уровня

$$\begin{aligned} &\text{макроскопический первый} \\ &\text{закон термодинамики} \quad \equiv \\ &\quad \equiv \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \left(\begin{array}{l} \text{структурный первый} \\ \text{закон термодинамики} \end{array} \right) dV, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{макроскопический второй} \\ &\text{закон термодинамики} \quad \equiv \\ &\quad \equiv \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \left(\begin{array}{l} \text{структурный второй} \\ \text{закон термодинамики} \end{array} \right) dV \end{aligned}$$

и требование объективности модели на макроскопическом уровне позволило получить макроскопические законы поведения среды и ввести понятия макроскопических величин. В работе показано, что на макроскопическом уровне изделия должен выполняться закон сохранения массы

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{\mathbf{v}}_i \right) = 0,$$

уравнение движения среды

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{\mathbf{v}}_i \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{\mathbf{v}}_i \hat{\mathbf{v}}_i \right) - \hat{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \hat{\mathbf{T}}_i \right) = 0,$$

закон сохранения энергии

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{e}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i (\hat{\mathbf{v}}_i \cdot \hat{\mathbf{v}}_i) \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} +$$

Рис. 8. Геометрия плоской системы, состоящей из девяносто одного круглого включения одинакового радиуса с центрами в узлах правильной треугольной решетки. Объемная доля наполнителя в ансамбле включений равна 0,5. Пунктирной линией показана предполагаемая макроскопическая область пространства, занимаемая ансамблем включений

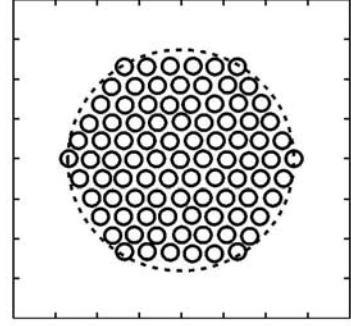
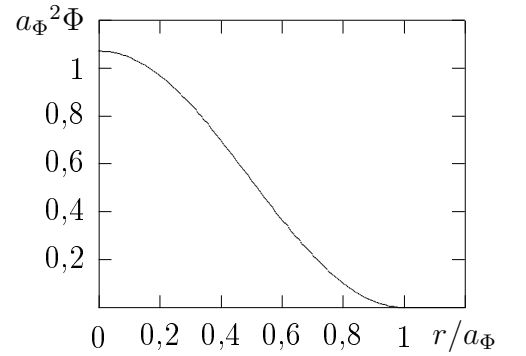


Рис. 9. Зависимость ядра интегрального оператора, используемого при вычислении макроскопических параметров состояния в ансамбле включений, от его аргумента



$$\begin{aligned}
 & + \hat{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{e}_i \hat{\mathbf{v}}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i (\hat{\mathbf{v}}_i \cdot \hat{\mathbf{v}}_i) \hat{\mathbf{v}}_i \right) - \\
 & - \hat{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \hat{\mathbf{T}}_i \cdot \hat{\mathbf{v}}_i \right) + \hat{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{h}} = 0
 \end{aligned}$$

и второй закон термодинамики

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{s}_i \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \left(\sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{s}_i \hat{\mathbf{v}}_i \right) + \hat{\nabla} \cdot \hat{\mathbf{s}} \geq 0.$$

Макроскопические параметры состояния разумно вводить следующим образом. Макроскопическую массовую плотность жидкой $\hat{\rho}_n$ ($n = 1, \dots, N$) и деформируемой компонент материала $\hat{\rho}_0$ требуется определять путем осреднения соответствующих структурных величин

$$\hat{\rho}_n = \int_V \rho_n \Phi dV, \quad n = 1, \dots, N,$$

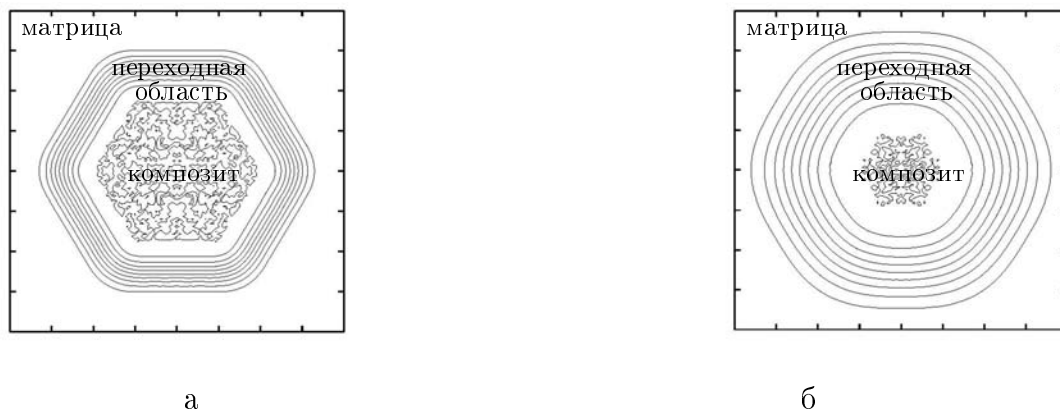


Рис. 10. Отличие плотности материала на макроскопическом уровне от плотности матрицы в двумерной системе, содержащей девяносто одно круглое включение. Расчет выполнен для значений параметра a_ϕ равных 5 (а) и 10 (б). На рисунках показаны линии постоянного уровня разности плотностей композита и плотности связующего

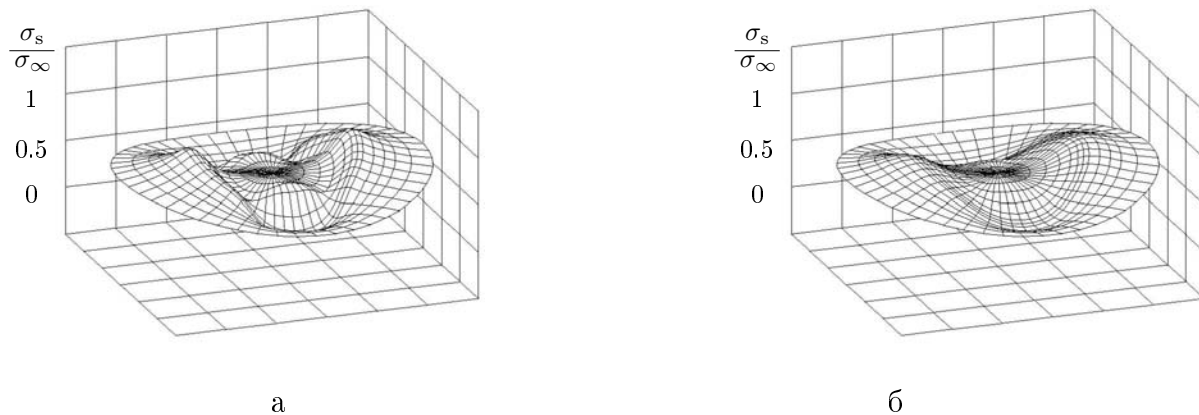


Рис. 11. Распределение макроскопических средних напряжений, вычисленные при значениях $a_\phi=5$ (а) и $a_\phi=10$ (в)

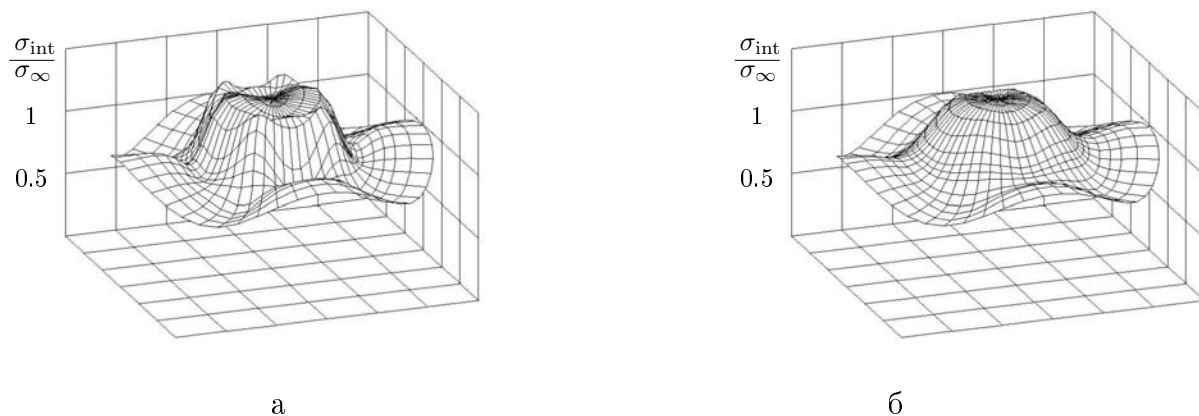
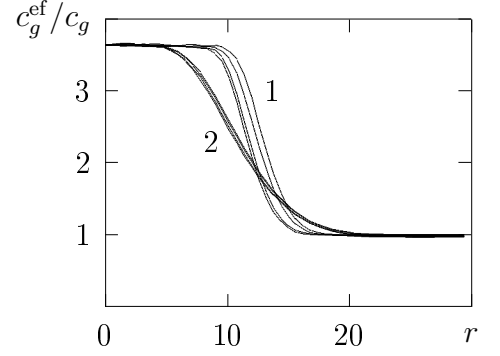


Рис. 12. Распределение макроскопических интенсивностей напряжений, вычисленные при значениях $a_\phi=5$ (а) и $a_\phi=10$ (в)

Рис. 13. Распределение эффективного модуля сдвига в системе с ансамблем включений вдоль оси r , проведенной к оси x_1 под углами 0° , 10° , 20° , 30° . Расчеты выполнены для значений радиуса осреднения $a_\Phi=5$ (первое семейство кривых) и $a_\Phi=10$ (второе семейство кривых)



$$\hat{\rho}_0 = \int_V \left(\rho_0 + \sum_{i=N+1}^{N+M} \rho_i \right) \Phi dV.$$

Макроскопическую скорость движения жидкого $\hat{\mathbf{v}}_n$ ($n = 1, \dots, N$) и деформируемого компонента материала $\hat{\mathbf{v}}_0$ необходимо вычислять из условия равенства макроскопического импульса соответствующему осредненному импульсу на структурном уровне материала

$$\hat{\rho}_n \hat{\mathbf{v}}_n = \int_V \rho_n \mathbf{v}_n \Phi dV, \quad n = 1, \dots, N,$$

$$\hat{\rho}_0 \hat{\mathbf{v}}_0 = \int_V \left(\rho_0 \mathbf{v}_0 + \sum_{i=N+1}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i \right) \Phi dV.$$

Макроскопический радиус-вектор точек деформируемого компонента смеси

$$\hat{\mathbf{x}}(t, \hat{\mathbf{x}}_*) = \hat{\mathbf{x}}_* + \int_{t_*}^t \hat{\mathbf{v}}_0(\tau, \hat{\mathbf{x}}(\tau, \hat{\mathbf{x}}_*)) d\tau$$

имеет смысл интеграла по времени от скорости движения макроскопической точки деформируемого компонента, положение которой в отсчетный момент времени задается радиус-вектором $\hat{\mathbf{x}}_*$.

Макроскопические тензоры напряжений $\hat{\mathbf{T}}_n$ связаны с осредненными структурными тензорами напряжений зависимостью, учитывающей вклад сил поверхностного натяжения и поправок от кинетической энергии движения точек структурного уровня

$$\sum_{n=0}^N \hat{\mathbf{T}}_n = - \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \Delta \mathbf{v}_i \Delta \mathbf{v}_i dV + \int_{\bar{S}} \Phi \hat{\mathbf{T}}^s d\bar{S} + \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i dV,$$

где

$$\Delta \mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}) - \hat{\mathbf{v}}_i(t, \hat{\mathbf{x}}).$$

Сумма макроскопических объемных плотностей внутренних энергий компонентов среды \hat{e}_n представляет собой сумму соответствующих осредненных структурных величин, осредненного дополнительного вклада от кинетических энергий движения компонентов и осредненную поверхностную энергию материала.

$$\sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n \hat{e}_n = \int_{\bar{S}} \Phi \hat{e}^s d\bar{S} + \int_V \Phi \left(\sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) \cdot (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) \right) dV.$$

Для вычисления макроскопической температуры материала применяется простое осреднение

$$\hat{\theta} = \int_V \theta \Phi dV.$$

Определение макроскопических массовых плотностей энтропии \hat{s}_n необходимо осуществлять с учетом вклада поверхностей раздела фаз

$$\sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n \hat{s}_n = \int_{\bar{S}} \Phi \hat{s}^s d\bar{S} + \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV.$$

Макроскопический поток тепла $\hat{\mathbf{h}}$

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n \hat{e}_n \hat{\mathbf{v}}_n + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n (\hat{\mathbf{v}}_n \cdot \hat{\mathbf{v}}_n) \hat{\mathbf{v}}_n - \sum_{n=0}^N \hat{\mathbf{T}}_n \cdot \hat{\mathbf{v}}_n + \hat{\mathbf{h}} = \\ & = \int_V \Phi \left(\sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right) dV + \int_{\bar{S}} \Phi \hat{e}^s \hat{\mathbf{v}}^s d\bar{S} - \\ & - \int_{\bar{S}} \Phi \hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{v}}^s d\bar{S} + \int_V \Phi \left(- \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV \end{aligned}$$

и макроскопический поток энтропии $\hat{\mathbf{s}}$

$$\sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n \hat{s}_n \hat{\mathbf{v}}_n + \hat{\mathbf{s}} = \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i dV + \int_V \Phi \frac{\mathbf{h}}{\theta} dV + \int_{\bar{S}} \Phi \hat{s}^s \hat{\mathbf{v}}^s d\bar{S}$$

Рис. 14. Изменение относительного радиуса поры в бесконечной матрице от безразмерного времени после мгновенного сброса давления на бесконечности с 3 МПа до нуля. Расчеты выполнены для смеси полидиметилсилоксан — углекислый газ

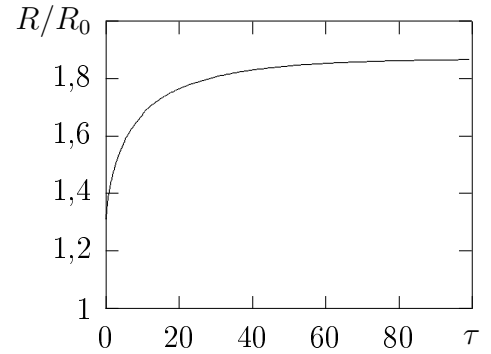
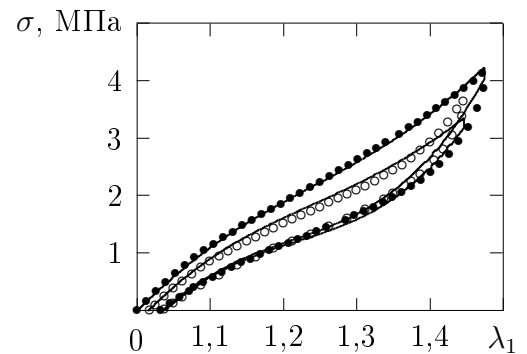


Рис. 15. Первые два цикла одноосного растяжения нитрильного каучука. Черными кругами показаны экспериментальные данные первого цикла нагружения резины, белыми — второй цикл нагружения, линией — расчетные кривые



должны определяться из требования равенства энергетических и энтропийных потоков макроскопического и осредненного структурного уровня.

В главе рассматривается пример использования оператора осреднения для вычисления макроскопических параметров в системе, состоящей из ансамбля с 91 включением в бесконечной матрице.

ГЛАВА VI. Последняя глава посвящена конкретным примерам. Показано, что сброс внешнего давления приводит к значительному увеличению размеров имеющихся пор в системе эластомер — растворенный газ. Происходит это в два этапа — мгновенное увеличение радиуса пор в результате изменения напряженно-деформированного состояния и дальнейший рост в результате диффузии растворенного газа из эластомера. При этом возможно очень значительное увеличение размеров поры, приводящее к появлению микроразрыва.

Приведен пример использования предложенной теории для описания вязкоупругих свойств резин. Показано, что вязкоупругость может выступать в качестве одной из причин значительного уменьшения гистерезисных потерь после первого цикла при циклическом нагружении.

Предложено термофлуктуационное (кинетико-статистическое) описание условия появления адгезионных и когезионных повреждений в эласто-

Рис. 16. Зависимость приложенных на бесконечности напряжений σ_∞ , вызывающих появление σ_∞ , когезионного (1) или адгезионного (2) повреждения в системе включение – упругая матрица, от размеров включения. В заштрихованной области вероятность появления повреждения в системе равна 0,9. Сплошные линии показывают зависимость математического ожидания напряжений от диаметра частицы d в степени $-0,5$. Точками и интервалами показаны экспериментальные значения и разбросы данных для материала Cis-4

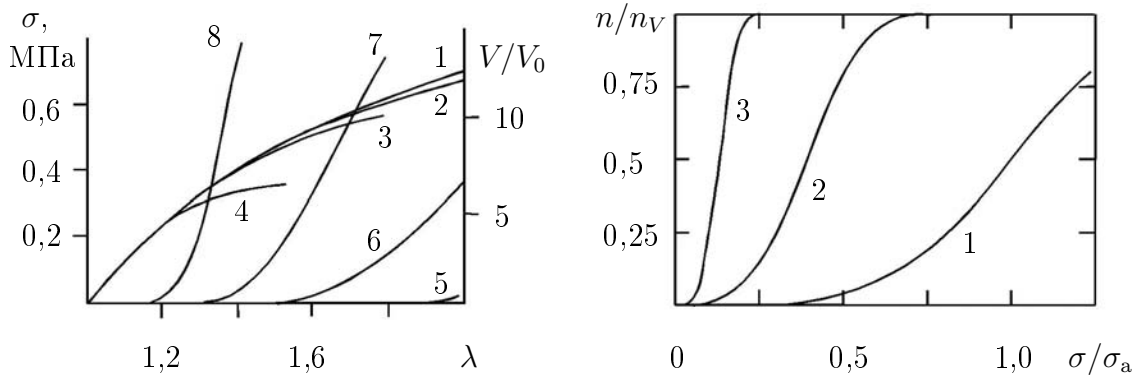
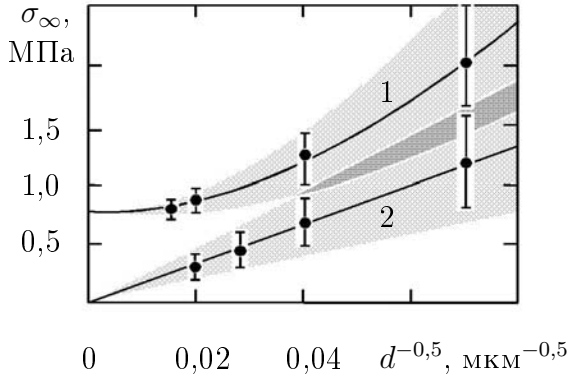


Рис. 17. Влияние размера частиц наполнителя (10 % по объему материала) на вид кривых растяжения (1–4) и кривые дилатации (5–8) полиуретанового каучука, наполненного сферическими включениями: 1 и 5 — углеродная сажа Р33 (0,2 мкм), 2–4 и 6–8 полистирол с диаметрами включений 40, 200 и 2000 мкм соответственно. Дилатация вызывается нарушением адгезионных связей

Рис. 18. Теоретическая зависимость доли отслоенных частиц от напряжений в условиях растяжения образца с постоянной скоростью движения захватов. Расчет осуществлен для гуковой матрицы содержащей удаленные на большом расстоянии друг от друга твердые сферические включения с радиусами r_{pat} (1), $5r_{\text{pat}}$ (2), $50r_{\text{pat}}$ (3). n и n_V — число отслоившихся включений и число частиц в образце, σ — напряжения, действующие на удалении от включений, σ_a — напряжения, для которых вероятность появления адгезионного отслоения около частицы радиуса r_{pat} равна 0,5

мерной матрицы композитного материала. Приводятся посылки, согласно которым вероятность появления по крайней мере одного нового когезионного повреждения P_c на интервале времени $[t_a, t_b]$ в области материала V целесообразно вычислять по формуле

$$P_c = 1 - \exp \left(- \int_{t_a}^{t_b} \int_V g_c dV dt \right).$$

Аналогичным образом вероятность появления по крайней мере одного нового адгезионного повреждения P_a на поверхности S должна определяться выражением

$$P_a = 1 - \exp \left(- \int_{t_a}^{t_b} \int_S g_a dS dt \right),$$

где g_c и g_a соответственно когезионная и адгезионная функции параметров состояния среды. Показано, что с указанных позиций удастся численно моделировать масштабные и временные эффекты прочности на уровне структурных элементов материала, имеется возможность рассчитывать статистические характеристики условий появления повреждений.

Основные результаты и выводы

Главными результатами диссертационной работы является следующее.

1. Получено обобщение теории смесей на вязкоупругие и вязкотекучие материалы, работающие в условиях конечных деформаций. Определяющие уравнения сформулированы в отсчетной конфигурации, связанной с деформируемым компонентом смеси. Модель позволяет использовать в готовом виде результаты исследования свойств эластомерных материалов в статистической физике макромолекул и физикохимии полимерных материалов. Для точного описания поведения материала в условиях сложного нагружения с изменяющимся во времени направлением деформирования предложено использовать вязкоупругий спин и спин течения.
2. Сформулированы граничные условия, в которых учитывается действие сил поверхностного натяжения, проницаемость границ, диссипация на границах, скачки теплового потока, скачки импульсов и кинетической энергии движения диффундирующих компонентов. Установлены особенности состояния структурно-неоднородного материала на линиях встречи поверхностей раздела фаз (на адгезионных и когезионных линиях материала).

3. Осуществлен термодинамически обоснованный переход от структурного к макроскопическому уровню описания процессов в композитном изделии. Показано, что резкой границы на макроскопическом уровне между ансамблем из конечного числа включений и окружающей его бесконечной матрицей не существует. Происходит плавный переход от эффективных свойств ансамбля к свойствам матрицы.
4. Предложен потенциал свободной энергии пластифицированного эластомера, учитывающий конечность длин полимерных цепей, содержание жидкой фазы в материале при образовании эластомерной сетки и при ее испытании. Установлено, что в условиях, когда полимерные цепи близки к предельно растянутому состоянию, неоднородность поля деформаций эластомера может служить причиной интенсивных массообменных процессов растворенных компонентов смеси.
5. Показано, что предложенная теория правильно моделирует поведения расплава полиэтилена (сдвиговое течение, вязкостную аномалию, эффект Вайссенберга), вязкоупругое поведение нитрильной резины при циклическом нагружении. Установлено, что в результате сброса внешнего давления происходит значительный рост имеющихся в эластомере пор не только под действием высокого давления находящегося в них газа, но и в результате дополнительного интенсивного выделения в поры газа из окружающего эластомерного материала.
6. Предложен способ учета в модели вероятностных случайных событий, в основе которых лежат критические термофлуктуации. Показано, что с помощью предложенного кинетико-статистического критерия удастся учитывать в модели масштабные и временные эффекты прочности.

Публикации

Содержание диссертационной работы изложено в монографии Мошева В. В., Свисткова А. Л., Гаришина О. К. и др. "Структурные механизмы формирования механических свойств и прочности зернистых полимерных композитов" (издательство УрО РАН, Екатеринбург, 1997, с. 508.) и в приведенных ниже работах.

Публикации в журналах

1. Свистков А. Л. Особенности математической формулировки потенциала свободной энергии полимера, набухшего в пластификаторе // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б — 1986. — Т. 28, №. 7. — С. 542–545.
2. Свистков А. Л. Комар Л. А. Использование статистической термофлуктуационной теории прочности для описания условий адгезионного и когезионного разрушения эластомерной матрицы около твердой сферической частицы // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1991. — Т. 33, № 11. — С. 2385–2391.

3. Свистков А. Л. Моделирование разрушения эластомера с твердым наполнителем зернистого типа с учетом характерных размеров включений // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1994. — Т. 36, № 3. — С. 412–418.
4. Свистков А. Л. Дифференциальная модель вязкоупругого пластически деформируемого материала // Прикладная механика и техническая физика. — 1996. — Т. 37, № 5. — С. 178–188.
5. Свистков А. Л., Свисткова Л. А. Полуэмпирический потенциал свободной энергии полимерной сетки, учитывающий конечность длин полимерных цепей // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1998. — Т. 40, № 5. — С. 835–840.
6. Свистков А. Л. Влияние напряжений на совместимость эластомеров с пластификаторами в условиях одноосного растяжения // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1998. — Т. 40, № 5. — С. 841–846.
7. Свистков А. Л., Комар Л. А., Лебедев С. Н. Термофлуктуационная точка зрения на процессы разрушения наполненных эластомерных материалов // Каучук и резина. — 1998. — № 6. — С. 19–23.
8. Свистков А. Л., Черепанов А. В. Моделирование роста пор в эластомерном материале при быстром снятии внешнего давления // Физическая мезомеханика. — Т. 2, № 3 — 1999. — С. 103–108.
9. Svistkov A. L. Mechanical properties and mass transfer of viscoelastic deformable media // International Journal of Engineering Science. — 2001. — V. 39/13. — P. 1509–1532.

Публикации в сборниках

1. Свистков А. Л., Свисткова Л. А. Использование вязкоупругого деформационного градиента для описания релаксационных свойств конечнодеформируемого материала // Сб. Вестник ПГТУ. Механика композитов. Т. 1. Пермь. 1999. С. 94–98.
2. Свистков А. Л. Моделирование процессов на внутренних поверхностях наполненного эластомера // Сб. Математическое моделирование систем и процессов. Т. 9. Пермь. 2001. С. 147–159.

Труды конференций, симпозиумов, школ

1. Svistkov A. L., Komar L. A. Calculation of process of damage accumulation in filled elastomer composites // Proceedings of the 11-th European conference on fracture. Mechanisms and mechanics of damage and failure — France. — 1996. — V. 3. — P. 1639–1644.
2. Свистков А. Л., Комар Л. А., Лебедев С. Н. Термофлуктуационная точка зрения на процессы разрушения эластомерных материалов // Труды VIII симпозиума "Проблемы шин и резинокордных композитов". — М. — Т. 2. — 1997. — С. 386–393.
3. Svistkov A. L., Komar L. A., Lebedev S. N. Simulation of scale and time phenomena of damage initiation in elastomer binders of filled composites // Proceedings of the ninth international conference on zfracture. — V. 2. — Sydney. — 1997. — P. 833–840.
4. Svistkov A. L., Komar L. A., Lebedev S. N. Thermofluctuational approach to fracture of filled elastomers // Proceedings of the 12-th European conference on fracture. Fracture from defects. — V. 3. — Sheffield, UK. — 1998. — P. 1453–1458.
5. Svistkov A. L. Mechanical properties and mass transfer of viscoelastic deformable media // Proceedings of the 1st Canadian conference on nonlinear solid mechanics. — V. 1. — Victoria, Canada. — 1999. — P. 285–293.

6. Свистков А. Л. Моделирование массообменных процессов в неоднородно нагруженных эластомерах // Труды XXVII Летней школы "Анализ и синтез нелинейных механических колебательных систем". — С.-Петербург. — 2000. — С. 291–298.
7. Свистков А. Л., Комар Л. А., Ильиных А. В. Использование оператора формирования макроскопических образов для моделирования макроскопических процессов в наполненных эластомерах // Труды XI симпозиума "Проблемы шин и резинокордных композитов". — М. — Т. 2. — 2000. — С. 116–122.
8. Svistkov A. L. Boundary conditions on internal surfaces in a particulate elastomeric material // Proceedings XXVIII Summer school "Actual problems in mechanics". — St. Petersburg. — 2001. — V. 1. — P. 236–246.
9. Svistkov A. L., Komar L. A., Ilinykh A. V. Integral operator for generation of macroscopic images of microstructural composite parameters // Proceedings XXVIII Summer school "Actual problems in mechanics". — St. Petersburg. — 2001. — V. 1. — P. 211–218.
10. Свистков А. Л., Евлампиева С. Е. Использование оператора осреднения для анализа макроскопических полей напряжений около ансамбля включений в бесконечной матрице // Труды XII симпозиума "Проблемы шин и резинокордных композитов". — М. — Т. 2. — 2001. — С. 136–146.

Подписано в печать 1 апреля 2002 г. Формат 60×84 1/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Тираж 100 экз. Заказ 122.

614600, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Типография Пермского университета.