

Российская академия наук  
Уральское отделение  
Институт механики сплошных сред

На правах рукописи

Свистков Александр Львович

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛАСТОМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

01.02.04 — механика деформируемого твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Пермь — 2002

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	1
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЩИЕ ПОСЫЛКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ	15
1.1. СТРУКТУРА МАТЕРИАЛА И ПРОЦЕССЫ В ЭЛАСТОМЕРАХ	15
1.1.1. Многоуровневое строение наполненных эластомеров	15
1.1.2. Термофлуктуации как причина структурных перестроек в эластомере	18
1.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ С ЕДИНЫХ ПОЗИЦИЙ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ В МАТЕРИАЛЕ	20
1.2.1. Анализ материала как смеси взаимопроникающих континуумов	22
1.2.2. Термодинамическое описание диссипативных свойств среды	30
1.2.3. Использование осредняющих сглаживающих операторов для установления связи между структурными уровнями материала	36
1.2.4. Формулировка определяющих уравнений с учетом требования инвариантности законов к выбору инерциальной системы отсчета	39
1.2.5. Моделирование процессов с учетом ведущей роли термофлуктуаций в формировании диссипативных свойств и необратимых структурных изменений в материале	39
1.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	45
2. ТЕРМОДИНАМИКА ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ДЕ- ФОРМИРУЕМОГО И ЖИДКИХ КОНТИНУУМОВ	46
2.1. ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВЯЗКОУПРУ- ГИХ И ВЯЗКОТЕКУЧИХ МАТЕРИАЛАХ. МОДЕЛЬ СРЕДЫ С ВНУ- ТРЕННИМИ ПЕРЕМЕННЫМИ	47
2.1.1. Используемые обозначения	47
2.1.2. Первый закон термодинамики	49
2.1.3. Инвариантность уравнений к выбору инерциальной системы отсчета	52
2.1.4. Второй закон термодинамики	57
2.1.5. Термодинамическое неравенство	58
2.1.6. Тензорные, векторные и скалярные характеристики, используемые для описания состояния среды	59
2.1.7. Выражение скорости изменения кратностей удлинений через тензоры скоростей упругого деформирования и скоростей течения	60
2.1.8. Проверка индифферентности используемых тензоров	64
2.1.9. Физический смысл релаксационных параметров состояния среды	67
2.1.10. Уточненный вид термодинамического неравенства	71
2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА	74
2.2.1. Определяющие уравнения проходящих в материале процессов	74
2.2.2. Математические зависимости между тензорными параметрами в модели	76
2.2.3. Описание массообменных процессов	79

2.2.4.	Описание тепловых эффектов . . . . .	80
2.2.5.	Неравенство диссипации . . . . .	82
2.2.6.	Моделирование вязкоупругого поведения смеси . . . . .	83
2.2.7.	Моделирование течения . . . . .	87
2.2.8.	Выводы по математической модели . . . . .	89
2.3.	ПРОВЕРКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕОРИИ СМЕСЕЙ В ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ ЗАДАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА . . . . .	93
2.3.1.	Свойства вязкотекучей смеси при больших значениях упругих констант	94
2.3.2.	Свойства смеси, свободная энергия которой зависит только третьего инварианта тензора упругих растяжений . . . . .	97
2.3.3.	Однокомпонентный газ как частный случай теории смесей . . . . .	98
2.4.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	104
3.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ . . . . .	105
3.1.	УПРУГИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ . . . . .	105
3.2.	ПОТЕНЦИАЛ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ЭЛАСТОМЕРА, УЧИТЫВАЮЩИЙ КОНЕЧНОСТЬ ДЛИН ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ . . . . .	110
3.2.1.	Необходимость учета конечности длины полимерных цепей . . . . .	110
3.2.2.	Учет механической несжимаемости среды . . . . .	111
3.2.3.	Потенциал свободной энергии эластомера, содержащего растворитель	114
3.2.4.	Описание упругих свойств материала . . . . .	116
3.3.	ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА СОВМЕСТИМОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ	121
3.3.1.	Полуэмпирическое выражение для химического потенциала . . . . .	121
3.3.2.	Совместимость с жидкими компонентами и прочность материала . .	122
3.3.3.	Краткая информация об описании свойств смеси . . . . .	127
3.3.4.	Объективность описания свойств среды . . . . .	129
3.4.	МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСПЛАВА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОГО ТЕЧЕНИЯ . . . . .	132
3.4.1.	Математическая формулировка задачи . . . . .	132
3.4.2.	Поведение расплава полимера в условиях сдвигового течения . . . . .	135
3.5.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ МАТЕРИАЛА . . .	140
3.5.1.	Измерение химического потенциала растворителя из условия равновесия эластомера с окружающей газовой средой . . . . .	143
3.5.2.	Измерение химического потенциала растворителя из условия равновесия эластомера с окружающей жидкой средой . . . . .	144
3.6.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	145
4.	ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА ФАЗ В НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ . . . . .	146
4.1.	УЧЕТ ЯВЛЕНИЙ НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ НАПОЛНЕННОГО ЭЛАСТОМЕРА . . . . .	146
4.1.1.	Используемые понятия при описании явлений на внутренних поверхностях композитного материала . . . . .	146
4.1.2.	Формулировка первого закона термодинамики изделия из композитного материала . . . . .	149
4.1.3.	Следствия из первого закона термодинамики для внутренних границ композитного материала . . . . .	154

4.1.4.	Формулировка второго закона термодинамики изделия из композитного материала . . . . .	159
4.1.5.	Следствия из второго закона термодинамики для внутренних границ композитного материала . . . . .	161
4.2.	ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ . . . . .	172
4.2.1.	Обращение в минус бесконечность значений химических потенциалов растворенных компонентов при уменьшении концентрации этих компонентов до нуля . . . . .	172
4.2.2.	Состояние среды на границе раздела фаз . . . . .	176
4.2.3.	Математическая формулировка задачи испарения жидкости из полимера . . . . .	178
4.2.4.	Решение задачи моделирования массообмена раствора полимера с окружающей средой с учетом проницаемости границ . . . . .	180
4.3.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	183
5.	ПЕРЕХОД ОТ СТРУКТУРНОГО К МАКРОСКОПИЧЕСКОМУ УРОВНЮ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ .	184
5.1.	ВЫЧИСЛЕНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ КОМПОЗИТА С ПОМОЩЬЮ ИНТЕГРАЛЬНОГО СГЛАЖИВАЮЩЕГО ОПЕРАТОРА . . . . .	184
5.1.1.	Необходимость изучения связи между параметрами состояния материала на структурном и макроскопическом уровнях . . . . .	184
5.1.2.	Оператор вычисления макроскопических параметров состояния материала . . . . .	187
5.1.3.	Макроскопический закон сохранения энергии . . . . .	188
5.1.4.	Макроскопический закон изменения энтропии . . . . .	194
5.1.5.	Определение макроскопических величин . . . . .	196
5.1.6.	Связь между структурным и макроскопическим уровнями в случае квазистатического приближения в деформируемом материале без растворителя . . . . .	204
5.1.7.	Гипотеза сокращенного описания свойств композита с помощью макроскопических параметров состояния . . . . .	208
5.2.	ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПЕРАТОРА ОСРЕДНЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА МАКРОСКОПИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЫ . . . . .	209
5.2.1.	Вычисление макроскопической плотности массы ансамбля включений	210
5.2.2.	Вычисление макроскопических полей напряжений ансамбля включений	216
5.3.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	222
6.	МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ . . . . .	223
6.1.	РОСТ ПОР В НАСЫЩЕННОМ ГАЗОМ ЭЛАСТОМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ ПОСЛЕ СБРОСА ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ . . . . .	223
6.2.	МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ . . . . .	225
6.3.	ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРА .	228
6.3.1.	Расчет вероятности появления нового повреждения в эластомерном связующем на структурном уровне материала . . . . .	230
6.3.2.	Кинетико-статистическое моделирование рассеянного накопления когезионных повреждений на макроскопическом уровне композита . . .	234

6.3.3.	Кинетико-статистическое моделирование рассеянного накопления адгезионных повреждений на макроскопическом уровне композита . . .	235
6.3.4.	Моделирование условий появления повреждений в бесконечной матрице, содержащей сферическое включение . . . . .	236
6.3.5.	Факторы времени и пространства при анализе условий появления повреждений в системе с сильно неоднородным полем напряжений . . .	239
6.4.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	241
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . .	243
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	245

# ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность работы

Подавляющее большинство публикаций с математическими моделями и их применениями в технике касаются анализа готовых изделий, эксплуатационных свойств, особенностей разрушения, структуры используемого материала и ее влияние на механическое поведение. Вопросы моделирования технологических процессов, формирования свойств материалов на стадии изготовления рассматриваются редко. Сказанное выше с полным правом относится и к эластомерным материалам. Их изготовление ведется в присутствии растворителя. Под давлением происходит насыщение полимера газом. Температурные режимы играют исключительно важную роль. Материалы с рекордно высокими обратимыми деформациями получены на основе полимеров с длинными цепями и высоким содержанием жидкой фазы в момент изготовления. 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 большому 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.

Эластомеры (материалы, обладающие высокоэластическими свойствами во всем диапазоне температур их эксплуатации) 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 (значение которых стремится к минус бесконечности при уменьшении концентрации растворенных компонентов до нуля), 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? Как использовать его для описания вязкоупругих свойств эластомерных сеток с учетом процесса массообмена?"

Многие задачи моделирования процессов в эластомерах появляются на стыке разных научных направлений. Приведем один из примеров. 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

В шестидесятые годы XX века появились публикации, в которых показано, как из первого закона термодинамики и требования справедливости его к выбору инерциальной системы отсчета получаются в качестве следствия законы сохранения массы и уравнения движения компонентов смеси взаимопроникающих континуумов. Их появление позволило глубже понять особенности моделирования массообменных процессов в деформируемых материалах, сформулировать определяющие уравнения с учетом конечных деформаций среды. Применялись эти теории для моделирования сред, в которых деформируемый компонент являлась упругим континуумом. Жидкие компоненты могли диффундировать по объему, занимаемому деформируемым компонентом смеси, или перетекать по имеющимся в материале каналам. Идеи теории смесей послужили в диссертационной работе основой для построения математической модели вязкоупругой или вязкотекучей многокомпонентной деформируемой среды.

В девяностые годы XX века широко стали широко использоваться для исследования структур и построения бессеточных алгоритмов решения краевых задач интегральные операторы (вейвлет-анализ, вычислительный метод РКРМ и т. д.). Их возможности выявления структур определенного типа на заданном масштабном уровне могут оказаться полезными для анализа эффективного поведения изделий из композиционного материала. Это второй набор идей, использованный в диссертационной работе для моделирования изделий из наполненных эластомеров.

Многочисленные теоретические и экспериментальные работы указывают на решающую роль термофлуктуаций в критических ситуациях (формировании зародышей новой фазы при фазовом разделении, появлении микроразрывов). Учесть их в модели поведения сплошной среды можно только в формулировке критерия наступления этой ситуации. Поскольку в основе ее лежат случайные события (термофлуктуации), критерий должен оперировать вероятностными характеристиками. Поэтому, разумным кажется объединение возможностей статистических теорий разрушения с термофлуктуационной трактовкой их появления. Аналогичный подход может быть использован и для расчета вероятности появления зародыша новой фазы в заданной области пространства на рассматриваемом интервале времени.

Таким образом, 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 микроповреждений 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.

### **Положения, которые выносятся на защиту**

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 микроразрывов, в основе которых лежит событие появления критической термофлуктуации на микроструктурном уровне материала.

### **Практическая значимость**

Для выяснения причинно-следственных связей между внутренними процессами в среде и внешними воздействиями обычно используются два пути. Первый из них предполагает объяснение рассматриваемых закономерностей с позиций детального их описания на более глубоком физическом уровне. Например, формирование упругих, вязкоупругих и вязкотекучих свойств полимеров можно объяснить, привлекая математические модели статистической физики. Анализ процессов в наполненном эластомере на масштабном уровне отдельных включений позволяет установить структурные причины формирования макроскопических свойств композиционного материала. Указанный путь теоретического исследования сложен, но результативен.

Вторым направлением изучения наблюдаемых закономерностей является путь осуществления строгих математических выкладок из надежных посылок, достоверность которых не вызывает сомнения. Область применимости его ограничена. В отличие от первого пути, речь идет не об использовании в качестве отправных посылок детального описания процессов на более глубоком физическом уровне, а об использовании в качестве исходных посылок феноменологических законов (аксиом) данного уровня. Во втором случае удастся скрытые в формулах знания о явлениях природы сделать открытыми, пригодными для решения практических задач. В рамках второго направления можно найти ответы только на некоторые вопросы. Например, что является причиной диффузии вещества? Вызывают ли ее неоднородности температур, химических потенциалов, средних напряжений и т. д., или неоднородности диффузионных сил и напряжений, действующих на растворенные компоненты системы? В каких случаях эти подходы эквивалентны? В каких ситуациях, при моделировании массообменных процессов, можно пользоваться диффузионным приближением? Может ли причина вязкостной аномалии растворов и расплавов полимеров оказаться не связанной с изменением количества зацеплений полимерных цепей при течении? Какова роль вращательных движений в формировании механических свойств среды? Возможно ли обобщение закона Дарси на случай взаимодействующих газовых смесей? Достаточно ли для получения химического потенциала растворителя в нагруженном полимере использовать только измерения химического потенциала в ненагруженных образцах

и данные о связи между напряжениями и деформациями образцов с различным содержанием растворителя в условиях сложного нагружения? Отличаются ли процессы массообмена в деформируемой среде от процессов массообмена в неньютоновской жидкости? Как связано выделение растворителя на внешней границе материала (выпотевание) с фазовым разделением под действием нагрузок? Список вопросов может быть продолжен. Второе направление изучения причинно-следственных связей необходимо для более точного понимания физического смысла используемых выражений и для установления границ применимости математических моделей. Поэтому, в диссертационной работе много внимания уделено получению следствий из достаточно разумных посылок.

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.

### **Достоверность результатов исследования**

В диссертационной работе в качестве отправных аксиом используются первый и второй законы термодинамики и требование инвариантности их к выбору инерциальной системы отсчета. Применяются они как при выводе ограничений на вид определяющих уравнений, так и при формулировке возможных условий на границах эластомерного связующего, так и при анализе вида определяющих уравнений на макроскопическом уровне композиционного материала.

Все внимание в работе сосредоточено на материалах дифференциального типа сложности, свободная энергия которых зависит только от скалярных параметров состояния среды. В качестве проверки общей математической модели осуществляется вывод хорошо известных частных моделей. Показано, что при задании концентрации деформируемого компонента смеси, равной нулю, получаются уравнения термодинамики смеси жидкостей или газов. При обращении упругих констант вязкотекучей среды в бесконечность ее движение превращается в течение ньютоновской жидкости. В свою очередь, обращение в бесконечность вязкости текучей среды делает ее упругим материалом. Установлено, что для описания процессов диффузии растворителей в полимерах в рамках рассматриваемой теории должен применяться понятийный аппарат, используемый в физикохимии высокомолекулярных соединений. В расчетах можно использовать хорошо известные упругие потенциалы эластомеров и теории растворов полимеров. В качестве следствия из теории смесей получены известные методики измерения химических потенциалов. Все это подтверждает достоверность предлагаемой модели.

Перестройка структуры эластомерных сеток на уровне элементов макромолекул происходит в результате теплового движения и ускоряется действием напряжений. При моделировании вязкоупругих, вязкотекучих свойств и массообменных процессов проявляется это в задании зависимости диссипативных характеристик среды от действующих напряжений и температуры. Критические ситуации (появление зародышей новой фазы, микроповреждений) можно учесть в рассматриваемой модели только с помощью критериев. Для случайных явлений необходимо формулировать их на языке теории вероятностей. Пример такой формулировки рассматривается в работе. Используется гипотеза о термофлуктуационной причине появления микроповреждений, возникновение которых в данной точке среды в данный момент времени зависит только от действующих в данной точке в данный момент времени напряжений. Исходная посылка имеет понятный физический смысл и позволяет получить в расчетах реально наблюдаемые масштабно-временные закономерности роста поврежденности эластомеров.

Приведенные в диссертации расчеты сравниваются с известными экспериментальными данными, дают удовлетворительные совпадения при соответствующем выборе констант материала. Таким образом, 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.

## Структура 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. Первым шагом построения определяющих уравнений является выбор параметров состояния среды. Из разложения деформационного градиента на упругий и пластический, вязкоупругий и вязкий выведено уравнение скорости изменения кратностей удлинений и параметров релаксации материала. Их использование позволило ввести тензорные меры скоростей течения и релаксирования смеси. Учет особенностей поведения материала в сложных условиях деформирования предложено осуществлять с использованием вязкоупругого спина и спина течения.

Следующий шаг представляет собой конкретизацию определяющих уравнений теории смесей применительно к выбранному классу материалов. В главе сформулирована

математическая модель поведения конечнодеформируемой вязкоупругой среды. С ее помощью возможно моделирование вязкоупругих и вязкотекучих свойств эластомерных материалов, термодинамики взаимодействия компонентов смеси, массообменных процессов растворенных в эластомере жидкостей и газов.

В качестве необходимого элемента проверки теории установлено, что из предложенной модели смеси деформируемого и жидких континуумов получаются модели смеси жидкостей и смеси газов.

ГЛАВА III. Для выполнения расчетов необходимо задание конкретных выражений, определяющих свойства материала. В разделе предложен потенциал свободной энергии пластифицированного эластомера, учитывающий ограниченную возможность деформирования эластомерной сетки без разрывов макромолекул (конечность длин полимерных цепей), содержание жидкой фазы в материале при образовании эластомерной сетки и при ее испытании. Показано, что в области предельно высокого деформирования материала совместимость эластомера с растворенными компонентами очень чувствительна к величине деформаций.

В качестве примера использования теории рассмотрена задача моделирования сдвигового течения расплава полиэтилена. Установлено, 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.

Показано, что из рассматриваемой модели смеси взаимопроникающих континуумов в качестве следствий выводятся известные методики экспериментального определения химических потенциалов жидкостей и газов.

ГЛАВА IV. Естественным кажется использование термодинамических уравнений теории смеси на макроскопическом уровне наполненных эластомеров. Справедливо ли это на самом деле? Чтобы обсуждать данный вопрос, необходимо предварительно выяснить возможную формулировку граничных условий около структурных элементов материала. Этому посвящена четвертая глава диссертационной работы. Показано, что требование эквивалентности эмпирических формулировок законов термодинамики для всего композитного изделия и формулировок, выведенных из законов термодинамики для составляющих его фаз, позволяет получить информацию об ограничениях на возможную математическую запись граничных условий. В предложенных в диссертационной работе уравнениях учитывается действие сил поверхностного натяжения, скачки теплового потока, скачки импульсов и скачки кинетической энергии движения диффундирующих компонентов.

Установлено, что для строгого учета явлений на границах раздела фаз композитного материала необходимо принимать во внимание условия на ограничивающих их линиях. Введено понятие адгезионных и когезионных линий в материале и сформулированы термодинамические условия на них.

Установлено, что при моделировании условий перехода через границу эластомера диффундирующих компонентов необходимо принимать во внимание ее проницаемость. На конкретном примере показана важность использования этого понятия для правильного моделирования наблюдаемых явлений.

ГЛАВА V. Для осуществления перехода от структурного к макроскопическому уровню моделирования поведения изделия из композиционного материала предложено использовать сглаживающий оператор осреднения. Сформулированы свойства, которым должно удовлетворять ядро интегрального оператора. Показано, что в результате применения интегрального оператора к термодинамическим законам структурного уровня получается макроскопическая модель, удовлетворяющая требованию

объективности на макроскопическом уровне композита, учитывающая конечные макроскопические деформации и массообменные процессы. При этом макроскопические законы термодинамики смеси деформируемого и жидких континуумов имеют обычный вид, используемый при описании процессов в однородных материалах.

В главе вводятся понятия макроскопических параметров состояния композита, удовлетворяющие требованию объективного термодинамического описания процессов в изделии. Рассматривается пример использования оператора осреднения для вычисления макроскопических параметров в системе, состоящей из ансамбля включений 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 эластомерной матрице композитного материала. Показано, что с указанных позиций удается численно моделировать масштабные и временные эффекты прочности на уровне структурных элементов материала, имеется возможность рассчитывать статистические характеристики условий появления повреждений.

ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ. Работа содержит 257 страниц текста. В диссертации приводится 57 иллюстраций, 18 таблиц и 257 библиографических ссылок.

## Публикации

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

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 fracture. — V. 2. — Sydney, Australia. — 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.

### **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).

### **Благодарность**

Автор использует приятную возможность выразить благодарность своему учителю В. В. Мошеву, познакомившего его с увлекательным миром эластомеров, за полезные консультации, обсуждения целей, проблем и результатов работы, своим коллегам С. Е. Евлампиевой, Д. В. Комар, Л. А. Комар, С. Н. Лебедеву, А. В. Черепанову за помощь в применении теории к решению конкретных задач и В. В. Шадрину за полученные экспериментальные данные.

# ГЛАВА 1.

## ОБЩИЕ ПОСЫЛКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛЕЙ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Наполненные эластомеры представляют собой сложные системы, являются объектом изучения органической химии, физической химии высокомолекулярных соединений, статистической физики макромолекул, реологии, механики нелинейных конечнодеформируемых сред, механики композитных материалов, термодинамики многокомпонентных систем. Группы исследователей очень сильно отличаются по уровню своей математической, физической и химической подготовки. Отличия проявляются в используемой терминологии, степени привлечения математического аппарата. В диссертационной работе осуществлена попытка связать (насколько это возможно в термодинамике сплошной среды) накопленный теоретический материал в рамках одной модели. Выбран круг рассматриваемых явлений, касающийся только описания поведения конечнодеформируемого диссипативного материала с учетом массообменных процессов растворенных в нем жидких и газовых компонентов.

Ограничение рамками одного научного направления (например, только рамками механики сплошной среды) не всегда оправдано. В литературе можно встретить работы, в которых описание вязкоупругого и вязкотекучего состояния материала в условиях конечных деформаций осуществляется уравнениями, содержащими объективные производные первого и более высоких порядков, действующих на тензоры напряжений и деформационные меры. Проверка их на непротиворечивость той или иной формулировке второго закона термодинамики в ряде статей не осуществляется. Есть основание для предположения, что такое доказательство для ряда моделей осуществить невозможно. По мнению автора диссертационной работы, непротиворечивость законам термодинамики должна всегда проверяться. Нельзя работать только в области механики, не исследуя математические модели на достоверность с точки зрения термодинамики.

В данной главе кратко перечисляются особенности структурной организации эластомеров. Подчеркивается необходимость их анализа с единых позиций согласующимися друг с другом теориями, общими понятиями, приемами исследования.

### 1.1. СТРУКТУРА МАТЕРИАЛА И ПРОЦЕССЫ В ЭЛАСТОМЕРАХ

#### 1.1.1. Многоуровневое строение наполненных эластомеров

##### Высокоэластичное состояние связующего

Объектом исследования в данной работе являются эластомеры. К ним относятся полимеры и материалы на их основе, обладающие высокоэластическими свойствами во всем диапазоне температур их эксплуатации. Высокоэластическое состояние полимеров характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении элементов на



молекулярном уровне при наличии ближнего порядка. Упругая деформация возникает в результате перемещения звеньев гибких цепей и связана с изменением энтропии системы. У линейных (незащищенных в сетку) полимеров при повышенных температурах, присутствии растворителей или достаточно длительном времени наблюдения на высокоэластические деформации накладываются необратимые деформации вязкого течения.

Возможен переход из высокоэластического в стеклообразное состояние в результате вытяжки или сшивания полимеров, в результате выпаривания растворов полимеров или высушивания гелей (дисперсных систем, полученных из коллоидных растворов и содержащих жидкую фазу в ячейках структуры). Основная особенность стеклообразного состояния — его термодинамическая неравновесность.

Развивающиеся в стеклообразном состоянии большие деформации по своей природе высокоэластические, т. к. связаны с изменением конформаций макромолекул. Для ее осуществления необходимо действие внешней силы, превышающей некоторый предел. Одно тепловое движение не способно изменять конформации макромолекул, фиксированных межмолекулярным взаимодействием. Поэтому, уже развившаяся вынужденная высокоэластическая деформация оказывается фиксированной после снятия действия внешних сил.

Представителями эластомеров являются каучуки и резины (продукты вулканизации каучуков). Получают резины из композиций, которые, помимо каучука, содержат от пяти до двадцати ингредиентов (вулканизирующие агенты, ускорители вулканизации, активаторы вулканизации, замедлители подвулканизации, наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители и т. д.).

Анализ наполненных эластомеров невозможен без понимания процессов на каждом из его структурных уровней. Следует принимать во внимание наличие надмолекулярных образований в полимере, присутствие наполнителя в материале и растворенных компонентов в связующем.

## Надмолекулярные структуры

В 1957 году В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский на основании анализа данных электронномикроскопических и рентгеноструктурных исследований, изучения механических релаксационных явлений и других физических процессов в полимерах сделали вывод о невозможности полностью хаотического расположения макромолекул ни в одном из физических состояний полимеров. Должны существовать надмолекулярные образования.

В эластомерах, расплавах и растворах полимеров глобулы (клубки макромолекул) и пачки (в которых элементы одной цепи граничат по всей длине с элементами соседних цепей) подвергаются дальнейшей агрегации, приводящей к образованию других более сложных и крупных элементов надмолекулярной структуры (фибрилл, дендритных образований и т. д.).

Механическими и тепловыми воздействиями можно вызывать превращения одних форм надмолекулярных структур в другие. В растворе полимера изменение концентрации растворителя может привести к разворачиванию гибких макромолекул линейного строения и агрегации их в пачки, а также к обратному процессу дезагрегации пачки и образования глобул. При достаточной гибкости пачек может происходить их свертывание, т. е. образование более крупных глобулярных форм надмолекулярных структур.

Способность различных элементов надмолекулярных структур к структурным превращениям обуславливает нестабильность свойств полимеров. Это проявляется в возникновении ряда сложных релаксационных процессов в механически напряженном теле. В высокоэластическом состоянии элементы надмолекулярных структур менее стабильны и слабее выражены, чем в стеклообразных. Еще менее стабильны и более подвижны надмолекулярные структуры расплавов и растворов полимеров, время жизни в которых флуктуационных образований мало ( $10^{-4}$ – $10^{-1}$  с).

### **Усиливающие твердые зернистые наполнители**

Полимеры в высокоэластичном состоянии можно усилить (увеличить упругий модуль, прочность при растяжении, износостойкость) путем введения в них мелкодисперсного активного наполнителя. Чаще всего для этих целей используются сажа, двуокись кремния, силикаты металлов. При этом эффект наполнения может быть значительным. Например, прочность при растяжении бутадиен-стирольного каучука при введении сажи увеличивается в десять и более раз.

Усиливающие частицы наполнителя имеют малые размеры (20–50 нм), сравнимые с участками цепей между сшивками в эластомере. Они прочно связываются в агрегаты частиц (100–200 нм), которые, в свою очередь, образуют слабо связанные агломераты ( $10^4$ – $10^6$  нм). В зависимости от назначения материала, наполнение может осуществляться частицами с размерами от 0,1 до 10 мкм.

### **Жидкие и газовые компоненты материала**

Наполнение эластомеров осуществляется не только твердыми частицами. Применяются также жидкие и газообразные вещества. Введение пластификаторов в каучуки (жидких компонентов, образующих истинный раствор с полимером) облегчает их переработку, повышает пластичность резиновой смеси, способствует уменьшению разогрева при смешении и снижает опасность подвулканизации. Выбор типа и количества пластификатора позволяет существенно понизить твердость, гистерезисные потери и теплообразование при многократных деформациях резин.

Для получения губчатых резин используются порообразователи (вспенивающие вещества). Ими могут выступать твердые и жидкие компоненты материала, разлагающиеся с выделением газа, легкокипящие жидкости, растворимые соли. Могут применяться в качестве порообразователей и сами газы, которые насыщают полимер под давлением и выделяются в самостоятельную фазу при его снижении. При этом растворимость газов в полимерах под давлением может быть большой. Резкий его сброс способен вызвать газовую декомпрессию (прораствание микроразрывов из формирующихся в материале пор).

Растворенные компоненты материала при изменении температуры или условия нагружения могут терять совместимость с эластомерами. При этом происходит выход их из материала (испарение, выпотевание) или формирование новой фазы с резкой границей в ранее однородной среде (фазовое разделение). Изменение состояния материала способно вызывать массообменные процессы на его структурном уровне. Появление вакуолей (отслоений связующего от частиц наполнителя) и микроразрывов влечет за собой выделение в них растворенного в эластомере газа. Неоднородное поле напряжений около частиц наполнителя способно вызывать диффузию жидких компонентов из перегруженных областей.

Математические модели должны учитывать перечисленные особенности структуры и свойств материала.

### 1.1.2. Термофлуктуации как причина структурных перестроек в эластомере

В практических приложениях чаще всего используются эластомерные материалы с твердыми наполнителями зернистого типа. Это означает, что при их математическом моделировании включения в матрице можно рассматривать как абсолютно твердые тела. Все процессы проходят в связующем. Для их объяснения часто привлекается понятие "термофлуктуации". Утверждается, что блуждания молекул растворителя, разрывы полимерных цепей, отрывы полимерных молекул от поверхности наполнителя, перестройки морфологии эластомерной сетки, перестройка надмолекулярных образований происходит в результате превышения энергии теплового движения элементов материала соответствующих энергетических барьеров. Они представляют собой случайные события, имеющие место во времени и в пространстве. Основные процессы, определяющие свойства наполненных эластомеров, и их трактовка с термофлуктуационной точки зрения рассматриваются ниже.

#### Вязкое течение

Вязкость полимеров при течении сильно зависит от температуры. Для того чтобы совершился элементарный акт перехода из одного равновесного положения в другое, необходима одновременная реализация двух событий — накопление энергии, достаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего равновесные положения, и существование вблизи "старого" положения равновесия "дырки", в которую может перейти молекулярно-кинетическая единица. В активационной теории основное внимание уделяется расчету вероятности первого события, в теории свободного объема — второго.

В линейном полимере с достижением критической молекулярной массы связаны такие эффекты, как образование плато высокоэластичности (т. е. разделение температур текучести и стеклования). Достижение критической молекулярной массы связывают с образованием структурной сетки с временными узлами. Протяженность плато высокоэластичности определяется тем, насколько молекулярная масса данного полимера превосходит некоторое критическое значение.

#### Релаксационные процессы

Фундаментальная роль в релаксационных процессах отводится скорости молекулярных перегруппировок и ее зависимости от температуры. Этот процесс является кооперативным и заключается в одновременном перемещении большой группы или системы из расположенных близко друг к другу сегментов макромолекул в объеме связующего или у поверхности наполнителя.

Релаксационные процессы могут вызываться и другими причинами. Вязкоупругие свойства композита на макроскопическом уровне могут объясняться тепло- и массообменными процессами около включений, трением связующего о поверхность наполнителя и т. д.

## **Вынужденная высокоэластичность**

Вынужденная высокоэластичность наблюдается обычно в полимерах, у которых в твердом состоянии сохраняется рыхлость молекулярной упаковки и вследствие этого может проявляться гибкость цепных молекул или надмолекулярных образований под действие внешней силы, превышающей некоторый предел. Одно тепловое движение не способно изменять конформации макромолекул.

Для кристаллических полимеров развитие вынужденной высокоэластической деформации сопровождается структурным переходом от исходной кристаллической фазы к ориентированной вдоль оси растяжения.

## **Тиксотропные явления**

Под тиксотропными явлениями понимают обратимое изменение структуры и механических свойств материала при механическом воздействии в изотермических условиях. Так, при циклическом нагружении резин первый цикл существенно отличается от следующих. Гистерезисные потери на нем существенно выше. На первом цикле материал ведет себя как более жесткая система. Это явление называется эффектом размягчения Маллинза. После продолжительного отдыха образца первоначальные его свойства частично восстанавливаются.

Тиксотропия проявляется как понижение вязкости при течении с постоянной скоростью и ее восстановление, после прекращения течения, как зависимость максимального напряжения в предстационарной стадии вязкого течения растворов и расплавов полимеров от продолжительности отдыха ненагруженного материала.

Тиксотропия является одной из форм проявления релаксационных процессов, обусловлена изменениями надмолекулярной структуры, морфологии полимерных сеток, расположения отдельных макромолекул при деформировании или течении и восстановления исходного состояния после отдыха.

## **Долговечность полимеров, утомление, деструкция**

Систематическое изучение долговечности различных по структуре и свойствам материалов позволили развить кинетическую концепцию разрушения. Временная зависимость прочности присуща всем подвергшимся исследованию материалам. Представления о разрушении как о критическом явлении, наступающем при достижении критического напряжения (предела прочности), не отражают истинной природы явления. Разрушение представляет собой процесс последовательных термофлуктуационных разрывов связей между атомами в твердом теле. При этом каждый единичный акт может быть не очень сложным, включать в себя ступенчатые реакции распада связей, молекулярные перегруппировки и др.

Под утомлением (усталостью) полимеров понимается изменение механических свойств при многократном циклическом нагружении. Следствием его является падение жесткости, прочности и износостойкости полимеров. Обусловлено оно термофлуктуационным распадом химических связей, активированным механическим полем.

Термическая деструкция (разрушение макромолекул) обусловлена увеличением при повышении температуры вероятности сосредоточения на одной из химических связей в макромолекуле энергии, достаточной для разрыва этой связи. В основе механической деструкции лежат разрывы макромолекул под действием приложенной нагрузки.

## Кристаллизация

Кристаллизация может происходить: а) при медленном охлаждении разбавленных растворов полимеров; б) при охлаждении расплавов полимеров. Она включает в себя две стадии: формирование первичных зародышей и последующий рост образующихся из них кристаллов.

Первичные зародыши возникают в результате тепловых флуктуаций. Гомогенное образование зародышей происходит в однородном полимере. Однако, в материале могут присутствовать посторонние микровключения или нераспавшиеся агрегаты макромолекул. В этом случае скорость образования первичных зародышей в значительной степени определяется скоростью адсорбции макромолекул на гетерогенных образованиях (гетерогенное образование зародышей).

Характерная особенность многих аморфных полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии (каучуки, резины), — способность кристаллизоваться при растяжении.

## Фазовое разделение компонентов

При фазовом разделении полимеров и растворенных в них компонентов новые фазы возникают в виде малых областей в результате потери устойчивости по отношению к случайным отклонениям от однородного состояния.

- *Приведенное краткое перечисление особенностей строения и поведения материала говорит о следующем. Математические модели наполненных эластомеров должны учитывать иерархическое строение материала, позволять устанавливать связи между его структурными уровнями, принимать во внимание нелинейные свойства связующего, конечные деформации, способность к течению, диссипативные свойства, возможность фазовых превращений, тепло- и массообменные процессы.*

Всем этим моментам уделяется большое внимание в литературе. Рассмотрим основные (с точки зрения автора диссертационной работы) идеи, которые следует использовать при построении определяющих уравнений.

## 1.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ С ЕДИНЫХ ПОЗИЦИЙ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ В МАТЕРИАЛЕ

В математической модели материала должны выполняться: 1) требование однородности пространства; 2) изотропности пространства; 3) однородности времени; 4) причинно-следственной связи между событиями; 5) существования по крайней мере одного равновесного состояния в изолированной системе; 6) закон сохранения массы; 7) сохранение количества движения; 8) сохранение кинетического момента; 9) закон сохранения энергии; 10) запрет на самопроизвольный рост порядка в системе; 11) инвариантность к выбору инерциальной системы отсчета; 12) требование равноприсутствия в математических выражениях независимых параметров состояния среды.

Учет некоторых из них не представляет труда. Требование однородности и изотропности пространства, однородности времени удовлетворяются путем задания свойств материала (сил взаимодействия, потоков и т. д.) с помощью выражений, которые не зависят от выбора отсчетного момента времени, от положения начала координат и от ориентации базисных векторов в пространстве. Существование

причинно-следственной связи между событиями означает, что будущее никаким образом не может определять свойства и процессы в материале в рассматриваемый момент времени. Все параметры состояния должны определяться текущими условиями и предыдущей историей материала. При установившихся (не меняющихся во времени) взаимодействиях материала с окружающей средой изделие должно приходить к некоторому установившемуся состоянию или колебаться около него. Должно существовать по крайней мере одно состояние, в котором изолированная система может находиться сколь угодно долго. Все эти условия понятны и могут рассматриваться как независимые друг от друга.

Более сложная связь существует между требованием инвариантности определяющих уравнений к выбору инерциальной системы отсчета и законами сохранения массы, количества движения, кинетического момента, энергии, ограничения на рост порядка в системе. Этой связи в дальнейшем изложении будет уделяться много внимания.

Главная цель работы — моделирование всех процессов в рамках одной точки зрения, позволяющей осуществлять строгие переходы от одних приемов математического описания к другим. Особый интерес представляет вопрос о непротиворечивости уравнений. Известно, например, что неравенство Клаузиуса — Дюгема не может использоваться одновременно с потенциалом свободной энергии, содержащим в качестве аргументов градиенты плотностей массы растворенных компонентов и градиент температуры. Такие термины, как "активность" жидкого растворителя и "летучесть" газа должны естественным образом входить в модель взаимодействия эластомера с жидкой или газовой средой. Возникает вопрос о том, как должны использоваться эти понятия в термодинамике взаимопроникающих континуумов, как должны формулироваться граничные условия на поверхности раздела фаз.

В данной работе математическая модель построена в рамках следующих представлений.

- *Эластомерный материал, содержащий растворенные жидкие и газовые компоненты, рассматривается на всех уровнях как смесь взаимопроникающих континуумов. При этом особое внимание обращается на то, чтобы используемые уравнения допускали переход от вязкотекучего состояния среды к вязкоупругому поведению. Происходит он при изменении температуры, концентрации растворителя, количества сшивок в эластомерной сетке.*

*Обращение в ноль массовой доли деформируемого компонента должно превращать рассматриваемый материал в среду, являющуюся смесью жидкостей или газов. Только такие математические модели могут использоваться для описания процессов формирования полимерных цепей из мономеров и последующего образования эластомерной сетки.*

- *Полагается, что анализ процессов может осуществляться на каждом из структурных уровней материала с привлечением соответствующего математического аппарата. Переход от определяющих уравнений одного уровня к более высокому уровню должен осуществляться строго с помощью математических выкладок. Эти выкладки должны позволять осуществлять анализ допустимости такого перехода и величину возможной ошибки.*
- *Предлагается учитывать требование инвариантности к выбору инерциальной системы отсчета не только при построении системы определяющих уравнений процессов, но и при задании условий на границах раздела фаз в композитном материале и при введении понятий параметров состояния более высокого структурного уровня среды.*

- *Ведущая роль термофлуктуационных явлений в формировании диссипативных потерь и необратимых изменений в структуре материала должна отслеживаться на всех структурных уровнях среды.*

### 1.2.1. Анализ материала как смеси взаимопроникающих континуумов

Математические модели сред с растворителями прошли эволюцию от точек зрения на материал как на смесь жидкостей (твердых растворов) до представления о системе взаимопроникающих континуумов с внутренним взаимодействием. Основы теорий и обзоры соответствующей литературы можно найти в монографиях [1–5] и статьях [6, 7].

Существуют две термодинамические научные школы, используемые для построения математических моделей сплошных сред. Они имеют существенные отличия в логике получения замкнутой системы определяющих уравнений, понятийном аппарате, степени общности исходных посылок. В литературе они известны как линейная термодинамика и рациональная термодинамика сплошной среды. Вторую школу часто называют неравновесной термодинамикой, построенной на основе анализа неравенства Клаузиуса — Дюгема.

#### Трудности использования идей линейной термодинамики к описанию диффузионных явлений в конечнодеформируемых материалах

Использование линейной термодинамики применительно к моделированию диффузионных процессов в деформируемых средах в условиях малых деформаций при невысокой концентрации диффундирующих компонентов не вызывает проблем [8–13]. Иная ситуация возникает при попытке использовать линейную термодинамику для описания массообменных процессов в средах, работающих в условиях конечных деформаций. Появляются трудности понятийного характера. Необходимо ответить на следующие вопросы. Что следует понимать под термодинамическими силами, термодинамическими потоками, химическими потенциалами компонентов? В каких координатах следует их формулировать? Подходит ли для введения понятий термодинамических сил, термодинамических потоков и химических потенциалов актуальная конфигурация (эйлеровы координаты, как это сделано в работах [14, 15])? Может быть правильнее ввести понятие термодинамических сил, термодинамических потоков и химических потенциалов в отсчетной конфигурации (лагранжевых координатах, связанных с деформируемым компонентом среды [16]) или ввести понятие термодинамических сил, термодинамических потоков и химических потенциалов в координатах, связанных с движением центров масс компонентов материала [17, стр. 287–297]? Последний путь приведет к наиболее сложной форме записи определяющих уравнений при конечных деформациях системы. В первом и третьем случае в модели появятся понятия самодиффузии компонентов. Все три подхода дадут не эквивалентные математические модели.

Второй чертой линейной термодинамики является направленность ее отправных посылок на моделирование поведения материала в рамках диффузионного приближения. Для изменения состава материала в его точках используются уравнения диффузии, а не уравнения движения компонентов. Не всегда такой подход является оправданным. Автор диссертационной работы убежден в следующем. В основе парадокса бесконечной скорости проникновения диффундирующего вещества в материал лежит

необоснованное использование в задаче диффузионного приближения. Решение парадокса следует искать не на пути введения в модель нелинейностей (подобно тому, как это сделано в работах [18-20]), или применения понятия релаксации термодинамического потока (предложенного, например, в работах [21-23]). Изменение состава материала должно определяться уравнениями движения компонентов, а не уравнениями диффузии.

Следует остановиться подробнее на идее использования релаксирующих потоков и релаксирующих переменных в математических моделях. Она оказалась результативной при описании диффузии активного растворителя в полимер, находящийся в стеклообразном состоянии [24-32]. Проникновение диффундирующего вещества в данной системе сопровождается фазовым переходом. Показано, что с помощью релаксирующих слагаемых удастся получить в расчетах конечную скорость движения границы, разделяющую области полимера в высокоэластичном и стеклообразном состояниях.

Использование релаксирующих потоков для описания поведения сложных сред рассматривалось в литературе в последние пятнадцать лет в рамках теории расширенной термодинамики необратимых процессов (EIT — extended irreversible thermodynamics). Примеры построения определяющих уравнений в средах с массообменом имеются в статьях [33-35]. В новой теории, как и в классической линейной термодинамике, не обсуждается вопрос о корректном выборе конфигурации для формулировки базовых посылок. Тот или иной выбор координат (эйлеровых, лагранжевых, связанных с движением центров масс) при формулировке исходных уравнений не аргументируется. Не обсуждается и разумность введения в модель понятия "химический потенциал" диффундирующего вещества, его скалярная или тензорная природа. Все это берется в виде гипотез, правильность которых нельзя проверить экспериментально. Связано это с тем, что в теории содержатся "подгоночные" функции, которые позволяют обеспечить удовлетворительное совпадение теории с эмпирическими данными. Примером свободного обращения с понятием "поток" и "химический потенциал" могут служить работы [36-38]. Другая точка зрения на эту проблему предлагается в теории смесей.

### Смеси взаимопроникающих континуумов (многоскоростная среда)

В рамках данной теории полагается, что среда представляет собой смесь взаимопроникающих континуумов. В каждой точке пространства могут находиться элементы любого из них. Каждый из континуумов двигается по своим законам, удовлетворяя уравнениям неразрывности, сохранения импульса и энергии. При этом компоненты смеси активно влияют друг на друга: обмениваются энергией, оказывают силовое противодействие друг другу. Эта точка зрения пригодна для описания поведения гомогенных смесей газов, растворов и сплавов. Она пригодна также для моделирования макроскопического поведения суспензий, эмульсий, аэрозвесей, пузырьковых сред, композитов (дисперсные смеси) [3]. В рамках рассматриваемого подхода описываются диффузионные и фильтрационные явления.

Используемая в диссертационной работе точка зрения предложена Трусделлом и подробно изложена в энциклопедии физики [39]. Фундамент теории смеси взаимопроникающих континуумов и возможные варианты ее конкретизации (в том числе и к диффузионным явлениям в упругих средах при конечных деформациях) обсуждались в шестидесятые годы прошлого века [40-49].

Следует подчеркнуть, что в исходных формулировках теории смесей не используются понятия химических потенциалов растворенных компонентов. Оно появляется в результате соответствующего анализа определяющих уравнений. Поэтому вопрос о



том, является ли он скалярной или тензорной характеристикой материала и следует ли определять его в актуальной или отсчетной конфигурации, решается автоматически. Никаких гипотез для этого не требуется. Математические модели строятся двумя способами: а) на основе использования парциальных уравнений поведения каждого компонента материала; б) на базе двух основных посылок (первого и второго законов термодинамики) для точек смеси (без привязки к отдельным компонентам) и требования независимости их от выбора инерциальной системы отсчета. В кратком виде они излагаются ниже.

Пусть рассматриваемая среда представляет собой смесь  $N + 1$  континуумов. Их номера  $i$  меняются от нуля до  $N$ . Нас интересует далее частный случай, когда материал является изотропной средой, моменты действующих сил равны нулю, на компоненты системы не действуют внешние массовые силы, отсутствуют внешние источники энергии, в материале не идут химические реакции. Первый подход построения теории смеси заключается в формулировке для каждого компонента законов сохранения массы

$$\int_V \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \rho_i \mathbf{v}_i dS = 0,$$

импульсов

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \mathbf{v}_i) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \rho_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i dS = \int_S \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_i dS + \int_V \rho_i \mathbf{f}_i dV,$$

и энергии

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

где

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{f}_i = 0, \quad \sum_{i=0}^N \gamma_i = 0,$$

$t$  — текущий момент времени,  $V$  — произвольно выделенный фиксированный в пространстве объем,  $S$  — поверхность, ограничивающая объем  $V$ ,  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль к поверхности  $S$ ,  $\rho_i$  — объемная плотность  $i$ -го континуума (масса его в малом элементе среды, отнесенная к объему малого элемента в рассматриваемый момент),  $\mathbf{v}_i$  — скорость движения точек  $i$ -го континуума,  $\mathbf{f}_i$  — массовая сила, появившаяся в результате действия на  $i$ -й континуум остальных компонентов смеси (сила внутреннего взаимодействия элементов среды),  $\mathbf{T}_i$  — тензор истинных напряжений, действующих на  $i$ -й континуум (тензор напряжений Коши  $i$ -го компонента смеси),  $e_i$  — массовая плотность внутренней энергии  $i$ -го компонента среды (внутренняя энергия  $i$ -го континуума в малом элементе среды, отнесенная к массе этого континуума в указанном элементе),  $\mathbf{h}_i$  — вектор теплового потока  $i$ -го континуума,  $\gamma_i$  — производство энергии в  $i$ -м континууме за счет энергетического обмена с другими компонентами смеси. Индекс  $\mathbf{x}$  у вертикальной черты означает, что производная по времени берется в актуальной конфигурации.

Второй закон термодинамики формулируется в виде неравенства

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \int_S \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \mathbf{v}_i dS \geq - \int_S \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^N \frac{\mathbf{h}_i}{\theta_i} dS, \quad (1.1)$$

где  $s_i$  и  $\theta_i$  — массовые плотности энтропии и температуры компонентов смеси. В отличие от первого закона термодинамики, в литературе предлагается несколько формулировок для второго закона термодинамики [4, 50–52]. Наиболее известными являются неравенство Планка, неравенство Клаузиуса — Дюгема, ограничение на теплообмен материала с окружающей средой в циклических процессах, представление скорости изменения энтропии через производство энтропии и поток энтропии при формулировке ограничений на производство энтропии. Перечисленные законы (ограничения на процессы в среде) не эквивалентны друг другу. Использование второго закона термодинамики в той или иной формулировке отражается на виде определяющих уравнений в математической модели.

- По мнению автора диссертационной работы наиболее точно отражает реальное поведение материалов формулировка второго закона термодинамики в виде неравенства Клаузиуса — Дюгема (1.1). Она дает жесткие ограничения на выбор определяющих уравнений (следовательно, построенная на ее основе теория богата на следствия) и имеет простой физический смысл. Из неравенства Клаузиуса — Дюгема автоматически следует невозможность создания вечного двигателя второго рода, который все подводимое тепло превращает в механическую работу (т. е. имеет коэффициент полезного действия равный 100%).

Для решения конкретных задач необходимо раскрыть смысл выражений, описывающих термодинамические свойства. Требуется установить, как они связаны с параметрами состояния среды (температурой, деформацией, концентрацией компонентов и т. д.). При этом задание вида выражений должно быть объективным, удовлетворять принципам: а) детерминизма (состояние смеси определяется историей движения ее компонентов); б) локального действия (состояние среды в точке определяется только процессами в окрестности этой точки); в) независимости свойств от системы отсчета; г) равноприсутствия (величина, присутствующая в качестве независимой переменной в одном определяющем уравнении, присутствует во всех остальных уравнениях, если только ее появление не запрещено законами физики или условиями инвариантности).

Сформулированная в общем виде теория смеси может использоваться для моделирования большого класса материалов. Очень эффективно ее применение к описанию массообменных процессов в пористых средах. Подробный обзор соответствующих работ содержится в статьях [53, 54]. Предложена модель макроскопических уравнений смеси, которая на структурном уровне представляет собой гетерогенный материал, фазы которого способны набухать в растворителе [55–57].

В случае моделирования диффузионных процессов целесообразно использовать для построения определяющих уравнений более жесткую посылку (одну температуру для всех компонентов смеси в точке материала) и строить теорию на следствиях первого и второго законов термодинамики и требования их объективности. Впервые это осуществлено в работе Грина и Нахди.

## Теория Грина и Нахди

Построение модели смеси на базе двух посылок (законов термодинамики) и требования их инвариантности к выбору инерциальной системы отсчета осуществлено в 1965 г. [45]. Варианты использования теории и ее следствия рассматривались в серии работ [42, 43, 46, 48, 58]. Главное отличие данного подхода от предшествующих заключается в отказе от формулировки в качестве базовых посылок парциальных законов сохранения массы, импульса и энергии для каждого компонента смеси. Законы движения компонентов среды, неразрывности и теплопроводности получены в качестве следствий из закона сохранения энергии

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

второго закона термодинамики, сформулированного в виде неравенства Клаузиуса — Дюгема

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

и требования выполнения их при замене скоростей  $\mathbf{v}_i$  на скорости  $\mathbf{v}_i + \mathbf{v}$ , где  $\mathbf{v}$  — произвольный постоянный вектор. Здесь символами  $e$  и  $s$  обозначены массовые плотности внутренней энергии и энтропии смеси,  $\mathbf{h}$  — вектор теплового потока. Этот подход мы используем в дальнейшем,  $\theta$  — температура среды.

## Использование тензорных химических потенциалов в математических моделях массообменных процессов

Математическая модель поведения высокоэластичных материалов не должна существовать изолированно от других разделов науки об эластомерах. Имеется большое количество экспериментальных данных по особенностям протекания в полимерах диффузионных процессов, влияния нагрузок на совместимость их с растворителями. Предложены теории статистической физики, объясняющие с молекулярных позиций причины появления тех или иных свойств. Для описания массообменных процессов в физикохимии полимерных материалов используются понятия активности растворителей, энергии смешения, понятия химических потенциалов низкомолекулярных компонентов, которые являются скалярными термодинамическими характеристиками состояния среды.

Интересно отметить следующий факт. Скалярные химические потенциалы используются в моделях, в которых определяющие уравнения сформулированы в отсчетной конфигурации [59–61]. Запись системы уравнений в актуальной конфигурации приводит к необходимости применения тензорных химических потенциалов жидких компонентов смеси [49, 62–64]. Исключением из этого правила являются среды, в которых

потенциал свободной энергии является однородной функцией первого порядка от объемных молярных плотностей компонентов в актуальной конфигурации [65]. Другим примером является использование относительного скалярного химического потенциала, связь которого с тензорным химическим потенциалом рассматривается в работах [66, 67]. В ряде публикаций понятие "химический потенциал" применяется к деформируемому компоненту смеси (т. е. к полимеру [68, 69]). Все это следует принимать во внимание при построении математической модели.

### Теория смеси нелокальной среды

Не все процессы, имеющие место в реальных материалах, могут моделироваться в рамках теорий локальных сред. В отдельных приложениях имеет смысл отказаться от гипотезы эквивалентности законов термодинамики произвольно выбранного объема материала и законов термодинамики всего изделия. Соответствующая теория нелокальной смеси рассмотрена в работе [70]. Построена она на использовании первого закона термодинамики

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V \left( \sum_{i=0}^N e_i \rho_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV + \int_V r_B \sum_{i=0}^N \rho_i dV = \\ = \int_S \sum_{i=0}^N \mathbf{t}_i \cdot \mathbf{v}_i dS - \int_S \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} + \mathbf{h}_B) dS, \end{aligned}$$

второго закона термодинамики

$$\frac{d}{dt} \int_V \left( \sum_{i=0}^N s_i \rho_i \right) dV + \int_V \delta_B \sum_{i=0}^N \rho_i dV \geq - \int_S \mathbf{n} \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} + \mathbf{s}_B \right) dS,$$

требования выполнения равенств

$$\int_{V_B} r_B \sum_{i=0}^N \rho_i dV = 0, \quad \int_{V_B} \delta_B \sum_{i=0}^N \rho_i dV = 0$$

и условий на границе рассматриваемого тела  $S_B$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{h}_B = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_B = 0, \quad (1.2)$$

где  $V_B$ ,  $S_B$  — весь объем и ограничивающая его поверхность рассматриваемого тела (изделия из многокомпонентного материала, в котором идут массообменные процессы),  $r_B$ ,  $\mathbf{h}_B$  — массовая плотность изменения энергии и поток энергии в результате нелокального взаимодействия частей тела,  $\delta_B$ ,  $\mathbf{s}_B$  — массовая плотность изменения энтропии и поток энтропии в результате нелокального взаимодействия частей тела,  $\mathbf{t}_i$  — поверхностная плотность внешней силы, действующей на  $i$ -ю компоненту смеси.

Нетрудно установить, что с помощью условий (1.2) в теории гарантируется невозможность создания с помощью рассматриваемого тела вечного двигателя первого рода (который способен совершать механическую работу без подвода энергии или тепла), и вечного двигателя второго рода (который все подводимое к телу тепло превращает в механическую работу). Но это не относится к частям тела. В нем могут появляться и исчезать структуры, эволюция которых определяется как ростом, так

и понижением энтропии. При этом еще раз следует подчеркнуть, что все тело, рассматриваемое как единый объект, никаких необычных термодинамических свойств не проявляет.

Важной особенностью данной модели является то, что она разрешает использование массовых плотностей свободной энергии компонентов смеси  $f_i$ , аргументами которой выступают не только параметры состояния материала, но и их градиенты, в том числе и градиенты плотностей растворенных компонентов  $\nabla\rho_k$

$$f_i = f_i(\dots, \nabla\rho_k, \dots). \quad (1.3)$$

В локальных средах, рост энтропии которых определяется неравенством Клаузиуса — Дюгема, такое представление недопустимо. В нелокальных средах мы имеем дело с другой формулировкой второго закона термодинамики. В него входят дополнительные скалярная и векторная функции  $\delta_B$  и  $s_B$ . Требуется только осуществить их корректный выбор.

Возможность использования в нелокальных средах выражения свободной энергии в форме (1.3) означает следующее. Для построения определяющих уравнений нелокальных сред можно использовать теорию фазовых переходов Ландау — Гинзбурга, исследовать эволюцию метастабильных структур (динамику флуктуаций), появление которых в локальных средах запрещено. Примеры применения такого подхода в задачах моделирования спиноподобного распада в полимерных системах можно найти в работах [71–76].

### Новый способ получения уравнений неравновесной термодинамики смеси

Неклассическая формулировка исходных посылок термодинамики необратимых процессов и новый способ получения из них следствий изложен в работах [77–80]. В классической теории неравновесной термодинамики первый закон говорит о том, что изменение **внутренней** и кинетической энергий определяется скоростью совершения работы внешними силами и теплообменом с окружающей средой. Выполняться он должен в любой инерциальной системе отсчета. Новая термодинамическая теория строится на основе уравнения энергетического баланса, в котором утверждается, что изменение кинетической  $K$  и **тепловой**  $H$  энергий определяется скоростью совершения работы внешними силами  $R$ , теплообменом с окружающей средой  $Q$ , **работой внутренних сил, производством энергии и тепла внутри материала**  $W$

$$\frac{d}{dt} (K + H) = R + Q + W. \quad (1.4)$$

Понятие внутренней энергии среды в уравнении энергетического баланса не используется. Конкретизация класса рассматриваемых материалов осуществляется путем задания вида термодинамических выражений и особенностей реакции материала на возможное изменение параметров состояния.

Выпишем исходные посылки новой теории применительно к моделированию поведения смесей. В статье [79] уравнения сформулированы для локальной среды с учетом химических реакций, внешних массовых сил и объемных внешних источников энергии). Ниже рассмотрена формулировка термодинамических выражений в простом случае, когда отсутствуют в смеси химические реакции и нет производства энергии в точках материала в результате внешнего воздействия. В этом случае для произвольно выбранного объема  $V$  локальной среды конкретизация рассматриваемого класса

материалов осуществляется путем использования следующих выражений для термодинамических величин

$$\begin{aligned} K + H &= \int_V \left( \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) + \sum_{i=0}^N \rho_i \theta_i s_i \right) dV, \\ R + Q &= \int_S \left( \sum_{i=0}^N \mathbf{t}_i \cdot \mathbf{v}_i - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^N \theta_i \mathbf{s}_i \right) dS = 0, \\ W &= \int_V \left( \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{v}_i + \sum_{i=0}^N \rho_i \theta_i \delta_i + \sum_{i=0}^N \rho_i r_i \right) dV. \end{aligned}$$

Второй шаг конкретизации сводится к ограничению модели рамками смесей, в которых увеличение скоростей движения и температур компонентов на произвольно выбранные постоянные величины

$$\mathbf{v}_i^\diamond = \mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i, \quad \theta_i^\diamond = \theta_i + c_i$$

компенсируются в уравнении энергетического баланса (1.4) пропорциональным увеличением скорости совершения работы внутренними и внешними силами, пропорциональным увеличением скорости теплообмена с окружающей средой и скорости внутреннего производства тепла. Температурное расширение необходимо учесть в уравнениях с помощью замены объема  $V$  и ограничивающей его поверхности  $S$  на соответствующий объем  $V_\diamond$  и поверхность  $S_\diamond$ . Таким образом, речь идет о двух состояниях смеси, связь между которыми определяется формулами

$$\begin{aligned} \rho_i^\diamond dV_\diamond &= \rho_i dV, & \rho_i^\diamond \mathbf{v}_i^\diamond \cdot \mathbf{v}_i^\diamond dV_\diamond &= \rho_i (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) dV, \\ \rho_i^\diamond \theta_i^\diamond s_i^\diamond dV_\diamond &= \rho_i (\theta_i + c_i) s_i dV, & \mathbf{t}_i^\diamond \cdot \mathbf{v}_i^\diamond dS_\diamond &= \mathbf{t}_i \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) dS, \\ \theta_i^\diamond s_i^\diamond dS_\diamond &= (\theta_i + c_i) s_i dS, & \rho_i^\diamond \mathbf{f}_i^\diamond \cdot \mathbf{v}_i^\diamond dV_\diamond &= \rho_i \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) dV, \\ & & (\rho_i^\diamond \theta_i^\diamond \delta_i^\diamond + \rho_i^\diamond r_i^\diamond) dV_\diamond &= (\rho_i (\theta_i + c_i) \delta_i + \rho_i r_i) dV. \end{aligned}$$

Уравнение энергетического баланса (1.4), принимающее в данном случае вид

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_V \left( \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \rho_i (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) + \sum_{i=0}^N \rho_i (\theta_i + c_i) s_i \right) dV + \\ & - \int_S \left( \sum_{i=0}^N \mathbf{t}_i \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^N (\theta_i + c_i) \mathbf{s}_i \right) dS - \\ & - \int_V \left( \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{c}_i) + \sum_{i=0}^N \rho_i (\theta_i + c_i) \delta_i + \sum_{i=0}^N \rho_i r_i \right) dV = 0, \end{aligned}$$

должно удовлетворяться при любых значениях  $\mathbf{c}_i$  и  $c_i$ .

Кроме выражения (1.4) в теории требуется выполнение условия равенства нулю на любом циклическом процессе суммы работы внешних сил (по отношению к рассматриваемому объему) и количества переданного тепла в окружающую область среды

$$\oint_S \int \left( \sum_{i=0}^N \mathbf{t}_i \cdot \mathbf{v}_i - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^N \theta_i \mathbf{s}_i \right) dS dt = 0.$$

Это означает, что при совершении циклических процессов материал ведет себя или как элемент тепловой машины (преобразуя подводимое тепло в работу), или выступает в качестве охлаждающего элемента (который остывает в результате совершаемой работы).

Проведя соответствующие исследования уравнения энергетического баланса, можно получить в качестве следствий уравнения неразрывности, движения, теплопроводности компонентов смеси, информацию об их виде, вывод о возможности введения потенциалов внутренней и свободной энергий компонентов, информацию о виде выражения суммы внутренних источников энергии, требование равенства нулю суммарного действия внутренних сил и т. д. Данный метод анализа возможного вида определяющих уравнений пригоден для любых классов материалов (сложных нелинейных сред, моментных материалов, смесей нескольких химически реагирующих континуумов, деформируемых сред с электромагнитным взаимодействием, нелокальных материалов).

- *По мнению автора диссертационной работы лучше всего для моделирования поведения эластомерных материалов с учетом процессов массообмена подходит теория смеси деформируемого и жидких континуумов. Главной задачей работы является установление связи ее с другими разделами науки об эластомерах.*

### 1.2.2. Термодинамическое описание диссипативных свойств среды

При моделировании диссипативных свойств эластомеров важно принимать во внимание следующее.

**ЭФФЕКТ РАЗМЯГЧЕНИЯ.** Эффект размягчения Маллинза [81, 82]. Заключается он в уменьшении упругого сопротивления материала при повторном деформировании в области нагрузок, меньших максимальной нагрузки, достигнутой в предыдущем нагружении. Часто эффект размягчения связывают с ростом поврежденности материала и моделируют введением параметра повреждаемости [83, 84]. Однако, вопрос о его действительной природе остается открытым. Размягчение материала в сильной мере зависит от объемной доли наполнителя и в существенно меньшей степени от зашитости эластомера [85]. После длительного отдыха (несколько десятков дней) при комнатной температуре первоначальные свойства резин могут восстанавливаться [86]. Такое же восстановление происходит после термостатирования образцов в течение суток. Это говорит о залечивании появившихся дефектов, или о том, что эффект имеет иную тиксотропной природу (например, являться следствием десорбции напряженных цепей с поверхности наполнителя [87], фазового перехода эластомерной матрицы около частиц наполнителя [88], результатом скольжения полимерных цепей по поверхности частиц [89]). С математической точки зрения данный факт указывает на необходимость использования в модели дополнительного параметра материала, имеющего смысл параметра тиксотропности или поврежденности среды. В диссертации явление тиксотропного размягчения материала никак не учитывается. Его следует ввести в предлагаемую модель в дальнейшей работе.

**СВЯЗЬ ВЯЗКОУПРУГОГО И ВЯЗКОТЕКУЧЕГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ.** Для моделирования вязкоупругих свойств конечнодеформируемых материалов используются модели интегрального и дифференциального типа. В моделях интегрального типа история деформирования среды учитывается с помощью интегральных уравнений. Если попытаться дополнить их описанием массообменных процессов, придем к интегральным уравнениям диффузии растворенных компонентов. Вопрос

об экспериментальном определении необходимых термодинамических свойств для соответствующих определяющих уравнений будет представлять непростую задачу. Попытка учета повреждаемости и тиксотропности материала в интегральных моделях сделает их сложными для практического применения. Более привлекательным, по мнению автора, является путь построения дифференциальных феноменологических моделей. Они более просты и удобны для расчетов и для идентификации констант по имеющимся экспериментальным данным. В последнее десятилетие им уделялось в литературе большое внимание.

По математическим приемам описание вязкого течения расплавов или растворов полимеров и описание вязкоупругого поведения зашитых эластомеров очень близко друг к другу. Переход от вязкого течения к вязкоупругому поведению осуществляется в момент обращения в бесконечность вязкости среды. Поэтому, очень важным является построение эффективных вязкоупругих моделей материала, работающего в условиях конечных деформаций. Ниже мы остановимся только на обзоре способов описания с помощью дифференциальных моделей вязкоупругого поведения материала в условиях конечных деформаций.

- *Обобщение модели вязкоупругой среды на вязкотекучую среду можно осуществить путем задания движения используемой ранее отсчетной конфигурации, которая в вязкоупругом случае считается фиксированной, а в вязкотекучем случае рассматривается как промежуточная между текущей конфигурацией и отсчетной. Эта идеология будет использована в диссертационной работе.*

## Модели с внутренними переменными, имеющими физический смысл напряжений

Возможность построения дифференциальных моделей нелинейных диссипативных сред открывает использование внутренних переменных, предложенное Колеманом и Гуртиным [90]. Как правило им приписывается физический смысл напряжений или деформаций для некоторой абстрактной среды максвелловского типа. Наиболее простая из них получается путем представления действующих напряжений  $\mathbf{T}$  в виде суммы равновесной  $\mathbf{T}_e$  и неравновесной  $\mathbf{T}_d$  составляющих

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

Для вычисления равновесной составляющей используется обычное математическое выражение

$$\mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \rho \frac{\partial f}{\partial \lambda_i} \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i,$$

где  $\rho$  — плотность среды,  $f$  — массовая плотность свободной энергии,  $\lambda_i$  — кратности удлинений,  $\mathbf{b}_i$  — собственные векторы левого тензора растяжений. Для описания изменения во времени неравновесной составляющей  $\mathbf{T}_d$  может применяться одно из известных реологических уравнений (перечисленных, например, в монографиях [91, 92]). Наглядной иллюстрацией является работа [93], в которой предлагается использовать эволюционное уравнение

$$\frac{D\mathbf{T}_d}{Dt} = c_1 \mathbf{D} - (c_2 \sqrt{\mathbf{D} : \mathbf{D}} + c_3) \mathbf{T}_d,$$

$D.../Dt$  — оператор взятия объективной производной,  $\mathbf{D}$  — тензор скоростей деформирования материала,  $c_1, c_2, c_3$  — константы.



Вязкоупругие модели среды могут быть представлены системой уравнений с производными первого порядка (как это сделано, например, в работах [94, 95]), или с помощью одного уравнения, содержащего производные высоких порядков. Одной из форм общей записи реологического уравнения, объективной с точки зрения индифферентности определяющих соотношений от движений среды как абсолютно твердого тела, является тензорное равенство

$$\Phi\left(\mathbf{U}, \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t}, \dots, \frac{\partial^m \mathbf{U}}{\partial t^m}, \mathbf{T}_R, \frac{\partial \mathbf{T}_R}{\partial t}, \dots, \frac{\partial^m \mathbf{T}_R}{\partial t^m}\right) = 0,$$

и эквивалентные ему уравнения [96], где

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U}, \quad \mathbf{T}_R = \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{R},$$

$\mathbf{F}$  — деформационный градиент,  $\mathbf{U}$  — положительно определенный тензор,  $\mathbf{R}$  — ортогональный тензор. Следует отметить, что для общей формы записи реологического уравнения нельзя доказать справедливость второго закона термодинамики. Это становится возможным только при работе с более конкретными выражениями.

Начало серии публикаций моделей с внутренними переменными, имеющими физический смысл напряжений, положено работой Саймо [97]. В ней выражение объемной плотности свободной энергии материала сформулировано в виде функции

$$w = w_0(J) + w_1(\alpha, \mathbf{E}) - \mathbf{Q} : \mathbf{E} + w_2(\mathbf{Q})$$

от параметра повреждаемости  $\alpha$ , деформационной меры

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \left( J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{C} - \mathbf{I} \right),$$

где

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}, \quad J = \det \mathbf{F}$$

и дополнительной переменной  $\mathbf{Q}$ , имеющей смысл неравновесной составляющей второго тензора Пиола — Кирхгофа. Тензор истинных напряжений (тензор Коши) определяется равенством

$$\mathbf{T} = \frac{\partial w_0}{\partial J} \mathbf{I} + J^{-1\frac{2}{3}} \operatorname{dev} \left( \mathbf{F} \cdot \left( \frac{\partial w_1}{\partial \mathbf{E}} - \mathbf{Q} \right) \cdot \mathbf{F}^T \right).$$

Запись  $\operatorname{dev} \mathbf{A}$  использована для обозначения девиатора тензора  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{I}$  — единичный тензор. Изменение во времени диссипативных напряжений описывает эволюционное уравнение

$$\frac{\partial \mathbf{Q}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \mathbf{Q} = \frac{1 - \gamma}{\tau} \left( \frac{\partial w_1}{\partial \mathbf{E}} - \frac{1}{3} \left( \frac{\partial w_1}{\partial \mathbf{E}} : \mathbf{C} \right) \mathbf{C}^{-1} \right), \quad 0 \leq \gamma < 1,$$

в котором параметр  $\tau$  имеет смысл характерного времени релаксационного процесса. Примечательным является тот факт, что при построении определяющих уравнений не потребовалось использовать объективные производные тензоров.

Дальнейшее развитие теории осуществлено в работе [98]. Для плотности свободной энергии использована функция от параметра поврежденности и правого тензора Коши — Грина

$$w = w(\alpha, \mathbf{C}).$$

В тензоре напряжений присутствуют диссипативные слагаемые, определяемые тензорами  $\mathbf{Q}_k$

$$\mathbf{T} = J^{-1} \mathbf{F} \cdot \left( 2 \frac{\partial w}{\partial \mathbf{C}} + \sum_{k=1}^K \mathbf{Q}_k \right) \cdot \mathbf{F}^T.$$

Эволюция внутренних тензорных переменных  $\mathbf{Q}_k$  определена уравнениями

$$\frac{\partial \mathbf{Q}_k}{\partial t} + \frac{1}{\tau_k} \mathbf{Q}_k = \frac{\partial}{\partial t} \left( 2 \beta_k \frac{\partial w}{\partial \mathbf{C}} \right).$$

В работе [98] сформулирован конкретный вариант модели с независимым объемным и сдвиговым вязкоупругим сопротивлением внешнему нагружению, учитывающий слабую объемную сжимаемость резин.

Следующий шаг уточнения теории осуществлен в работе [99]. Объемная плотность свободной энергии сформулирована в виде функции

$$w = w_\infty + \sum_{k=1}^K \left( c_k \mathbf{\Gamma}_k : \mathbf{\Gamma}_k - 2 \frac{\partial w_k}{\partial \mathbf{C}} : \mathbf{\Gamma}_k + w_k \right),$$

где

$$w_\infty = w_\infty(\theta, \mathbf{C}), \quad w_k = w_k(\theta, \mathbf{C}), \quad c_k = c_k(\theta),$$

$\theta$  — температура материала,  $\mathbf{\Gamma}_k$  — тензорные переменные, связанные с переменными  $\mathbf{Q}_k$  формулами

$$\mathbf{Q}_k = - \frac{\partial w}{\partial \mathbf{\Gamma}_k}.$$

Тензор напряжений Коши определяется обычным образом

$$\mathbf{T} = 2 J^{-1} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial w}{\partial \mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^T.$$

Уравнение релаксации имеет вид равенства

$$\frac{\partial \mathbf{Q}_k}{\partial t} + \frac{1}{\tau_k} \mathbf{Q}_k = \frac{\partial}{\partial t} \left( 2 \frac{\partial w_k}{\partial \mathbf{C}} \right) - \frac{\partial c_k}{\partial t} \mathbf{\Gamma}_k.$$

Показано, что модель согласуется с законами термодинамики. Неравенство Клаузиуса — Дюгема выполняется в любом термомеханическом процессе. Определяющие уравнения позволяют строить эффективные алгоритмы вычисления [100]. Недостатком рассмотренных моделей, с точки зрения автора диссертационной работы, являются трудности установления физического смысла используемых переменных, неясность, как обобщить их для описания массообменных процессов (с учетом накопленного опыта в физикохимии полимерных материалов).

## Модели с внутренними переменными деформационного типа

Вязкоупругие модели с внутренними переменными деформационного типа используют мультипликативное разложение упругого деформационного градиента  $\mathbf{F}$  на вязкоупругий  $\mathbf{F}_\xi$  и вязкий  $\mathbf{F}_v$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_v. \quad (1.5)$$

При построении модели с несколькими параллельно соединенными максвелловскими элементами аналогичное выражение формулируется для каждого из них

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_\xi^k \cdot \mathbf{F}_v^k, \quad k = 1, \dots, K.$$

Идея мультипликативного разложения деформационного градиента впервые предложена для построения упругопластической модели материала в работе Ли [101] и применена для описания вязкоупругой среды в работе [102].

Требование справедливости неравенству Клаузиуса — Дюгема удовлетворяется в моделях с помощью соответствующего выбора релаксационного уравнения для внутренних переменных деформационного типа. Например, использование потенциала объемной плотности свободной энергии в виде

$$w = w_0(\mathbf{C}) + \sum_{k=1}^K w_k(\mathbf{C}_\xi^k), \quad \mathbf{C}_\xi^k = \mathbf{F}_\xi^{kT} \cdot \mathbf{F}_\xi^k,$$

не противоречит требованию термодинамики при формулировке уравнений релаксации с помощью равенств [103, 104]

$$-\frac{1}{2} \left( \mathbf{F} \cdot \frac{\partial(\mathbf{C}_v^k)^{-1}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^T \right) : (\mathbf{B}_\xi^k)^{-1} = 2\mathbb{A}_k : \left( \mathbf{F}_\xi^k \cdot \frac{\partial w_k}{\partial \mathbf{C}_\xi^k} \cdot (\mathbf{F}_\xi^k)^T \right),$$

$$\mathbf{B}_\xi^k = \mathbf{F}_\xi^k \cdot \mathbf{F}_\xi^{kT}, \quad \mathbf{C}_v^k = \mathbf{F}_v^{kT} \cdot \mathbf{F}_v^k,$$

где  $\mathbb{A}_k$  — положительно определенный тензор четвертого ранга. Тензор напряжений Коши вычисляется по формуле

$$\mathbf{T} = 2J^{-1} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial w}{\partial \mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^T + 2J^{-1} \sum_{k=1}^K \mathbf{F}_\xi^k \cdot \frac{\partial w_k}{\partial \mathbf{C}_\xi^k} \cdot \mathbf{F}_\xi^{kT}.$$

Близкие по смыслу уравнения могут быть сформулированы для резин и резиноподобных материалов с пластическим течением [105].

Аналогичная модель предложена Лионом и исследована ее работоспособность в различных режимах одноосного деформирования [106–109]. В ней объемная плотность свободной энергии задана выражением

$$w = \rho f_0(\mathbf{C}) + \sum_{k=1}^K \rho f_k(\mathbf{E}_\xi^k),$$

уравнения эволюции определены равенствами

$$\frac{\partial \mathbf{E}_v^k}{\partial t} + (\mathbf{F}_v^k)^{-T} \cdot \frac{\partial (\mathbf{F}_v^k)^T}{\partial t} \cdot \mathbf{E}_v^k + \mathbf{E}_v^k \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_v^k}{\partial t} \cdot (\mathbf{F}_v^k)^{-1} = \frac{\rho}{\eta_v} (\mathbf{I} + 2\mathbf{E}_\xi^k) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{E}_\xi^k},$$

где

$$\mathbf{E}_\xi^k = \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}_\xi^{kT} \cdot \mathbf{F}_\xi^k - \mathbf{I} \right), \quad \mathbf{E}_v^k = \frac{1}{2} \left( \mathbf{I} - (\mathbf{F}_v^k)^{-T} \cdot (\mathbf{F}_v^k)^{-1} \right).$$

Построение математических моделей с внутренними переменными деформационного типа не ограничивается только использованием мультипликативного разложения деформационного градиента (1.5). В работе [110] предлагается описание вязкоупругих и пластических свойств резин, основанное на использовании отсчетных метрических тензоров.

Термодинамически обоснованные реологические модели (имеющие простую символическую интерпретацию в виде схем Максвелла, Кельвина — Фойгта, Пойтинга —

Томпсона и т. д.) сформулированы в работе [111]. Термодинамическая состоятельность простых определяющих уравнений, обсуждается в статьях [112, 113]. Наибольший интерес для дальнейшего изложения в данной диссертационной работе представляют идеи, сформулированные в статье [114]. В ней предлагается для максвелловского элемента вязкоупругой среды истинные напряжения  $\mathbf{T}_\xi$  определять обычным образом с помощью массовой плотности  $f$  свободной энергии материала

$$\mathbf{T}_\xi = 2\rho \mathbf{F}_\xi \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{C}_\xi} \cdot \mathbf{F}_\xi^T, \quad \mathbf{C}_\xi = \mathbf{F}_\xi^T \cdot \mathbf{F}_\xi$$

и постулировать уравнение релаксации в виде тензорной связи

$$\mathbf{T}_\xi = \mathbf{H}(\Phi), \quad (1.6)$$

в которой мера скорости деформирования вязкой составляющей максвелловского элемента  $\Phi$  вычисляется по формуле

$$\Phi = \mathbf{D} - \mathbf{D}_\xi, \quad (1.7)$$

где

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

В диссертационной работе использован близкий подход. Отличие состоит в следующем: а) вместо тензорной меры  $\mathbf{C}_\xi$  в качестве аргументов плотности свободной энергии рассматриваются кратности упругих удлинений в упругой части максвелловского элемента (собственные значения тензора  $\sqrt{\mathbf{C}_\xi}$ ); б) вместо тензорной зависимости (1.7) в качестве отправной посылки рассматриваются формулы, определяющие скорость изменения во времени кратностей удлинений упругой части максвелловского элемента. На основе принятых посылок делается заключение о возможном термодинамически обоснованном виде меры  $\Phi$ . Связь (1.6) предложенной меры  $\Phi$  с тензором напряжений  $\mathbf{T}_\xi$  в максвелловском элементе формулируется обычным для вязких жидкостей образом. Тензор  $\mathbf{D}_\xi$  может быть вычислен с помощью формулы (1.7).

Хорошо известен следующий факт. Чем более жесткие посылки используются для построения теории (чем уже класс рассматриваемых сред), тем больше для них можно получить следствий. Поэтому, более привлекательным может оказаться использование в явном виде кратностей удлинений в определяющих уравнениях, где это допустимо, вместо тензорных деформационных мер. Одновременно с ясным физическим смыслом выражений более понятным станет выбор тензорных мер скоростей изменения внутренних переменных среды.

- По мнению автора диссертационной работы лучше всего использовать для моделирования поведения диссипативных свойств эластомерных материалов мультипликативное разложение деформационного градиента на вязкоупругий и вязкий и формулировать выражение свободной энергии материала в виде функции от кратностей удлинений среды и кратностей удлинений внутренних переменных деформационного типа. Определяющие уравнения модели будут иметь понятный физический смысл, диффузия растворенных компонентов среды опишется естественным образом. В диссертационной работе предлагается такая модель.

### 1.2.3. Использование осредняющих сглаживающих операторов для установления связи между структурными уровнями материала

Введение структурных уровней среды необходимо при анализе состояния эластомерного материала в связи с бессмысленностью постановки задачи получения информации об изделии в "полном" объеме. Если нас интересуют перемещения границы тела, задачу разумно формулировать на масштабном уровне всего изделия. Если требуется понять возможные механизмы формирования диссипативных свойств при введении наполнителя в эластомере, все внимание следует сосредоточить на явлениях около частиц наполнителя. Молекулярное моделирование эластомеров необходимо для выяснения особенностей взаимодействия матрицы с растворителями, влияние зашитости эластомерных сеток на их упругие свойства и т. д. Введение понятия масштабного уровня всегда связано со "сжатием" информации, сглаживанием многочисленных пульсаций.

В наполненных эластомерах обычно выделяют физический (или молекулярный) уровень, структурный (сопоставимый с характерным размером частиц наполнителя) и макроскопический (сопоставимый с размером изделия из композитного материала). Решение ряда конкретных проблем требует необходимости одновременного исследования процессов на двух и более уровнях. Примером такой задачи является анализ возможного влияния слоев вокруг включений на механические свойства наполненного эластомера [115–119]. В диссертационной работе будет рассматриваться связь между структурным и макроскопическими уровнями. В центре внимания будут стоять следующие вопросы. Как происходит сжатие информации при переходе от структурного к макроскопическому уровню? Какие параметры имеет смысл использовать для построения математической модели поведения среды на макроскопическом уровне? Какой вид должны иметь определяющие уравнения среды на макроскопическом уровне?

Чаще всего в литературе ограничиваются анализом только упругих свойств наполненных эластомеров в области конечных деформаций. Наиболее простым является расчет свойств материала, в котором центры включений расположены в узлах правильной решетки. Но и такая "относительно простая" задача представляет собой сложную вычислительную проблему, поскольку она является трехмерной. Поэтому необходимые исследования проводятся в большинстве случаев на двумерных математических задачах, например, с помощью метода самосогласования [120], анализа свойств на представительной структурной ячейке [121–127], применением метода физической дискретизации [128–130], конечноэлементной дискретизации [131], использованием плоских задач [132] и т. д. После вычисления полей структурных параметров около включений в выбранной модели композита, встает задача корректного определения эффективных свойств материала. Необходимо принять решение относительно того, что следует понимать под макроскопическими свойствами.

Один из возможных путей перехода от состояния среды на структурном уровне к свойствам макроскопического уровня заключается в применении гипотезы макроскопической определмости [133]. Полагается, что мы имеем дело на макроскопическом уровне с изделием из однородного материала. Каждой точке этого изделия ставится в соответствие композитный образец большого размера, находящийся в макроскопически однородном состоянии. Его используют для нахождения макроскопических

свойств в точке изделия. Переход от свойств образца на структурном уровне к свойствам макроскопического уровня осуществляется с помощью процедуры пространственного осреднения по представительному объему материала [134, 135]. Преобразование определяющих уравнений структурного уровня в определяющие уравнения макроскопического уровня выполняется с помощью гипотезы коммутативности оператора набла и оператора осреднения [135, стр. 12]

$$\nabla \cdot \left( \frac{1}{\Delta V(\mathbf{x})} \int_{\Delta V(\mathbf{x})} \dots dV \right) = \frac{1}{\Delta V(\mathbf{x})} \int_{\Delta V(\mathbf{x})} \overset{\circ}{\nabla} \cdot (\dots) dV, \quad (1.8)$$

где  $\Delta V(\mathbf{x})$  — представительный объем материала с центром в точке пространства с радиус-вектором  $\mathbf{x}$ ,  $\overset{\circ}{\nabla}$  — набла оператор структурного уровня. В случае сложных процессов на границах раздела фаз в композитном материале гипотеза (1.8) должна быть уточнена.

К трудностям использования подхода, построенного на гипотезе связи между уровнями композита в макроскопически однородном состоянии, относятся следующие. Взятая отдельно операция осреднения параметров состояния среды (без подробного анализа результатов осреднения определяющих уравнений в макроскопически неоднородном состоянии материала) не позволяет установить, корректно ли вводятся понятия более высокого уровня? Не нарушаются ли законы термодинамики при том или ином способе введения макроскопических понятий? Нужно ли включать в понятие макроскопического тензора напряжений осредненные силы поверхностного натяжения и осредненные силы трения матрицы по поверхности наполнителя? Как правильно учесть скачки импульса и кинетической энергии растворителя при движении его через границу раздела фаз? Имеет ли второй закон термодинамики на макроскопическом уровне форму неравенства Клаузиуса — Дюгема?

Остановимся в качестве примера на работе [136]. В ней макроскопический тензор напряжений Пиола — Кирхгофа и макроскопический деформационный градиент вычисляются путем осреднения по представительному объему в отсчетной конфигурации. Рассматривается образец с периодической структурой. Попробуем применить этот подход для эластомерного материала. Пусть в процессе изменения условия его нагружения в материале возникнут микроразрывы. Растворенный в эластомере газ выделится в них. При этом давление выделенного газа может быть очень большим, способным вызвать дальнейший рост макроразрыва (явление газовой декомпрессии). Сразу возникает вопрос. Нужно ли учитывать давление газа в порах и микроразрывах при вычислении макроскопических напряжений? Если его следует учитывать, то как это осуществить? В отсчетной конфигурации разрывы сплошности эластомера имеют нулевой объем. Может быть, правильнее работать с актуальной конфигурацией и вести осреднения по объему, занимаемому материалом не в начальный, а в текущий момент времени? Но тогда становится непонятным, почему осредняется тензор напряжений Пиола — Кирхгофа, а не тензор напряжений Коши?

Ответы на поставленные вопросы не должны получаться путем формулировок соответствующих гипотез. Гипотезы — это высказывания, истинность которых пока не доказана и справедливость которых в дальнейшем может не подтвердиться. Поэтому, при описании макроскопического поведения сложных сред, предпочтение отдается переходу от структурного к макроскопическому уровню с помощью математических выкладок, которые позволяют вносить необходимую ясность в возникающие вопросы.

Использование операторного метода перехода от определяющих уравнений структурного уровня к макроскопическим определяющим уравнениям открывает возможность анализа свойств как самого оператора преобразования, так и свойств получаемого в результате его применения образа процесса. При таком подходе речь идет не о том, чтобы правильно сформулировать гипотезу (угадать способ вычисления макросвойств и вид макроскопических уравнений), а об аккуратном использовании математического оператора и об анализе свойств получаемых образов.

Идея применения операторов осреднения к определяющим уравнениям среды неоднократно высказывалась в литературе. Один из возможных способов ее осуществления для гетерогенных смесей излагается в монографии [3]. Переход к макроскопическим свойствам и анализ макроскопических уравнений многофазного течения в деформируемых пористых средах, полученных с помощью осреднения структурных уравнений, рассматривается в работах [55, 67, 137].

- Обычно выдвигаются следующие требования к представительному объему, по которому осуществляется осреднение свойств среды. 1. Характерный размер представительного объема должен быть существенно больше характерного размера неоднородностей материала и существенно меньше характерного размера изделия. 2. Форма и размеры представительного объема не должны зависеть от положения его в пространстве и момента времени. 3. Небольшое изменение характерного размера представительного объема материала практически не должно отражаться на численных значениях осредненных величин.
- *С точки зрения автора диссертационной работы требование существенно большего значения характерного размера представительного объема по сравнению с характерным размером неоднородностей материала является лишним. В пятой главе диссертационной работы показано, что в рассматриваемом примере для получения макроскопических свойств среды с точностью до долей процента достаточно взять пятикратное превышения радиуса области осреднения по отношению к радиусу включений.*

Еще раз следует вспомнить, что главная цель введения макроскопического уровня моделирования свойств среды связана со "сжатием" информации до ограниченного числа переменных с плавно меняющимися "эффективными" свойствами. Используемые для этого интегральные операторы могут содержать ядра, учитывающие удаленность точки представительного объема от точки пространства, для которой вычисляются макроскопические свойства среды. В настоящее время в математике предложены различные теории интегральных операторов и исследованы возможные области их практического применения. Показано, что вейвлет-анализ [138] является эффективным средством фильтрации изображений с целью выделения структур заданного масштабного уровня. Хорошие результаты для построения бессеточных алгоритмов решения краевых задач (в том числе и полей напряжений в условиях конечных деформаций изделия) обеспечивает метод резольвентно-точечного воспроизведения (reproducing kernel particle method) [139–142]). В данной диссертационной работе предлагается использовать интегральный оператор осреднения с плавно меняющимся дифференцируемым ядром. С его помощью можно получать гладкие макроскопические образы полей структурных параметров состояния материала имеющих очень неоднородные распределения по пространству, сингулярности, резко изменяющиеся границы включений.

- *Предлагаемый в работе метод позволяет осуществить переход от математической модели структурного уровня композитного материала (каждая фаза которого является смесью деформируемого и жидких континуумов) к модели макроско-*

пического уровня и провести анализ корректности введения понятий макроскопических величин.

- В полученных макроскопических уравнениях учтены вклады в макроскопические свойства среды процессов на границах раздела фаз структурного уровня материала.

#### **1.2.4. Формулировка определяющих уравнений с учетом требования инвариантности законов к выбору инерциальной системы отсчета**

- Впервые целесообразность получения следствий из требования независимости законов термодинамики от выбора инерциальной системы отсчета в смеси континуумов показана в работе [45]. В диссертации используются аналогичные приемы исследования уравнений при формулировке возможного вида записи условий на границах раздела фаз композиционного материала и при осуществлении перехода от структурного к макроскопическому уровню.

#### **1.2.5. Моделирование процессов с учетом ведущей роли термофлуктуаций в формировании диссипативных свойств и необратимых структурных изменений в материале**

В физике понятие "термофлуктуация" широко применяется для объяснения многих явлений. Иначе обстоит дело в механике сплошной среды, в которой термин "термофлуктуация" почти не употребляется. Понятие флуктуаций подразумевает случайные отклонения во времени и в пространстве характеристик среды от некоторых средних значений. Но при моделировании сплошной среды не используются самопроизвольно возникающие и исчезающие структуры, пульсирующие случайным образом параметры состояния. Представление о них нельзя объединить с теорией локальных сред, в которой закон изменения энтропии сформулирован в виде неравенства Клаузиуса — Дюгема. Тем не менее, по мнению автора диссертационной работы, понятие "термофлуктуация" необходимо использовать для обоснования математических зависимостей в механике сплошной среды, особенно, когда речь идет о критических явлениях в материале (появления зародышей новой фазы, микроповреждения материала и т. д.). Остановимся на процессах, где термофлуктуационные явления определяют изменение структуры материала. В первую очередь рассмотрим существующие теории формирования вязкоупругих свойств.

#### **Роль термофлуктуаций в формировании вязкоупругих свойств эластомеров**

Согласно теории перестраивающихся сеток [143–148] эластомерные материалы представляют длинные цепи, связанные между собой временными узлами (химическими и физическими сшивками, запутанностями). Те из них, концы которых соединены узлами с соседями, являются активными. Обрыв одного из концов (в результате разрушения сшивки, распутывания переплетений) делает цепь пассивной, болтающейся свободно. Пассивные цепи могут снова захватываться новыми физическими сшивками или новыми запутанностями. Они превращаются в активные. Обрывы



и переходы в новое состояние цепей вызываются термофлуктуациями и происходят случайным образом. Наблюдаемый в экспериментах рост вязкоупругой составляющей напряжений при увеличении содержания наполнителя в материале [149] объясняется в теории перестраивающихся сеток тем, что частицы наполнителя играют роль многофункциональных сшивок. Однако, данная точка зрения не позволяет объяснить отсутствие вязкоупругих эффектов в невулканизированной смеси эластомера с наполнителем [150].

В отличие от теории перестраивающихся сеток, в теории неафинного перемещения узлов полагается, что релаксационные процессы в среде определяются скольжением связей между полимерными цепями [151, 152]. Возможны и другие объяснения причин появления диссипативных процессов. Анализ характерных времен релаксации в аморфных полимерах позволяет высказать предположение, что медленные физические процессы релаксации связаны с перестройками упорядоченных долгоживущих микрообластей флуктуационной природы [153, 154]. Внутреннее трение матрицы по поверхностям частиц наполнителя тоже способно вносить свой вклад в формирование диссипативных потерь [155–157]).

В работах [158, 159] показано, что наполненные эластомеры следует рассматривать как материалы, состоящие из областей с высокой, низкой и средней (основной) концентрацией сшивок. Области с высокой концентрацией представляют собой частицы наполнителя (многофункциональные сшивки) и прилегающие к ним полимерные цепи. Области с низкой концентрацией появляются при смешивании компонентов материала в процессе изготовления. В них формируются вязкоупругие свойства резин, причиной которых являются термофлуктуационные перестройки морфологии сетки. Релаксационный процесс в наполненном эластомере связан с перегруппировкой полимерных цепей в матрице при значительном влиянии на ход этой перестройки присутствующего наполнителя [160].

Для описания механизма формирования диссипативных потерь в случае быстрого нагружения материала (например, при деформировании образца по гармоническому закону в области малых деформаций) может использоваться модель движения полимерной цепи в трубке [161]. С помощью представления о трубке учитывается влияние соседей, которые ограничивают набор возможных термофлуктуационных движений звеньев цепи. В наполненных эластомерах трубка рассматривается как состоящая из заторможенных частей и областей с высокой молекулярной подвижностью. Термофлуктуации влияют на радиус трубки, изменяют число участков с высокой молекулярной подвижностью [162].

- *Учет термофлуктуационной природы перестроек структуры материала в вязкотекучем и вязкоупругом состояниях не вызывает труда. Он сводится к соответствующему учету температурной зависимости диссипативных свойств в уравнениях течения и релаксации. Иная ситуация возникает при моделировании условий появления критических явлений.*

### **Связь термофлуктуаций с появлением микрповреждений в материале**

Для объяснения масштабного явления прочности при наполнении эластомеров твердыми частицами, характерный размер которых измеряется нанометрами, используются физические теории. Сводятся они к предположению о том, что на таких размерах не имеет смысла применять представления механики сплошной среды и рассматривать частицы наполнителя как концентраторы напряжений. Более правильным является взгляд на них как на многофункциональные сшивки. При нагружении эластомера

они вызывают изменения в структуре эластомерной сетки (выравнивают нагрузки на полимерные цепи) и проявляются соответствующим образом на вязкоупругих и прочностных свойствах материала. Но такой взгляд на роль наполнителя в системе не способен объяснить масштабные и временные закономерности появления повреждений в эластомерном композите, размеры включений которых на несколько порядков больше.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал показывает, что рост поврежденности наполненных эластомеров и разрывные напряжения образцов находятся в зависимости от размеров частиц наполнителя в диапазоне изменения от долей микрометров до нескольких тысяч микрометров [163, 164]. Наблюдается масштабный эффект прочности как на множестве частиц наполнителя, так и около отдельных включений [165]. Поэтому нельзя связывать этот эффект с особенностями прорастания макротрещины в исследуемом образце. Существует сильная зависимость скорости роста поврежденности наполненных эластомеров от скорости их нагружения [166, 167]. Ее невозможно предсказать с помощью деформационных критериев прочности или с помощью критериев прочности по напряжениям, которые достигаются в связующем на структурном уровне около отдельных включений. Момент появления повреждения около включения и момент разрыва всего образца определяется в любом эксперименте как случайная величина, разброс которой не зависит от экспериментального оборудования [165, 168, 169, 170]. Эти факты указывают на необходимость рассматривать в качестве причины появления повреждения случайные пространственно-временные явления. Такими явлениями как раз и являются критические термофлуктуации (значительные всплески кинетической энергии движения звеньев полимерных цепей, способные привести к возникновению микродефекта).

В работах Журкова в шестидесятые годы [171] сформулирована принципиально новая точка зрения на прочность материалов. Их разрушение связывалось с появлением повреждений в результате термофлуктуаций на молекулярном уровне. В конечном счете это приводит к прорастанию макроразрыва и разрушению образца или конструкции. Факторы времени и температуры играют в этом процессе ключевую роль. Без их учета описание разрушения будет неточным. В испытаниях на длительную прочность при постоянной нагрузке и при растяжении с постоянной скоростью движения захватов мы обязательно будем обнаруживать различия в значениях разрывных усилий. Но природа прочности всегда одна. Просто необходимо учитывать фактор времени.

Изложение термофлуктуационного подхода к анализу прочности (в том числе и в приложениях к полимерам) можно найти в монографиях [172, 173]. Термин "термофлуктуационный" в литературе не единственный. В приложениях к разрушению ему эквивалентен термин "кинетический". Главное внимание в термофлуктуационном (или кинетическом) описании прочности уделяется учету временной и температурной зависимости разрушающих напряжений. Но критические термофлуктуации могут быть и причиной зависимости прочностных характеристик материала от размеров включений и размеров образцов. Впервые такая гипотеза высказана в работе [174].

Покажем, как с точки зрения термофлуктуационного подхода могут объясняться ключевые особенности разрушения эластомеров. В монографии [175] рассматривается рост разрыва в ненаполненных эластомерных образцах. Осуществляется он в два этапа. На начальной медленной стадии процесса в вершине разрыва образуется волокнистая структура. Волокна в вершине разрыва называются тяжами. При росте разрыва происходит формирование и разделение на части отдельных тяжей. В

некоторый момент времени достигается критическая ситуация и начинается второй этап разрушения. Его особенностью является быстрое разделение образца на две части без формирования тяжей в вершине разрыва. Соответственно этим этапам на поверхности разрыва хорошо видны шероховатая область первого этапа разрушения и зеркальная область второго. Понижение температуры испытания образца эквивалентно увеличению скорости деформирования.

В монографии [175] дано следующее объяснение особенности разрушения ненаполненного эластомера. Дополнительная ориентация материала в месте роста разрыва сопровождается его упрочнением. Под влиянием теплового движения в эластомере последовательно рвутся связи, обуславливающие сопротивление разрыву. Этот процесс происходит до тех пор, пока материал не будет ослаблен настолько, что произойдет новый макроскопический акт разрушения. Движение разрыва на медленной стадии процесса сопровождается формированием и разделением на части тяжей. Следы тяжей начинают появляться в сечении образца впереди растущего разрыва. Материал в тяжах находится в ориентированном состоянии и способен выдерживать более высокие нагрузки. Если напряжение нарастает столь быстро, что тяжи не успевают образовываться, то начинается второй этап разрушения — быстрое прорастание разрыва.

Многие теории прочности построены на предположении, что все материалы неоднородны, содержат дефекты, примеси, ослабленные и более прочные области. Их наличием объясняются ключевые моменты разрушения. По мнению автора диссертационной работы применительно к эластомерам данная точка зрения не способна в полной мере объяснить явление. Если считать, что перед фронтом растущего разрыва на медленной стадии процесса разрушаются слабые области материала, а более прочные начинают формировать тяжи, то придется признать, что характерный размер неоднородностей эластомера измеряется десятками и сотнями микрометров. Это очень большие характерные размеры по сравнению с размерами полимерных клубков, измеряемых десятками нанометров. Если такие неоднородности уже существуют в материале, то почему они не сопротивляются разрушению на быстрой стадии разрушения? Почему не видно их следов на зеркальном участке поверхности разрыва (второй стадии развития разрушения)? Материал в тяжах течет. После разрыва тяжей их половинки формируют неровности на поверхности разрушения. Образование неровностей связано с накоплением остаточных деформаций при развитии тяжей. Возникает вопрос. Что это за более прочные образования в структуре эластомера, которые формируют тяжи и способны к упруговязкому течению?

Для объяснения наблюдаемого характера разрушения на медленной стадии процесса разумным кажется другое предположение, высказанное автором диссертационной работы. Перед фронтом растущего разрыва в результате появления критических термофлуктуаций происходит разрушение частей эластомера. Количество и размеры возникающих микроповреждений находятся в прямой зависимости от величины и количества возникающих критических термофлуктуаций, которые в свою очередь зависят от времени нахождения перегруженной части материала под действием высоких напряжений, размеров перегруженной области и от температуры. Появление критических термофлуктуаций более вероятно около границы разрыва, где действуют более высокие напряжения, но материал еще не успел упрочниться за счет ориентации, и менее вероятны (но возможны) на удалении от нее. Критические термофлуктуации не способны разрушить весь материал. Поэтому, неразрушенная часть эластомера перед фронтом разрыва успевает ориентироваться и формирует тяжи.

Похожие процессы происходят при отрыве пленки из высокоэластического материала от твердой поверхности. При малой скорости отслаивания образуются тяжи, которые потом разрываются. На твердой поверхности и пленке остаются следы от этих тяжей. При больших скоростях отслаивания пленка целиком отрывается от поверхности [173, стр. 224]. Объяснение данного явления может заключаться в следующем. При медленной скорости отслаивания на границе фронта отрыва эластомер успевает перейти в ориентированное состояние. Поэтому термофлуктуации разрушают материал перед фронтом. В этой области формируются тяжи. Ситуация напоминает первый этап разрушения образца содержащего разрыв. При больших скоростях отслаивания повторяется поведение эластомера на втором этапе. Эластомер не успевает перейти в ориентированное состояние. Происходит быстрое разрушение без образования тяжей.

Важными для понимания природы прочности являются следующие эксперименты. Александров и Лазуркин растворили в вулканизате парафин [87]. При температуре материала, превышающей на два градуса температуру плавления парафина, вулканизат вел себя при растяжении как однородный эластомер. Понижение температуры на два градуса ниже температуры плавления парафина приводило к появлению в эластомере твердых кристалликов. Материал начинал вести себя как наполненный эластомер. Его разрывные напряжения повышались на порядок. При последующих увеличениях и понижениях температуры изменения свойств материала полностью повторялись.

Можно дать следующее объяснение наблюдаемым изменениям прочностных свойств. При деформировании образца сопротивление внешней нагрузке оказывают зазоры между близко расположенными включениями, центры которых расположены вдоль оси растяжения. Связующее в них переходит в ориентированное состояние. Эластомер в зазорах течет, упрочняется, не дает разрушиться материалу. Поведение его полностью повторяет поведение тяжей около границы растущего разрыва однородного образца на медленной стадии процесса. Если же включения в системе будут иметь большие размеры или мы имеем дело с ненаполненным вулканизатом, то критические термофлуктуации успеют вызвать появление и рост микродефектов до того момента, когда эластомер перейдет в ориентированное состояние. Поэтому около больших включений разрушение начнется при значительно меньших нагрузках. В ненаполненном эластомере будут формироваться очаги макроразрыва при напряжениях, величина которых недостаточна для перехода в ориентированное состояние. Упрочнение эластомеров мелкодисперсным наполнителем не зависит от технологии их изготовления. Важно только присутствие в эластомере большого числа включений малого размера с прочной связью между наполнителем и связующим.

Наполнители эластомеров делят на два типа: активные, имеющие хорошую адгезионную прочность скрепления с эластомером, и инертные, с низкой адгезионной прочностью. Растяжение эластомеров с инертным наполнителем сопровождается появлением вакуолей около частиц твердой фазы (пустот в результате отслоения матрицы от включений) при относительно невысоких напряжениях. Образец разрывается на части значительно раньше, чем при использовании активного наполнителя. Однако, прочность их на разрыв может быть значительно увеличена за счет приложения к системе внешнего гидростатического давления (ссылки на соответствующие работы можно найти в монографии [176]). Одно из объяснений эксперимента заключается в следующем. Термофлуктуации являются случайными событиями в пространстве и времени. Фактор времени очень важен. Внешнее давление препятствует появлению и раскрытию вакуолей. Поэтому, рост напряжений в зазорах между включениями (при движении захватов с заданной скоростью) происходит быстрее, чем в аналогичном образце, деформируемом без приложения внешнего давления. В этом случае

термофлуктуации не успевают нанести заметную поврежденность в образце до перехода перегруженных областей связующего в ориентированное состояние. То же самое происходит и в эластомере с активным наполнителем.

Косвенным подтверждением рассматриваемой гипотезы разрушения резин служит закономерность: наибольшим эффектом упрочнения обладают эластомеры, введение наполнителя в которые приводит к появлению значительного гистерезиса при нагружении и разгрузке. Говорит это о больших изменениях в структуре материала при деформировании. Возможно, что в основе такой закономерности лежит нарастание остаточных деформаций при течении ориентированного связующего в зазорах между включениями. Введение мелкодисперсного усиливающего наполнителя в эластомер не только повышает на порядок его разрывное напряжение, но и приводит к заметному росту разрывного удлинения.

Диссипативные процессы в эластомере и процессы разрушения неотделимы друг от друга. Между работой разрушения материала и гистерезисными потерями на первом цикле нагружения до деформаций, близким к разрывным, существует степенная зависимость. Она не меняет своего вида при изменении температуры и содержания растворителя [177]. В монографии [173] приводятся результаты широкого комплекса исследований неполярных шитых и нешитых эластомеров, подтверждающих единую природу вязкого течения, релаксационных процессов и разрушения. Проявляется она в совпадении значений энергии активации соответствующих процессов. Говорит это о том, что разделению образца на части предшествует процесс появления и роста одного или нескольких разрывов, сопровождаемый течением материала около фронта каждого из них.

Если шитый эластомер растянуть до высокой степени удлинения и поддерживать его, то можно наблюдать период релаксации напряжений и внезапный разрыв образца. При этом разрывные напряжения зависят от удлинения. Построив график зависимости разрывных напряжений, деленных на абсолютную температуру материала  $\sigma_f/\theta$ , от разрывных удлинений  $\lambda_f$  получим кривую, известную в литературе как "оггибающая разрывов" или "предельная кривая разрушения". Экспериментально установлено следующее. Оггибающая разрывов не зависит от температуры испытания, типа испытания (исследование релаксации напряжений или растяжение материала с произвольной постоянной скоростью) [178, стр. 280–285].

Выскажем следующее предположение, объясняющее существование оггибающей разрывов. Данная кривая определяет на графике состояния смены характера разрушения образцов с медленной стадии роста появившегося макроразрыва на быструю стадию его движения. Если рост тяжей и их гибель перестает компенсироваться формированием новых тяжей перед фронтом разрыва, начинается быстрое разрушение. В основе процесса может лежать следующее. Тепловое движение полимерных цепей и действующие нагрузки определяют характерное время ее перехода в ориентированное состояние, необходимое для распутывания и выстраивания цепей в нужном направлении, и характерное время появления микродефектов перед фронтом разрыва. На определенном этапе развития разрыва соотношение времен становится таким, что тяжи не будут успевать формироваться. Момент этот при рассматриваемой нагрузке зависит только от соотношения морфологии эластомерной сетки перед фронтом разрыва и морфологии в уже сформированных тяжах. Неважно, как мы пришли к соответствующему состоянию. Важно только соотношение морфологий в сравниваемых участках материала и действующая нагрузка. Сочетанием этих двух факторов и определяется оггибающая разрывов.

- Автору диссертационной работы не встретилась в литературе гипотеза, которую можно было бы использовать для объяснения всего комплекса наблюдаемых особенностей разрушения эластомеров. Большинство работ ограничивается анализом отдельно взятых явлений (например, только эффектом размягчения Маллинза или только усилением вулканизата мелкодисперсными частицами сажи) и чаще всего рассматривает процессы на масштабах, соизмеримых с размерами полимерных клубков.
- Термофлуктуационная трактовка механизма разрушения эластомеров, по-видимому, является наиболее универсальной. В шестой главе диссертационной работы обсуждается вопрос использования представлений о критических термофлуктуациях для вычисления вероятностных характеристик момента появления микродефектов в материале с размерами включений от долей микрометров до нескольких тысяч микрометров. Предлагаются необходимые для анализа математические формулы.

### 1.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор опубликованных работ по моделированию термодинамических свойств конечнодеформируемых структурно-неоднородных материалов, содержащих растворенные жидкие и газовые компоненты и способных переходить из вязкотекучего в вязкоупругое состояние и обратно, говорит о существовании многих математических моделей. Предложены разные подходы к построению определяющих уравнений сложных нелинейных сред, имеются разные научные школы. Связь между математическими моделями, предложенными в рамках разных научных школ изучена недостаточно.

Математическое моделирование всей истории изделия от технологических режимов при изготовлении до разрушения во время эксплуатации возможно только при наличии уравнений, плавно переходящих от описания одних этапов эволюции изделия к другим, от процессов на одном структурном уровне к другому. В данной работе анализируется возможность осуществления плавных переходов между математическими моделями.

## ГЛАВА 2.

# ТЕРМОДИНАМИКА ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ДЕФОРМИРУЕМОГО И ЖИДКИХ КОНТИНУУМОВ

На стадии изготовления материалы типа резин проходят через пласто-эластическое состояние. Оно характеризуется релаксационными процессами, высокими упругими и пластическими деформациями. От особенностей этого состояния во многом зависят скорость обработки материала, способность его сохранять приданную форму, гладкость поверхности, склонность к подвулканизации. Большую роль в поведении указанных сред играют пластификаторы (растворенные жидкие компоненты, объемная доля которых может достигать шестидесяти и более процентов). Математическое моделирование пласто-эластического поведения полимеров и проходящих в них массообменных процессов представляет интерес для решения технологических задач. Однако, математический аппарат анализа одновременно идущих процессов разработан недостаточно (особенно для явлений фазового расслоения компонентов в вязкоупругой среде).

В данной главе рассматривается предложенная автором диссертационной работы формулировка определяющих уравнений, которые учитывают специфику поведения линейных полимеров, подвулканизированных каучуков и зашитых эластомеров, содержащих большое количество пластификатора. По своей природе указанные среды представляют собой растворы высокомолекулярных жидкостей, полимерные цепи в которых образуют сетку. Особенности поведения такой среды заключаются в следующем: 1) упругие деформации достигают больших величин; 2) выражение свободной энергии материала нельзя, как правило, записать в явном виде от первого, второго, третьего инвариантов тензора Коши — Грина (это положение получается в выводах многих физических теорий и часто присутствует в выражениях, сформулированных на основе экспериментальных данных, например, в работах [179, 180]); 3) в определенных условиях они могут представлять собой вязкотекучие среды (при отсутствии химических связей и большом содержании пластификаторов или высокой температуре).

Особое внимание в рассмотренной в данной главе математической модели уделяется строгому описанию массообменных процессов. Сформулированный математический аппарат позволяют исследовать как диффузионные, так и капиллярные явления в деформируемых материалах.

## 2.1. ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВЯЗКОУПРУГИХ И ВЯЗКОТЕКУЧИХ МАТЕРИАЛАХ. МОДЕЛЬ СРЕДЫ С ВНУТРЕННИМИ ПЕРЕМЕННЫМИ

### 2.1.1. Используемые обозначения

Для практических задач создания новых материалов и конструкций требуется информация об идущих в материале процессах относительно деформируемого компонента среды (в данном случае относительно эластомера). Представляют интерес знания особенностей выделения или поглощения пластификаторов из эластомерных образцов при их деформировании, информация о перераспределении пластификатора по объему полимера под нагрузкой в условиях неоднородного нагружения и т. д. С этой целью необходимо сформулировать все уравнения в координатах, связанных с деформируемым компонентом среды. В дальнейшем в работе этому будет отведено первоочередное внимание.

Желательно, чтобы используемый для решения конкретных задач математический аппарат был, по возможности, прост и не требовал при решении задач вычисления функционалов вдоль траектории деформирования, учета всей истории процессов тепломассообмена в изделии. Последнее положение выполняется при использовании математических моделей дифференциального типа сложности. Далее предлагается такая модель.

Рассматривается поведение среды, представляющей собой смесь деформируемого компонента (все величины, характеризующие его, будут иметь номер ноль) и  $N$  жидких компонентов (все величины, относящиеся к ним, будут соответственно нумероваться от единицы до  $N$ ). Фиксируем символами  $t_0, t, t_*$  начальный, текущий и отсчетный (произвольно выбранный между ними) моменты времени.

$$t_0 \leq t_* < t.$$

Термин отсчетный применительно к моменту  $t_*$  используется в связи с тем, что все определяющие уравнения ниже будут сформулированы в координатах  $\mathbf{x}_*$ , которые имел радиус-вектор

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)$$

в момент  $t_*$

$$\mathbf{x}_* = \mathbf{x}(t_*, \mathbf{x}_0).$$

Величинами  $\mathbf{x}_0$  и  $\mathbf{x}$  обозначим радиус-векторы точек деформируемого компонента среды в пространстве соответственно в начальный  $t_0$  и текущий  $t$  моменты времени. Кроме этого, фиксируем вектором  $\mathbf{x}_r$  положение точек деформируемого компонента, относительно которых осуществляется отсчет упругих деформаций.

Безусловно, для анализа механического поведения среды необходимо знать особенности протекания массообменных процессов. Для этого точки жидких континуумов нужно фиксировать и наблюдать их дальнейшее движение. С этой целью используем далее понятия радиус-вектора  $\mathbf{x}_i^*$ , фиксирующего положения точек жидкого компонента смеси с номером  $i$  в момент  $t_*$ .



В проводимых ниже выкладках часто будут применяться упругий  $\mathbf{F}_e$ , пластический  $\mathbf{F}_p$  и упругопластический  $\mathbf{F}$  деформационные градиенты.

$$\mathbf{F}_e = \frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_r)}{\partial \mathbf{x}_r}, \quad (2.1)$$

$$\mathbf{F}_p = \frac{\partial \mathbf{x}_r(t, \mathbf{x}_*)}{\partial \mathbf{x}_*}, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_*)}{\partial \mathbf{x}_*}. \quad (2.3)$$

При их вычислении вектор  $\mathbf{x}$  в первом равенстве рассматривается как функция аргументов  $t, \mathbf{x}_r$ . Во втором и третьем равенствах величины  $\mathbf{x}_r, \mathbf{x}$  представлены функциями аргументов  $t, \mathbf{x}_*$ . Термин "пластический" использован в диссертационной работе главным образом для того, чтобы не возникало путаницы между вязким деформационным градиентом  $\mathbf{F}_v$ , который будет введен в разделе 2.1.9, и деформационным градиентом  $\mathbf{F}_p$ . Это означает, что тензор  $\mathbf{F}_p$  будет применяться в работе, в подавляющем большинстве случаев, для описания вязкого течения среды. Терминология сохранена в том виде, в котором она используется в теории пластического течения, где впервые были построены математические модели данного типа. Связь вязкого течения с пластическим течением рассматривается в разделе 2.2.7.

В дальнейшем, при формулировке определяющих уравнений модели (раздел 2.2.1), мы откажемся от требования существования вектора  $\mathbf{x}_r$ . Будем считать, что справедливо только выражение (2.3) и мультипликативное разложение

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p, \quad (2.4)$$

а тензоры  $\mathbf{F}_e, \mathbf{F}_p$  не являются результатом дифференцирования одного вектора по другому. Это существенно упростит задачу построения математической модели и не отразится на ключевых моментах описания эволюции интересующих нас деформационных мер. Использование выражений (2.1), (2.2) необходимо только для иллюстрации физического смысла используемых тензоров.

Нам потребуются в дальнейшем единичный тензор

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i$$

и операторы набла, имеющие вид

$$\nabla \dots = \sum_{i=1}^3 \mathbf{i}_i \frac{\partial}{\partial x_i} \dots,$$

$$\overset{*}{\nabla} \dots = \sum_{i=1}^3 \mathbf{i}_i \frac{\partial}{\partial x_i^*} \dots,$$

где  $\mathbf{x} = \sum_{i=1}^3 x_i \mathbf{i}_i$ ,  $\mathbf{x}_* = \sum_{i=1}^3 x_i^* \mathbf{i}_i$ ,  $\mathbf{i}_i$  — базисные векторы прямоугольной декартовой системы координат. Двоеточие между тензорами  $\mathbf{A} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_j$  и  $\mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_j$  используем далее для обозначения двойной свертки, определяемой правилом

$$\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} b_{ji}.$$

Индекс  $\mathbf{x}$  у вертикальной черты при взятии частной производной по времени будет указывать на то, что стоящее в операторе

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} (\dots) \right|_{\mathbf{x}}$$

выражение представлено функцией аргументов  $t, \mathbf{x}$ . В свою очередь отсутствие вертикальной черты с индексом при частной производной

$$\frac{\partial}{\partial t} (\dots)$$

подразумевает, что выражение (от которого берется частная производная) является функцией аргументов  $t, \mathbf{x}_*$ . По аналогии с этим индекс  $*$  и номер  $i$  у вертикальной черты будет указывать на то, что стоящее в операторе

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} (\dots) \right|_i^*$$

выражение представлено функцией аргументов  $t, \mathbf{x}_i^*$ .

### 2.1.2. Первый закон термодинамики

Перейдем к формулировке исходных выражений и анализу следующих из них выводов. Рассматриваем среду как смесь взаимопроникающих деформируемого и  $N$  жидких континуумов. В точках пространства одновременно присутствуют все компоненты смеси (континуумы). Они как бы проходят друг сквозь друга и взаимодействуют друг с другом. Данное представление о материале широко используется в литературе для получения определяющих уравнений многокомпонентных сред (в том числе, когда одна из них способна деформироваться при нагружении, остальные рассматриваются как жидкие). Далее приводится вывод определяющих уравнений, следуя выкладкам работ [43, 46, 181]. Отличие состоит в формулировке всех необходимых уравнений в отсчетной конфигурации, учете релаксационных параметров материала и течения деформируемого компонента смеси.

Запишем первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) в виде

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

Считаем, что он выполняется для любого произвольно выделенного фиксированного в пространстве объема  $V$  в любой момент времени. Здесь символами обозначены:  $S$  — поверхность, ограничивающая объем  $V$ ;  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль к поверхности  $S$ ;  $\rho_i$  — объемная плотность  $i$ -ого континуума (масса его в малом элементе среды, отнесенная к объему малого элемента в момент  $t$ );  $e_i$  — массовая плотность внутренней

энергии  $i$ -го компонента среды (внутренняя энергия  $i$ -го континуума в малом элементе среды, отнесенная к массе этого континуума в указанном элементе);  $\mathbf{T}_i$  — тензор истинных напряжений, действующих на  $i$ -ый компонент (тензор напряжений Коши  $i$ -го компонента);  $\mathbf{h}$  — вектор теплового потока.

Первый закон термодинамики утверждает, что скорость изменения внутренней и кинетической энергии смеси в произвольно выделенном фиксированном в пространстве объеме изменяются за счет переноса внутренней и кинетической энергий ее компонентов потоками массы, проходящими через ограничивающий объем поверхность, за счет работы внешних сил, совершаемой над каждым из компонентов смеси и за счет теплообмена с окружающей средой.

Сделаем ряд преобразований. Учтем, что скорость движения точек деформируемого континуума определяется производной по времени от радиус-вектора их координат

$$\mathbf{v}_0 = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_*). \quad (2.5)$$

С помощью теоремы Гаусса — Остроградского перепишем первый закон термодинамики в виде суммы объемных интегралов

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

Как уже отмечалось выше, данная связь справедлива для любого произвольного объема  $V$ . Следовательно, она может быть сформулирована в дифференциальной форме

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} + \\ & + \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^N \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right) = \\ & = \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^N \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) - \nabla \cdot \mathbf{h}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Для осуществления дальнейших преобразований требуется использование третьего инварианта тензора  $\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$ . Обозначим его символом  $I_3^*$ .

$$I_3^* = I_3(\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}). \quad (2.7)$$

С помощью равенств

$$\frac{1}{\sqrt{I_3^*}} \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{z} \right) = \nabla \cdot \mathbf{z}, \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{\sqrt{I_3^*}} \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{I_3^*} \psi \right) = \frac{\partial \psi}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} + \nabla \cdot \left( \psi \mathbf{v}_0 \right), \quad (2.9)$$

справедливых для произвольного векторного поля  $\mathbf{z}$  и скалярного поля  $\psi$  перепишем зависимость (2.6) в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{e}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) + \\ & + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \rho_i \mathbf{e}_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \right. \\ & \quad \left. + \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \frac{1}{2} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \right) = \\ & = \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \right). \end{aligned}$$

С помощью обозначений

$$\mathbf{v}_i^* = \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \quad (2.10)$$

получаем связь

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{e}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) + \\ & + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{e}_i \mathbf{v}_i^* + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i^* \right) = \\ & = \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_0 \right) - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \right) + \\ & + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Это не что иное, как формулировка закона сохранения энергии в отсчетных координатах.

Рассмотрим физический смысл скоростей  $\mathbf{v}_i^*$  при значениях величины  $i$  больших нуля. Покажем, что скорость  $\mathbf{v}_i^*$  есть не что иное, как частная производная по времени от радиус-вектора  $\mathbf{x}_*$ , записанного в виде функции аргументов  $t, \mathbf{x}_i^*$  при фиксированных значениях радиус-вектора  $\mathbf{x}_i^*$ .

$$\mathbf{v}_i^* = \frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x}_i^*) \right) \Big|_i^* \quad (2.12)$$

Действительно, выражение  $\mathbf{x}_i^*$  всегда можно переписать в виде функции аргументов  $t, \mathbf{x}$ .

$$\mathbf{x}_i^* = \mathbf{x}_i^*(t, \mathbf{x}).$$

Следовательно, интересующая нас частная производная по времени имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x}_i^*) \right) \Big|_i^* = \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x})}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} + \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_i^*)}{\partial t} \Big|_i^* \quad (2.13)$$

С учетом обозначения (2.3) и физического смысла скоростей

$$\mathbf{v}_i = \left. \frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_i^*)}{\partial t} \right|_i^*$$

выражение (2.13) переписывается в виде равенства

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x}_i^*) \right) \right|_i^* = \left. \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x})}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} + \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{v}_i. \quad (2.14)$$

Сами относительно себя точки деформируемого континуума менять положение не могут. В координатах,двигающихся вместе с деформируемым континуумом, их положение зафиксировано раз и навсегда радиус-вектором  $\mathbf{x}_*$ . Выполняется условие

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x}_*)}{\partial t} \right| = 0.$$

При записи радиус-вектора  $\mathbf{x}_*$  в виде функции аргументов  $t, \mathbf{x}$  оно преобразуется в связь

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x}_*)}{\partial t} \right| = \left. \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x})}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} + \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_*)}{\partial t} = 0.$$

Используя физический смысл скорости  $\mathbf{v}_0$  (2.5) и обозначение (2.3) получаем окончательную зависимость

$$\left. \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x})}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} + \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{v}_0 = 0.$$

Следовательно, равенство (2.14) имеет вид

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x}_i^*) \right) \right|_i^* = \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)$$

и доказано утверждение (2.12).

Таким образом, скорость  $\mathbf{v}_i^*$  представляет собой скорость движения  $i$ -го континуума в пространстве координат  $\mathbf{x}_*$ . Но координаты  $\mathbf{x}_*$  нанесены на точки деформируемого компонента смеси, двигаются вместе с ним. Величина  $\mathbf{v}_i^*$  фиксирует относительную скорость движения жидкости через деформируемый континуум, показывает, насколько быстро она протекает или диффундирует сквозь него. Так как все величины и уравнения записываются в координатах, нанесенных на точки деформируемого компонента смеси, то и скорость относительного движения жидкого континуума формулируются в них. Естественно, что физический смысл величины  $\mathbf{v}_i^*$  сохраняется и для значения индекса  $i$ , равного нулю. В соответствии с формулой (2.10)

$$\mathbf{v}_0^* = 0.$$

Точки деформируемого континуума относительно нанесенных на него координат двигаться не могут.

### 2.1.3. Инвариантность уравнений к выбору инерциальной системы отсчета

Используем для осуществления выкладок следующую посылку. Первый закон термодинамики должен выполняться в любой инерциальной системе отсчета. При этом

равномерное поступательное движение начала координат никаким образом не должно отражаться на значениях плотностей масс  $\rho_i$ , плотностей внутренней энергии  $e_i$ , тензоров напряжений  $\mathbf{T}_i$ , количественной характеристики степени деформирования материала  $\mathbf{F}$  и значениях теплового потока  $\mathbf{h}$ . Данное утверждение можно сформулировать в несколько ином виде. Добавление равномерного поступательного движения всем точкам материала не должно приводить к нарушению вида записи первого закона термодинамики и не должно изменять значения перечисленных выше характеристик состояния среды. Это естественное требование влечет за собой важные следствия. Рассмотрим их. Но вначале дадим точную математическую формулировку высказанному требованию.

Добавим всем точкам среды равномерное поступательное движение со скоростью  $\mathbf{v}$ . Учтем тот факт, что скорости  $\mathbf{v}_i^*$  при этом измениться не могут. Выражение (2.11) примет вид

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \right) + \\
& + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i e_i \mathbf{v}_i^* + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \left( (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \right) \mathbf{v}_i^* \right) = \\
& = \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_0 + \mathbf{v}) \right) - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \right) + \\
& + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \right). \tag{2.15}
\end{aligned}$$

Считаем, что оно выполняется для любого произвольно заданного значения векторной постоянной  $\mathbf{v}$ . Это наша отправная гипотеза. Преобразуем связь. Сгруппируем слагаемые в равенстве (2.15) относительно степеней вектора  $\mathbf{v}$ .

$$\begin{aligned}
\psi &= \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \right) \right] \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \\
& + \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \mathbf{v}_i \right) - \right. \\
& \quad \left. - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) \right] \cdot \mathbf{v} + \\
& + \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) + \right. \\
& \quad + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i e_i \mathbf{v}_i^* + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i^* \right) - \\
& \quad - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_0 \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \right) - \\
& \quad \left. - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \right) \right] = 0. \tag{2.16}
\end{aligned}$$

В приведенной записи выражение  $\mathbf{v}_i^* \mathbf{v}_i$  обозначает тензор второго ранга.

Новые зависимости могут быть получены из равенства (2.16) путем дифференцирования его по вектору  $\mathbf{v}$  соответственно один

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{v}} = & \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \right) \right] \mathbf{v} + \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \mathbf{v}_i \right) - \right. \\ & \left. - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) \right] \cdot \mathbf{I} = 0. \end{aligned} \quad (2.17)$$

и два раза

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{v}^2} = \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \right) \right] \mathbf{I} = 0. \quad (2.18)$$

Они имеют простой физический смысл. Рассмотрим его.

### Первое следствие закона сохранения энергии

Требование (2.18) представляет собой формулировку в отсчетных координатах закона сохранения массы.

$$\sum_{i=0}^N \kappa_i = 0,$$

где символами  $\kappa_i$  обозначены выражения

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{I_3^*} \rho_0 \right), \\ \kappa_i &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{I_3^*} \rho_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \right), \quad (i = 1, \dots, N). \end{aligned}$$

При записи выражения для  $\kappa_0$  учтен факт равенства нулю вектора  $\mathbf{v}_0^*$ . Величины  $\kappa_i$  представляют собой скорости производства массы соответствующего компонента смеси в точках среды. Нас интересует случай отсутствия химических реакций в материале. Поэтому, далее мы будем полагать все величины  $\kappa_i$  равными нулю. Но это не что иное, как требование выполнения равенств

$$\frac{\partial \rho_0^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{I_3^*} \rho_0 \right) = 0, \quad (2.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i^*}{\partial t} + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \rho_i^* \mathbf{v}_i^* \right) = \\ = \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{I_3^*} \rho_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \right) = 0, \quad (i > 0). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Величины

$$\rho_i^* = \sqrt{I_3^*} \rho_i \quad (2.21)$$

имеют физический смысл плотностей континуумов в точках среды (бесконечно малых объемах), двигающихся вместе с деформируемым компонентом смеси. Условие (2.19) означает требование независимости величины  $\rho_0^*$  от времени  $t$ .

$$\rho_0^* = \sqrt{I_3^*} \rho_0 = \rho_0^*(\mathbf{x}_*). \quad (2.22)$$

Точки деформируемого континуума неподвижны в координатах, двигающихся вместе с этим континуумом, и перераспределять свою массу относительно указанных координат не могут. В свою очередь выражения (2.20) представляют собой условия сохранения массы жидких компонентов смеси.

### Второе следствие закона сохранения энергии

Связь (2.17), с учетом законов сохранения массы (2.20), (2.22) принимает вид условия

$$\sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} \mathbf{v}_i - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) = 0.$$

С помощью тождества

$$\overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \right) = 0 \quad (2.23)$$

и справедливого для любых тензоров  $\Upsilon$  и  $\Theta$  равенства

$$\overset{*}{\nabla} \cdot (\Upsilon \cdot \Theta) = (\overset{*}{\nabla} \cdot \Upsilon) \cdot \Theta + \Upsilon^T : \overset{*}{\nabla} \Theta \quad (2.24)$$

она приводится к хорошо известному в механике виду

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{w}_i - \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{T} = 0. \quad (2.25)$$

Это уравнение движения среды. Символом  $\mathbf{T}$  обозначен тензор напряжений, действующий в точках среды. Он складывается из напряжений, действующих на компоненты смеси

$$\mathbf{T} = \sum_{i=0}^N \mathbf{T}_i. \quad (2.26)$$

Величины

$$\mathbf{w}_i = \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} \mathbf{v}_i \quad (2.27)$$

являются ускорениями соответствующих континуумов. Покажем это.

Ускорение  $i$ -го компонента смеси вычисляется по формуле

$$\mathbf{w}_i = \left. \frac{\partial \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}_i^*)}{\partial t} \right|_i. \quad (2.28)$$

При записи скорости движения  $\mathbf{v}_i$  в виде функции аргументов  $t, \mathbf{x}_*$  с учетом (2.12) выражение (2.28) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \mathbf{w}_i &= \frac{\partial \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}_*)}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}_*)}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_*(t, \mathbf{x}_i^*)}{\partial t} \Big|_i = \\ &= \frac{\partial \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}_*)}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}_*)}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot \mathbf{v}_i^* = \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} \mathbf{v}_i, \end{aligned}$$



что и требовалось показать.

Вводя новые обозначения

$$\mathbf{f}_i = \rho_i \mathbf{w}_i - \mathbf{F}^{-\text{T}} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{T}_i, \quad (2.29)$$

уравнение движения среды (2.25) можно переписать в виде

$$\sum_{i=0}^N \mathbf{f}_i = 0.$$

Зависимости (2.29) представляют собой законы движения компонентов смеси

$$\rho_i \mathbf{w}_i = \mathbf{F}^{-\text{T}} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{T}_i + \mathbf{f}_i, \quad (2.30)$$

в которых величины  $\mathbf{f}_i$  имеют смысл сил взаимодействия ее компонентов друг с другом.

### Третье следствие закона сохранения энергии

На основании равенств (2.17), (2.18), с учетом законов сохранения массы (2.20), (2.22) в зависимости (2.16) ненулевыми будут только следующие слагаемые

$$\begin{aligned} \psi = & \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \frac{\partial}{\partial t} \left( e_i + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) + \\ & + \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} \left( e_i + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) - \\ & - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{v}_0 \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \right) - \\ & - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \right) = 0. \end{aligned}$$

Выписанное выражение можно дальше упростить, раскрывая производную по времени от свертки  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$ , используя условие (2.23), (2.24), определение (2.27) и тождества

$$\begin{aligned} \overset{*}{\nabla} \cdot (\mathbf{\Upsilon} \cdot \mathbf{y}) &= (\overset{*}{\nabla} \cdot \mathbf{\Upsilon}) \cdot \mathbf{y} + \mathbf{\Upsilon} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{y}^{\text{T}}, \\ \mathbf{\Upsilon} : \mathbf{\Theta} &= \mathbf{\Upsilon}^{\text{T}} : \mathbf{\Theta}^{\text{T}}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

В результате получаем связь

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial e_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} e_i \right) + \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{w}_i \cdot \mathbf{v}_i - \mathbf{F}^{-\text{T}} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{T} \cdot \mathbf{v}_0 - \\ & - \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \right) : \overset{*}{\nabla} \mathbf{v}_0^{\text{T}} - \sum_{i=1}^N \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^{\text{T}} - \\ & - \sum_{i=1}^N \mathbf{F}^{-\text{T}} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \mathbf{F}^{-\text{T}} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} = 0, \end{aligned}$$

которая с помощью условий (2.25), (2.30) и тождества

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{w}_i \cdot \mathbf{v}_i = \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{w}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{w}_i \cdot \mathbf{v}_0$$

приводится к виду

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial e_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} e_i \right) + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \right) : \overset{*}{\nabla} \mathbf{v}_0^T - \\ & - \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} = 0. \end{aligned}$$

Используя преобразование

$$\overset{*}{\nabla} \mathbf{v}_0^T = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_*} \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_*} \right) = \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t},$$

тождество

$$(\Upsilon \cdot \Theta) : \Xi = \Theta : (\Xi \cdot \Upsilon)$$

и обозначения

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right), \quad (2.32)$$

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \right), \quad (2.33)$$

запишем окончательную формулировку закона сохранения энергии

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial e_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} e_i \right) + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \mathbf{T} : \mathbf{D} - \\ & - \mathbf{T} : \mathbf{W} - \sum_{i=1}^N \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T + \\ & + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} = 0. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Для получения дальнейших выводов требуется использование второго закона термодинамики. Рассмотрим его.

#### 2.1.4. Второй закон термодинамики

Все процессы в системе возможны только при самопроизвольном росте или неизменности объемной плотности энтропии смеси. Уменьшение ее происходит лишь под действием окружающей среды (за счет отвода из материала тепла). Мы используем далее в качестве формулировки второго закона термодинамики 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  $s_i$  — массовая плотность энтропии  $i$ -го континуума;  $\theta$  — температура смеси. Естественно, что это неравенство должно выполняться для любого фиксированного объема

V. Следовательно, справедлива дифференциальная его формулировка (получаемая с помощью формулы Остроградского — Гаусса)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} + \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \mathbf{v}_i \right) + \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) \geq 0. \quad (2.35)$$

Уравнение (2.35) записано в переменных  $t, \mathbf{x}$ . Нашей целью является формулировка всех уравнений в отсчетных координатах. Перейти к ним можно с помощью формул (2.8), (2.9).

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \sqrt{I_3^*} \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \right) + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i s_i \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \right) + \\ + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \frac{\sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h}}{\theta} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

Законы сохранения массы (2.20), (2.22) и обозначение (2.10) позволяют преобразовать полученное неравенство

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \frac{\partial s_i}{\partial t} + \sum_{i=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_i \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i + \frac{1}{\theta} \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \right) - \\ - \frac{\sqrt{I_3^*}}{\theta^2} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \geq 0. \end{aligned}$$

Умножив его на температуру среды  $\theta$ , разделив на выражение  $\sqrt{I_3^*}$  и используя тождества (2.23), (2.31), приходим к окончательной формулировке

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} - \\ - \frac{1}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \geq 0. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Необходимые нам связи получены. С их помощью можно сформулировать требование термодинамической разумности уравнений, предлагаемых математическими моделями.

### 2.1.5. Термодинамическое неравенство

Вычтем из закона сохранения энергии (2.34) ограничение (2.36).

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial e_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} e_i \right) - \sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) + \\ + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \mathbf{T} : \mathbf{D} - \mathbf{T} : \mathbf{W} - \\ - \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T + \frac{1}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \leq 0. \end{aligned}$$

С помощью понятия массовой плотности  $f_i$  свободной энергии среды  $i$ -го компонента смеси

$$f_i = e_i - \theta s_i \quad (2.37)$$

основное термодинамическое неравенство преобразуется к виду

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} f_i \right) + \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} \theta \right) + \\ & + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \mathbf{T} : \mathbf{D} - \mathbf{T} : \mathbf{W} - \\ & - \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T + \\ & + \frac{1}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \leq 0. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Оно должно выполняться для любого происходящего в материале процесса. Его мы и будем использовать в дальнейшем. На этом заканчивается первый этап построения математической модели. Конкретизация ее должна осуществляться применительно к определенным классам материалов.

### 2.1.6. Тензорные, векторные и скалярные характеристики, используемые для описания состояния среды

Рассмотрим правый тензор Коши — Грина  $\mathbf{C}_e$ .

$$\mathbf{C}_e = \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_r} \right)^T \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_r} \right) = \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e, \quad (2.39)$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_r).$$

Он представляет собой симметричный положительный тензор. Следовательно: 1) его правые собственные векторы  $\mathbf{c}_i$  являются одновременно и левыми.

$$\mathbf{C}_e \cdot \mathbf{c}_i = \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{C}_e = \lambda_i^2 \mathbf{c}_i;$$

2) собственные значения представляют собой неотрицательные числа (обозначим их квадратами некоторых параметров  $\lambda_i$ ); 3) собственные векторы  $\mathbf{c}_i$  всегда могут быть представлены ортонормированной тройкой векторов. Обозначим символом  $\mathbf{Q}_*$  тензор поворота, переводящий базисные вектора прямоугольной декартовой системы координат  $\mathbf{i}_i$  в ортонормированную тройку собственных векторов  $\mathbf{c}_i$  тензора  $\mathbf{C}_e$ .

$$\mathbf{c}_i = \mathbf{Q}_* \cdot \mathbf{i}_i. \quad (2.40)$$

На основании всего сказанного выше правый тензор Коши — Грина  $\mathbf{C}_e$  можно записать в виде выражения от ее собственных значений  $\lambda_i^2$ , тензора поворота  $\mathbf{Q}_*$  и базисных векторов  $\mathbf{i}_i$ .

$$\mathbf{C}_e = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{Q}_* \cdot \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_*^T, \quad (2.41)$$

а квадраты упругих удлинений вдоль главных осей  $\lambda_i^2$  можно представить с помощью формул

$$\lambda_i^2 = \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \mathbf{Q}_*^T \cdot \mathbf{C}_e \cdot \mathbf{Q}_* . \quad (2.42)$$

В данной работе рассматриваются материалы, плотности свободных энергий компонентов которых  $f_i$  являются функциями температуры среды  $\theta$ , характеристик ее обратимых деформаций  $\lambda_i$ , концентраций жидких компонентов смеси  $\varphi_1, \dots, \varphi_N$  и параметров, фиксирующих особенности протекания релаксационных процессов  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ . Полагаем, что они имеют следующий вид

$$f_i = f_i(\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3) , \quad (2.43)$$

где  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  — безразмерные величины (внутренние переменные). Предполагается в рамках модели описать: 1) упругое деформирование; 2) течение материала; 3) массообменные процессы; 4) релаксационные переходы из одного состояния в другое.

Под концентрациями жидких компонентов смеси подразумеваются выражения

$$\varphi_j = \frac{\beta_j \rho_j^*}{\beta_0 \rho_0^* + \dots + \beta_N \rho_N^*} .$$

В зависимости от физического смысла констант  $\beta_j$  они могут иметь значения объемных долей жидкого компонента, массовых долей, молярных долей (отношение числа молекул данного вида к общему числу молекул в малом объеме) и т. п. Три параметра  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  требуют пояснения. Речь о них пойдет дальше. Вначале уточним кинематику изменения кратностей удлинений  $\lambda_i$ .

### 2.1.7. Выражение скорости изменения кратностей удлинений через тензоры скоростей упругого деформирования и скоростей течения

Рассмотрим, как меняются во времени характеристики обратимых деформаций  $\lambda_i$ . Покажем, что скорость изменения во времени кратностей удлинений  $\lambda_i$  однозначно определяется из условия мультипликативного разложения упругопластического деформационного градиента на упругий и пластический. Для этого продифференцируем равенство (2.42) по времени  $t$ . С помощью кососимметричного тензора  $\mathbf{W}_*$

$$\mathbf{W}_* = \frac{\partial \mathbf{Q}_*^T}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* = -\mathbf{W}_*^T ,$$

с учетом (2.41), оно запишется в виде

$$\begin{aligned} 2\lambda_i \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} &= \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \mathbf{W}_* \cdot \mathbf{Q}_*^T \cdot \mathbf{C}_e \cdot \mathbf{Q}_* + \right. \\ &\quad \left. + \mathbf{Q}_*^T \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* + \mathbf{Q}_*^T \cdot \mathbf{C}_e \cdot \mathbf{Q}_* \cdot \mathbf{W}_*^T \right) = \\ &= \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \mathbf{W}_* \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j^2 \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j + \mathbf{Q}_*^T \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* + \sum_{j=1}^3 \lambda_j^2 \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{W}_*^T \right) . \end{aligned}$$

Правила свертки тензоров и кососимметричность тензора  $\mathbf{W}_*$  позволяют упростить полученное выражение

$$\begin{aligned} 2\lambda_i \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} &= \lambda_i^2 \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \mathbf{W}_* + \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \mathbf{Q}_*^T \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* \right) + \\ &+ \lambda_i^2 \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \mathbf{W}_*^T = \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \mathbf{Q}_*^T \cdot \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* \right). \end{aligned} \quad (2.44)$$

Таким образом, задача расшифровки закона изменения  $\lambda_i$  во времени свелась к анализу поведения производной от тензора  $\mathbf{C}_e$ .

Еще раз отметим, что нашей целью является формулировка всех уравнений в отсчетных координатах. Это касается и особенностей записи тензора  $\mathbf{C}_e$ . Перейти к ней позволяет связь

$$\mathbf{F}_e = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_r} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_*}{\partial \mathbf{x}_r} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{x}_r}{\partial \mathbf{x}_*} \right)^{-1} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1}. \quad (2.45)$$

В результате правый тензор Коши — Грина  $\mathbf{G}$  представляется выражением

$$\mathbf{C}_e = \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1}. \quad (2.46)$$

От него нетрудно взять производную по времени  $t$ . С помощью формулы дифференцирования обратного тензора

$$\frac{\partial \mathbf{F}_p^{-1}}{\partial t} = -\mathbf{F}_p^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1}$$

она записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} &= -\mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} + \\ &+ \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} + \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} - \\ &- \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Изменим вид правой части равенства (2.47), включив во второе и третье слагаемые свертку с единичным тензором

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} &= -\mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} + \\ &+ \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \left( \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \right) \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} + \\ &+ \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F} \right) \cdot \mathbf{F}_p^{-1} - \\ &- \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1}. \end{aligned}$$

Связи (2.45), (2.46) позволяют записать в новом более коротком виде полученное выражение

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} &= -\mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} \cdot \mathbf{C}_e + \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_e + \\ &+ \mathbf{F}_e^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{C}_e \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Для дальнейшего анализа потребуется более конкретная расшифровка смысла тензора  $\mathbf{F}_e$ . Рассмотрим ее. В соответствии с теоремой о полярном разложении тензоров справедливо равенство

$$\mathbf{F}_e = \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{U}_e,$$

в котором положительный симметричный тензор  $\mathbf{U}_e$  и ортогональный тензор  $\mathbf{R}_e$  определяются формулами

$$\mathbf{U}_e = \sqrt{\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e}, \quad (2.49)$$

$$\mathbf{R}_e = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{U}_e^{-1}. \quad (2.50)$$

На основании представлений (2.39), (2.41) легко установить непосредственный вид тензора  $\mathbf{U}_e$ .

$$\mathbf{U}_e = \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_*^T.$$

Поэтому, искомый тензор  $\mathbf{F}_e$  может быть представлен с помощью записи

$$\mathbf{F}_e = \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_*^T, \quad (2.51)$$

в которой символом  $\mathbf{Q}_e$  обозначен тензор поворота

$$\mathbf{Q}_e = \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{Q}_*. \quad (2.52)$$

Легко проверить, что это тот самый ортогональный тензор, который получается при представлении собственных векторов  $\mathbf{b}_i$  левого тензора Коши — Грина  $\mathbf{B}_e$  через базисные векторы  $\mathbf{i}_i$  прямоугольной декартовой системы координат (подобно тому, как это было сделано выше при анализе вида правого тензора Коши — Грина). Отметим также, что собственными значениями тензора  $\mathbf{B}_e$  выступают величины  $\lambda_i^2$ , которые являются одновременно и собственными значениями тензора  $\mathbf{C}_e$ .

$$\mathbf{B}_e = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i = \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_e^T, \quad (2.53)$$

$$\mathbf{b}_i = \mathbf{Q}_e \cdot \mathbf{i}_i. \quad (2.54)$$

С помощью тензора поворота  $\mathbf{R}_e$  вектора  $\mathbf{b}_i$  и  $\mathbf{c}_i$  переводятся друг в друга

$$\mathbf{b}_i = \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{c}_i. \quad (2.55)$$

Подставим значение тензоров  $\mathbf{F}_e$  и  $\mathbf{C}_e$  (2.41), (2.51) в равенство (2.48).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{C}_e}{\partial t} &= -\mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_*^T + \\ &+ \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_*^T + \\ &+ \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_e^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_*^T - \\ &- \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i \cdot \mathbf{Q}_*^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1}. \end{aligned}$$

Оно позволит нам переписать производную по времени от параметра  $\lambda_i$  (2.44) в новом виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = & \frac{1}{2\lambda_i} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left[ \mathbf{Q}_*^T \cdot \left( -\mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j^2 \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_*^T + \right. \right. \\ & + \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{k=1}^3 \lambda_k \mathbf{i}_k \mathbf{i}_k \cdot \mathbf{Q}_*^T + \\ & + \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_e^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{k=1}^3 \lambda_k \mathbf{i}_k \mathbf{i}_k \cdot \mathbf{Q}_*^T - \\ & \left. \left. - \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j^2 \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_*^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \right) \cdot \mathbf{Q}_* \right]. \end{aligned}$$

Преобразуем ее

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = & -\frac{1}{2\lambda_i} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \mathbf{Q}_*^T \cdot \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_* \cdot \sum_{j=1}^3 \lambda_j^2 \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \right) + \\ & + \frac{1}{2\lambda_i} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \sum_{j=1}^3 \lambda_j \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \cdot \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{k=1}^3 \lambda_k \mathbf{i}_k \mathbf{i}_k \right) + \\ & + \frac{1}{2\lambda_i} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \sum_{j=1}^3 \lambda_j \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_e^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{Q}_e \cdot \sum_{k=1}^3 \lambda_k \mathbf{i}_k \mathbf{i}_k \right) - \\ & - \frac{1}{2\lambda_i} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left( \sum_{j=1}^3 \lambda_j^2 \mathbf{i}_j \mathbf{i}_j \cdot \mathbf{Q}_*^T \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{Q}_* \right) = \\ = & -\frac{1}{2} \lambda_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left[ \mathbf{Q}_*^T \cdot \left( \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \right) \cdot \mathbf{Q}_* \right] + \\ & + \frac{1}{2} \lambda_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : \left[ \mathbf{Q}_e^T \cdot \left( \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right) \cdot \mathbf{Q}_e \right]. \end{aligned}$$

Используя формулировку (2.32) и связи (2.40), (2.52), (2.54) получаем окончательный вид искомого выражения.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = & \lambda_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i : (\mathbf{Q}_e^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}_e - \mathbf{Q}_*^T \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{Q}_*) = \\ = & \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T) = \\ = & \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : \mathbf{D} - \lambda_i \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i : \mathbf{D}_p, \end{aligned} \tag{2.56}$$

где символом  $\mathbf{D}_p$  обозначено

$$\mathbf{D}_p = \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \right). \tag{2.57}$$



### 2.1.8. Проверка индифферентности используемых тензоров

В правую часть равенства (2.56) входят тензоры  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{D}_p$  и  $\mathbf{R}_e$ , характеризующие скоростные особенности деформирования материала. Выясним, какие из них являются индифферентными. Кроме этого уточним, какие из них чувствительны к жесткому смещению в пространстве поля  $\mathbf{x}_r$ , относительно которого определяются упругие деформации среды. Для этого сравним два поля перемещений, отличающиеся друг от друга только смещением среды как абсолютно твердого тела. Все, что говорилось выше, будем считать относящимся к первому движению материала.

Обозначим символами  $\mathbf{x}^\diamond$  и  $\mathbf{x}_*^\diamond$  положение точек среды во втором движении для моментов времени  $t$  и  $t_*$ . Верхний индекс в виде ромбика всюду далее будет указывать на то, что речь идет о втором рассматриваемом движении, отличающемся от первого только на смещения образующих смесь континуумов как одного абсолютно твердого тела. Соответственно равновесное ненагруженное состояние среды будет ниже обозначено символом  $\mathbf{x}^\diamond$ .

#### Индифферентность тензора $\mathbf{D}$

Сделаем несколько предварительных замечаний. Поскольку оба сравниваемых варианта деформирования среды отличаются только смещением ее в пространстве и поворотом относительно некоторой точки, между радиус-векторами  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{x}_*$ ,  $\mathbf{x}_r$  и  $\mathbf{x}^\diamond$ ,  $\mathbf{x}_*^\diamond$ ,  $\mathbf{x}_r^\diamond$  имеется связь

$$\mathbf{x}^\diamond - \mathbf{y}(t) = \mathbf{Q}_x(t) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y}(t)), \quad (2.58)$$

$$\mathbf{x}_r^\diamond - \mathbf{y}_r(t) = \mathbf{Q}_x^r(t) \cdot (\mathbf{x}_r - \mathbf{y}_r(t)), \quad (2.59)$$

$$\mathbf{x}_*^\diamond - \mathbf{y}(t_*) = \mathbf{Q}_x(t_*) \cdot (\mathbf{x}_* - \mathbf{y}(t_*)). \quad (2.60)$$

Ортогональные тензора  $\mathbf{Q}_x$ ,  $\mathbf{Q}_x^r$  и векторы  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{y}_r$  зависят только от момента времени  $t$  и не зависят от координат точек деформируемого компонента смеси в пространстве ни в текущий, ни в один из прошедших моментов времени. Тензор поворота  $\mathbf{Q}_x^r(t)$  и вектор  $\mathbf{y}_r(t)$  показывают, как за счет поступательного и вращательного движения меняются во времени положения точек деформируемого компонента смеси, к которым они будут стремиться после снятия внешней нагрузки и достигнут после завершения релаксационных процессов. Естественно, это положение в пространстве может отличаться от исходного ненагруженного.

Третье из выписанных равенств (2.60) не содержит ни одного параметра, зависящего от текущего момента времени  $t$ . Для его записи удобно использовать постоянный тензор второго ранга  $\mathbf{Q}_x^*$  и постоянный вектор  $\mathbf{y}_*$ , определяемые как значения тензора  $\mathbf{Q}_x$  и вектора  $\mathbf{y}$  в момент времени  $t_*$ .

$$\mathbf{Q}_x^* = \mathbf{Q}_x(t_*), \quad \mathbf{y}_* = \mathbf{y}(t_*). \quad (2.61)$$

Во втором движении среды упругие деформационные характеристики материала будут определяться с помощью тензоров  $\mathbf{F}^\diamond$  и  $\mathbf{F}_p^\diamond$  (подобно тому, как в первом из сравниваемых движений их определяли тензоры  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{F}_p$ ).

$$\mathbf{F}^\diamond = \frac{\partial \mathbf{x}^\diamond(t, \mathbf{x}_*^\diamond)}{\partial \mathbf{x}_*^\diamond}, \quad (2.62)$$

$$\mathbf{F}_p^\diamond = \frac{\partial \mathbf{x}_r^\diamond(t, \mathbf{x}_*^\diamond)}{\partial \mathbf{x}_*^\diamond}. \quad (2.63)$$

Подставим в определения (2.62), (2.63) выражения  $\mathbf{x}^\diamond$  и  $\mathbf{x}_r^\diamond$  из (2.58) и (2.59).

$$\mathbf{F}^\diamond = \mathbf{Q}_x(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_*^\diamond},$$

$$\mathbf{F}_p^\diamond = \mathbf{Q}_x^r(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_r}{\partial \mathbf{x}_*^\diamond}.$$

С помощью связи (2.60) и обозначений (2.61) полученные равенства можно записать в новом виде

$$\mathbf{F}^\diamond = \mathbf{Q}_x(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_*}{\partial \mathbf{x}_*^\diamond} = \mathbf{Q}_x(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^{-1},$$

$$\mathbf{F}_p^\diamond = \mathbf{Q}_x^r(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_r}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_*}{\partial \mathbf{x}_*^\diamond} = \mathbf{Q}_x^r(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_r}{\partial \mathbf{x}_*} \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^{-1}.$$

Ортогональность тензора  $\mathbf{Q}_x^*$  и определения (2.2), (2.3) позволяют окончательно сформулировать искомые зависимости

$$\mathbf{F}^\diamond = \mathbf{Q}_x(t) \cdot \mathbf{F} \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^T, \quad (2.64)$$

$$\mathbf{F}_p^\diamond = \mathbf{Q}_x^r(t) \cdot \mathbf{F}_p \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^T. \quad (2.65)$$

Рассмотрим следующие математические выражения

$$\mathbf{J}_1 = (\mathbf{F}^\diamond)^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}^{\diamond T} \cdot \mathbf{F}^\diamond) \cdot (\mathbf{F}^\diamond)^{-1}, \quad (2.66)$$

$$\mathbf{J}_2 = (\mathbf{F}_p^\diamond)^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_p^{\diamond T} \cdot \mathbf{F}_p^\diamond) \cdot (\mathbf{F}_p^\diamond)^{-1}. \quad (2.67)$$

Подставим в них значения тензоров  $\mathbf{F}^\diamond$  и  $\mathbf{F}_p^\diamond$  из равенств (2.64), (2.65).

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= (\mathbf{Q}_x)^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{Q}_x^* \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{Q}_x^{*T}) \cdot \\ &\quad \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{Q}_x^{-1}, \end{aligned} \quad (2.68)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2 &= (\mathbf{Q}_x^r)^{-T} \cdot \mathbf{F}_p^{-T} \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{Q}_x^* \cdot \mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p \cdot \mathbf{Q}_x^{*T}) \cdot \\ &\quad \cdot (\mathbf{Q}_x^*)^{-T} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot (\mathbf{Q}_x^r)^{-1}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Учитывая ортогональность тензоров  $\mathbf{Q}_x$  и  $\mathbf{Q}_x^*$ , а также возможность вынесения из под знака дифференцирования постоянного тензора  $\mathbf{Q}_x^*$ , перепишем равенства (2.68), (2.69) в новом виде

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}) \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{Q}_x^T, \quad (2.70)$$

$$\mathbf{J}_2 = \mathbf{Q}_x^r \cdot \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p) \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{Q}_x^{rT}. \quad (2.71)$$

Поскольку для любого неособенного тензора  $\Upsilon$  выполняется равенство

$$\Upsilon^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\Upsilon^T \cdot \Upsilon) \cdot \Upsilon^{-1} = \Upsilon^{-T} \cdot \frac{\partial \Upsilon^T}{\partial t} + \frac{\partial \Upsilon}{\partial t} \cdot \Upsilon^{-1},$$

выражения (2.66), (2.67) и (2.70), (2.71) представляются в виде

$$\mathbf{J}_1 = (\mathbf{F}^\diamond)^{-\text{T}} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^{\diamond\text{T}}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}^\diamond}{\partial t} \cdot (\mathbf{F}^\diamond)^{-1}, \quad (2.72)$$

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{Q}_x \cdot \left( \mathbf{F}^{-\text{T}} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^{\text{T}}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right) \cdot \mathbf{Q}_x^{\text{T}}, \quad (2.73)$$

$$\mathbf{J}_2 = (\mathbf{F}_p^\diamond)^{-\text{T}} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^{\diamond\text{T}}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_p^\diamond}{\partial t} \cdot (\mathbf{F}_p^\diamond)^{-1}, \quad (2.74)$$

$$\mathbf{J}_2 = \mathbf{Q}_x^r \cdot \left( \mathbf{F}_p^{-\text{T}} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^{\text{T}}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \right) \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}}. \quad (2.75)$$

Во втором из сравниваемых движений скоростные особенности деформирования материала характеризуются тензорами  $\mathbf{D}^\diamond$  и  $\mathbf{D}_p^\diamond$

$$\mathbf{D}^\diamond = \frac{1}{2} \left( (\mathbf{F}^\diamond)^{-\text{T}} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^{\diamond\text{T}}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}^\diamond}{\partial t} \cdot (\mathbf{F}^\diamond)^{-1} \right),$$

$$\mathbf{D}_p^\diamond = \frac{1}{2} \left( (\mathbf{F}_p^\diamond)^{-\text{T}} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^{\diamond\text{T}}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_p^\diamond}{\partial t} \cdot (\mathbf{F}_p^\diamond)^{-1} \right).$$

В силу условий (2.72)–(2.75) между величинами  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{D}_p$  и  $\mathbf{D}^\diamond$ ,  $\mathbf{D}_p^\diamond$  имеется связь

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^\diamond &= \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{Q}_x^{\text{T}}, \\ \mathbf{D}_p^\diamond &= \mathbf{Q}_x^r \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}}. \end{aligned} \quad (2.76)$$

А это означает не что иное, как индифферентность тензора  $\mathbf{D}$ . Преобразование величины  $\mathbf{D}$  при повороте среды фиксируется с помощью соответствующего изменения его ориентации в пространстве, с помощью тензора поворота  $\mathbf{Q}_x$ . Поступательное же движение среды никак на нем не отражается. Таким образом, тензор  $\mathbf{D}$  является объективной характеристикой скорости деформирования материала. Покажем далее, что комбинация тензоров  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^{\text{T}}$  тоже является индифферентным тензором.

### Индифферентность тензора $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^{\text{T}}$

Чтобы убедиться в индифферентности выражения  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^{\text{T}}$ , выпишем связь упругих деформационных градиентов  $\mathbf{F}_e^\diamond$  и  $\mathbf{F}_e$  с помощью формул (2.45), (2.64), (2.65) в двух сравниваемых движениях смеси.

$$\mathbf{F}_e^\diamond = \mathbf{F}^\diamond \cdot (\mathbf{F}_p^\diamond)^{-1} = \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}} = \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}}.$$

Полученное равенство говорит о том, что тензор  $\mathbf{U}_e$ , определяемый с помощью выражения (2.49), имеет вид

$$\mathbf{U}_e^\diamond = \sqrt{\mathbf{F}_e^{\diamond\text{T}} \cdot \mathbf{F}_e^\diamond} = \sqrt{\mathbf{Q}_x^r \cdot \mathbf{F}_e^{\text{T}} \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}}}.$$

Вынесение тензоров поворота из под знака квадратного корня приводит к связи

$$\mathbf{U}_e^\diamond = \mathbf{Q}_x^r \cdot \sqrt{\mathbf{F}_e^{\text{T}} \cdot \mathbf{F}_e} \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}} = \mathbf{Q}_x^r \cdot \mathbf{U}_e \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}}.$$

На основании формулы (2.50) получаем условие

$$\mathbf{R}_e^\diamond = \mathbf{F}_e^\diamond \cdot (\mathbf{U}_e^\diamond)^{-1} = \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}} \cdot \mathbf{Q}_x^r \cdot \mathbf{U}_e^{-1} \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}} = \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{U}_e^{-1} \cdot \mathbf{Q}_x^{r\text{T}},$$

имеющее окончательную формулировку

$$\mathbf{R}_e^\diamond = \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{Q}_x^{rT}.$$

Следовательно, с учетом (2.76), выполняется равенство

$$\mathbf{R}_e^\diamond \cdot \mathbf{D}_p^\diamond \cdot \mathbf{R}_e^{\diamond T} = \mathbf{Q}_x \cdot \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \cdot \mathbf{Q}_x^T.$$

Тем самым доказана индифферентность выражения  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T$ .

### 2.1.9. Физический смысл релаксационных параметров состояния среды

Для построения математической модели среды необходимо релаксационным параметрам состояния материала придать конкретный физический смысл. Сделать это можно следующим образом. Будем полагать, что поведение рассматриваемой смеси представлено с помощью схемы, показанной на рис. 2.1, а состоит из соединенных двух упругих и двух вязких (диссипативных) элементов. Они имеют нелинейные свойства и работают в области больших деформаций. Тензор напряжений представляет собой сумму напряжений упругих элементов материала.

Сразу возникает желание построить математическую модель, связав функциональной зависимостью скорости изменения напряжений с их величиной в упругих элементах системы и скоростями течения вязких элементов материала. Для этого потребуется использовать в определяющих уравнениях объективные производные от напряжений. Такой путь построения модели предлагается в ряде работ [93, 94, 97, 98, 182]. Первая попытка автора применить аналогичные идеи для моделирования массообменных процессов в смесях [183] вывела на следующие трудности.

1. Расчеты особенностей поведения смеси в условиях мгновенного циклического деформирования по любой траектории должны давать разумные результаты. Это может быть мгновенное нагружение вдоль первой оси прямоугольной декартовой системы координат. Далее мгновенное дополнительное нагружение вдоль второй оси. После этого мгновенная пропорциональная разгрузка сразу по двум осям. Исходное состояние следующего цикла должно совпадать с исходным состоянием предыдущего. Материал при деформировании с бесконечно большими скоростями должен вести себя как упругая система. Возможно это в том случае, когда связь между скоростью изменения напряжений и скоростью деформирования среды линейна.
2. Линейная связь между скоростью изменения напряжений и скоростью деформирования среды не позволяет описать все многообразие реального поведения эластомеров. Для повышения точности расчетов требуется идти по пути усложнения модели, введения новых упругих и вязких элементов. Таким путем построены определяющие уравнения в работах [98, 182].

По мнению автора возможно более простое описание свойств материала без использования в определяющих уравнениях объективной производной от напряжений. При этом вязкость диссипативных элементов может быть нелинейной функцией параметров состояния среды. В качестве отправных посылок для этого необходимо использовать зависимости, полученные из анализа кинематики деформирования упругих элементов материала.

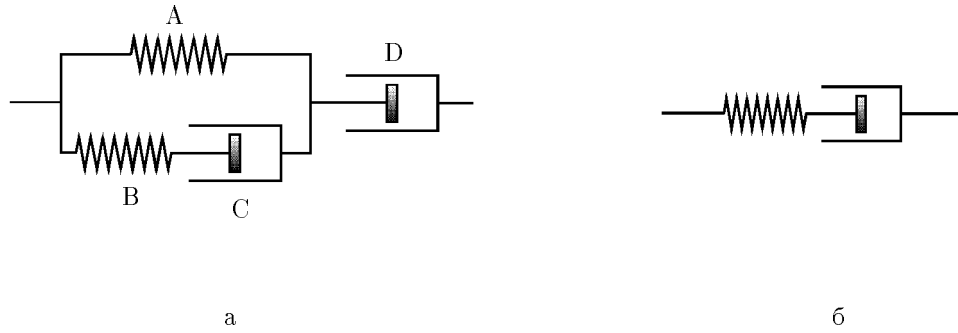


Рис. 2.1. Условная схема поведения смеси эластомер — жидкие низкомолекулярные компоненты. Общее поведение материала (а) можно представить с помощью упругого А, вязкого D и максвелловского ВС элементов соединенных друг с другом специальным образом. Максвелловский элемент (б) формируется действием упругого и вязкого механизмов

Будем считать, что параметры  $\lambda_i$  и  $\xi_i$  представляют собой кратности удлинений соответственно упругих элементов А и В (рис. 2.1, а). Рассмотрим скорости их изменения в два этапа. Вначале будем считать, что свойства смеси не зависят от параметров  $\xi_i$  (вязкость элемента С равна нулю и упругие деформации в элементе В не возникают). Материал представляет собой максвелловскую среду (рис. 2.1, в). Ее формируют элементы А и D. Под действием нагрузок происходит течение материала. Следующим шагом добавим параллельно упругому элементу А дополнительный максвелловский элемент (рис. 2.1, а), полученный с помощью еще одного упругого элемента В и вязкого С.

### Зависимость тензора скоростей течения материала от упругих характеристик состояния среды

Подробная расшифровка физического смысла скоростей изменения кратностей удлинений  $\lambda_i$  означает анализ произведения  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T$  в формуле (2.56). Его необходимо осуществить для того, чтобы записать по аналогии в удобной форме определяющие уравнения изменения состояния элементов В и С (рис. 2.1, а). В результате получим уравнения эволюции внутренних переменных  $\xi_i$ . Чтобы действовать по указанной схеме, осуществим преобразование произведения  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T$  с помощью следующих выкладок.

В рассматриваемом подходе упругопластический деформационный градиент может быть записан с помощью разложения Ли

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p.$$

Воспользовавшись полярным представлением упругого деформационного градиента

$$\mathbf{F}_e = \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{R}_e,$$

где тензора  $\mathbf{V}_e$  и  $\mathbf{R}_e$  удовлетворяют условию

$$\mathbf{R}_e^{-1} = \mathbf{R}_e^T,$$

$$\mathbf{V}_e = \mathbf{V}_e^T = \sqrt{\mathbf{B}_e}, \quad (2.77)$$

сформулируем пластический градиент в виде

$$\mathbf{F}_p = \mathbf{F}_e^{-1} \cdot \mathbf{F} = \mathbf{R}_e^T \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{F}.$$

Следовательно, свертка тензоров  $\mathbf{F}_p^T$  и  $\mathbf{F}_p$  определяется выражением

$$\mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{V}_e^{-2} \cdot \mathbf{F} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{B}_e^{-1} \cdot \mathbf{F}. \quad (2.78)$$

Тензор скоростей течения  $\mathbf{D}_p$  имеет следующую расшифровку

$$\begin{aligned} 2\mathbf{D}_p &= \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p \right) \cdot \mathbf{F}_p^{-1} = \\ &= \mathbf{R}_e^T \cdot \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{B}_e^{-1} \cdot \mathbf{F} \right) \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{R}_e. \end{aligned}$$

С учетом зависимостей (2.77) и (2.78) его можно представить в виде

$$\begin{aligned} 2\mathbf{D}_p &= \mathbf{R}_e^T \cdot \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{R}_e + \\ &+ \mathbf{R}_e^T \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{R}_e + \\ &+ \mathbf{R}_e^T \cdot \mathbf{V}_e \cdot \frac{\partial \mathbf{B}_e^{-1}}{\partial t} \cdot \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{R}_e \end{aligned}$$

Используя тождество

$$\frac{\partial \mathbf{B}_e^{-1}}{\partial t} = -\mathbf{B}_e^{-1} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \cdot \mathbf{B}_e^{-1}$$

и определение тензора  $\mathbf{V}_e$  (2.77), перепишем тензор  $\mathbf{D}_p$  в новой форме

$$\begin{aligned} 2\mathbf{D}_p &= \mathbf{R}_e^T \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \right. \\ &\left. + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{R}_e. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Конкретный вид произведения  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T$  следует из выражения (2.79)

$$\begin{aligned} 2\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T &= \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \right. \\ &\left. + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1}. \end{aligned}$$

Тензор скоростей деформирования материала  $\mathbf{D}$  (2.32) и спин  $\mathbf{W}$  (2.33) позволяет получить искомое равенство

$$2\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T = \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot (\mathbf{D} + \mathbf{W}^T) + (\mathbf{D} + \mathbf{W}) \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1}. \quad (2.80)$$

Из него следует, что произведение  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T$  полностью определяется тремя характеристиками: упругой деформацией (тензором  $\mathbf{B}_e$ ), скоростью деформирования (тензор  $\mathbf{D}$ ) и спином смеси (тензор  $\mathbf{W}$ ).

## Использование вязкоупругого деформационного градиента для описания релаксационных свойств среды

Как уже отмечалось ранее, нашей целью является создание математической модели, условная схема которой показана на рис. 2.1, а. При этом определяющие уравнения не должны содержать объективных производных по времени от составляющих тензора напряжений. Вязкость смеси должна быть нелинейной функцией параметров состояния.

На условной схеме модели (рис. 2.1, а) показаны два упругих и два вязких элемента. Построить их можно следующим образом. Введем в рассмотрение еще одно разложение упругопластического деформационного градиента  $\mathbf{F}$  на вязкоупругий  $\mathbf{F}_\xi$  и вязкий  $\mathbf{F}_v$ .

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_v.$$

Его полярное разложение определяется формулой

$$\mathbf{F}_\xi = \mathbf{V}_\xi \cdot \mathbf{R}_\xi,$$

где тензора  $\mathbf{V}_e$  и  $\mathbf{R}_e$  удовлетворяют равенствам

$$\mathbf{R}_\xi^{-1} = \mathbf{R}_\xi^T, \quad \mathbf{V}_\xi = \mathbf{V}_\xi^T = \sqrt{\mathbf{B}_\xi}, \quad \mathbf{B}_\xi = \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_\xi^T. \quad (2.81)$$

- Оговорим следующее условие. В рассматриваемой модели тензор  $\mathbf{F}_\xi$  должен быть индифферентным. Следовательно, индифферентными являются тензора  $\mathbf{V}_\xi$ ,  $\mathbf{B}_\xi$ ,  $\mathbf{R}_\xi$ .
- Главное отличие меры  $\mathbf{F}_\xi$  от меры  $\mathbf{F}_e$  состоит в том, что для нее не требуется выполнения условий совместности. Она не является производной от текущего радиус-вектора точек деформируемого компонента смеси по какому-либо вектору. Введем в модель еще одну тензорную характеристику вязкого поведения смеси.

$$\mathbf{D}_v = \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}_v^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_v^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_v}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_v^{-1} \right).$$

Она связана с тензорами  $\mathbf{R}_\xi$  и  $\mathbf{V}_\xi$  кинематической связью

$$2\mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T = \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{D} + \mathbf{W}^T) + (\mathbf{D} + \mathbf{W}) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1}. \quad (2.82)$$

Очевидно, что все выкладки, приведенные ранее для тензоров  $\mathbf{R}_e$ ,  $\mathbf{V}_e$ ,  $\mathbf{B}_e$ ,  $\mathbf{D}_e$  остались справедливыми и для тензоров  $\mathbf{R}_\xi$ ,  $\mathbf{V}_\xi$ ,  $\mathbf{B}_\xi$ ,  $\mathbf{D}_v$ . Все необходимые нам зависимости имеют сходное написание (табл. 2.1).

Правая часть равенства (2.82) представляет собой математическое выражение с индифферентными тензорами и объективной производной  $D\mathbf{B}_\xi/Dt$  от тензора  $\mathbf{B}_\xi$  (производной Лумана)

$$\frac{D\mathbf{B}_\xi}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} - \mathbf{W} \cdot \mathbf{B}_\xi - \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{W}^T.$$

Операции свертки, транспонирования, сложения, вычитания с индифферентными тензорами снова дают индифферентные тензора. Это означает следующее.

- Произведение  $\mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T$  является индифферентным.

Для скоростей изменения релаксационных параметров состояния смеси  $\xi_i$  разумно использовать уравнение

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \xi_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T). \quad (2.83)$$

Оно аналогично уравнению, определяющему скорости изменения кратностей удлинений  $\lambda_i$  (2.56). При этом будем считать, что величины  $\xi_i$  и  $\mathbf{j}_i$  являются собственными значениями и собственными векторами тензора  $\mathbf{V}_\xi$ .

$$\mathbf{V}_\xi = \sum_{i=1}^3 \xi_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i. \quad (2.84)$$

В итоге релаксационные параметры состояния смеси  $\xi_i$  приобрели следующий физический смысл. Они характеризуют собой кратности удлинений второго упругого элемента, показанного на условной схеме (рис. 2.1, а). Важно теперь обеспечить правильное соединений вязких и упругих элементов системы при формулировке определяющих уравнений. Мы располагаем всей необходимой информацией для построения математической модели.

### 2.1.10. Уточненный вид термодинамического неравенства

Вернемся к анализу термодинамического неравенства (2.38). Массовые плотности свободных энергий  $f_i$  зависят только от параметров  $\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3$  (согласно сделанного предположения (2.43)). В свою очередь величины  $\varphi_1, \dots, \varphi_N$  выражаются через характеристики содержания жидких компонентов смеси  $\rho_1^*, \dots, \rho_N^*$ . Они изменяются с течением времени (в противоположность неизменной характеристике  $\rho_0^*$ ). Поэтому мы в дальнейшем изложении всюду будем полагать в качестве изменяемых параметров состояния среды величины  $\theta, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3$ . Раскроем значения производных от плотностей  $f_i$ .

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial t} &= \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \frac{\partial \rho_k^*}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial f_i}{\partial \lambda_j} \frac{\partial \lambda_j}{\partial t} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial f_i}{\partial \xi_j} \frac{\partial \xi_j}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (2.85)$$

Суммирование по индексу  $k$  в выписанной формуле начинается не с нуля, а с единицы в соответствии с условием (2.22). Конкретный вид производных от параметров  $\lambda_i$  и  $\xi_i$  по времени  $t$  мы уже определили (2.56), (2.83). Используя два новых обозначения

$$\sigma_i^e = \lambda_i \sum_{k=0}^N \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \lambda_i}, \quad (2.86)$$

$$\sigma_i^d = \xi_i \sum_{k=0}^N \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \xi_i} \quad (2.87)$$



Таблица 2.1

## Подобие тензорных определяющих уравнений

1. Разложение Ли

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

2. Полярное разложение

$$\mathbf{F}_e = \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{R}_e, \quad \mathbf{F}_\xi = \mathbf{V}_\xi \cdot \mathbf{R}_\xi.$$

3. Тензорные параметры состояния

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_e^{-1} &= \mathbf{R}_e^T, & \mathbf{V}_e &= \mathbf{V}_e^T = \sqrt{\mathbf{B}_e}, & \mathbf{B}_e &= \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T, \\ \mathbf{R}_\xi^{-1} &= \mathbf{R}_\xi^T, & \mathbf{V}_\xi &= \mathbf{V}_\xi^T = \sqrt{\mathbf{B}_\xi}, & \mathbf{B}_\xi &= \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_\xi^T. \end{aligned}$$

4. Тензорные характеристики диссипативных процессов

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_p &= \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \right), \\ \mathbf{D}_v &= \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}_v^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_v^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_v}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_v^{-1} \right). \end{aligned}$$

5. Скорости изменений скалярных параметров состояния

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} &= \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T), \\ \frac{\partial \xi_i}{\partial t} &= \xi_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T). \end{aligned}$$

6. Кинематическая связь между тензорами

$$\begin{aligned} 2 \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T &= \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot (\mathbf{D} + \mathbf{W}^T) + (\mathbf{D} + \mathbf{W}) \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1}, \\ 2 \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T &= \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{D} + \mathbf{W}^T) + (\mathbf{D} + \mathbf{W}) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1}. \end{aligned}$$

и условие  $\mathbf{v}_0^* = 0$ , перепишем термодинамическое неравенство (2.38) в более удобном для анализа виде

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial \theta} + s_i \right) \frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{v}_i^* \cdot \left( \overset{*}{\nabla} f_i + s_i \overset{*}{\nabla} \theta \right) + \\ & + \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T) + \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T) + \\ & + \sum_{i=0}^N \sum_{k=1}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \frac{\partial \rho_k^*}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \mathbf{T} : \mathbf{D} - \mathbf{T} : \mathbf{W} - \\ & - \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T + \frac{1}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \leq 0. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Преобразуем рассматриваемое выражение (2.88), сгруппировав слагаемые с диадами  $\mathbf{b}_i \mathbf{b}_i$  и  $\mathbf{j}_i \mathbf{j}_i$ ,

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial \theta} + s_i \right) \frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \rho_i \mathbf{v}_i^* \cdot \left( \overset{*}{\nabla} f_i + s_i \overset{*}{\nabla} \theta \right) + \\
& + \left( \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i + \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i - \mathbf{T} \right) : \mathbf{D} - \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : \left( \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \right) - \\
& - \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : \left( \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T \right) + \sum_{i=0}^N \sum_{k=1}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \frac{\partial \rho_k^*}{\partial t} + \\
& + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \mathbf{T} : \mathbf{W} - \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i \right) : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T + \\
& + \frac{1}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \leq 0. \tag{2.89}
\end{aligned}$$

Учитывая, что скорости  $\mathbf{v}_i^*$  определены выражениями (2.10), справедливо равенство (2.23), и что законы сохранения массы (2.20) могут быть сформулированы в виде

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho_k^*}{\partial t} &= - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \rho_k \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \right) = \\
&= - \sqrt{I_3^*} \overset{*}{\nabla} \rho_k \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) - \sqrt{I_3^*} \rho_k \mathbf{F}^{-1} : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^T,
\end{aligned}$$

перепишем ограничение (2.89)

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial \theta} + s_i \right) \frac{\partial \theta}{\partial t} + \left( \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i + \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i - \mathbf{T} \right) : \mathbf{D} - \\
& - \sum_{i=1}^N \left[ \left( \sum_{k=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} \overset{*}{\nabla} \rho_i - \rho_i \overset{*}{\nabla} f_i - \rho_i s_i \overset{*}{\nabla} \theta \right) \cdot \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{f}_i \right] \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \\
& - \sum_{i=1}^N \left[ \mathbf{F}^{-1} \cdot \left( \sqrt{I_3^*} \rho_i \sum_{k=0}^N \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} \mathbf{I} + \mathbf{T}_i \right) \right] : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T - \\
& - \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : \left( \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \right) - \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : \left( \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T \right) - \\
& - \mathbf{T} : \mathbf{W} + \frac{1}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{h} \leq 0. \tag{2.90}
\end{aligned}$$

Таким образом, требование непротиворечивости математической модели первому и второму законам термодинамики свелось к удовлетворению неравенства диссипации, сформулированному в виде (2.90). Существует множество способов построить определяющие уравнения поведения материала, удовлетворяющие этому неравенству. Ниже приводится одна из возможных физически разумных систем уравнений. Рассмотрим ее.

## 2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА

### 2.2.1. Определяющие уравнения проходящих в материале процессов

Прежде, чем переходить к обсуждению всей системы определяющих уравнений, задающих термодинамические свойства смеси, необходимо сказать несколько слов о возможном способе моделирования течения. Самым простым и физически прозрачным способом является формулировка закона течения в виде равенства, связывающего девиатор напряжений с девиаторами деформационных мер и их объективными производными. При покомпонентной расшифровке такой закон течения представляет собой систему из пяти уравнений. Поэтому недопустимо использование понятия вектора  $\mathbf{x}_r$  в математической модели. Система уравнений не должна быть переопределенной. В рассматриваемой модели имеется только три функции, определяющие течение материала (компоненты вектора  $\mathbf{x}_r$ ). Их недостаточно для удовлетворения тензорного равенства, представляющего собой пять равенств при покомпонентной расшифровке закона течения.

Одним из способов построения неперепреопределенной математической модели является следующее допущение. Полагается, что в разложении Ли упругий и пластический деформационные градиенты не являются производными от одного радиус-вектора по другому. Это означает, что мы отказываемся от требования обязательного существования вектора  $\mathbf{x}_r$  и от формул (2.1), (2.2). Считаем, что упругий  $\mathbf{F}_e$  и пластический  $\mathbf{F}_p$  деформационные градиенты не являются результатом дифференцирования одного вектора по другому. В этом случае, неизвестными параметрами выступают не три компоненты вектора  $\mathbf{x}_r$ , а шесть независимых компонентов левого тензора упругих растяжений  $\mathbf{V}_e$ .

Сформулировать определяющие уравнения, удовлетворяющие неравенству диссипации (2.90), можно разными способами. Ниже предлагается один из них. Покажем, что математическая модель поведения смеси деформируемого и  $N$  жидких континуумов может быть представлена выражением массовой плотности энтропии

$$s_i = -\frac{\partial f_i}{\partial \theta}, \quad (2.91)$$

недиссипативной  $\mathbf{T}_e$  и диссипативной  $\mathbf{T}_d$  составляющей тензора напряжений  $\mathbf{T}$  действующих в материале

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_d = \sum_{i=1}^3 \sigma_i \mathbf{t}_i \mathbf{t}_i, \quad (2.92)$$

$$\mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i, \quad \mathbf{T}_d = \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i, \quad (2.93)$$

где  $\mathbf{t}_i$  — ортонормированная тройка собственных векторов тензора  $\mathbf{T}$ , тензорами напряжений, действующими на жидкие компоненты смеси

$$\mathbf{T}_i = -\sqrt{I_3^*} \rho_i \sum_{k=0}^N \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} \mathbf{I}, \quad (2.94)$$

недиссипативными  $\mathbf{f}_i^e$  и диссипативными  $\mathbf{f}_i^d$  слагаемыми сил взаимодействия континуумов  $\mathbf{f}_i$

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i^e + \mathbf{f}_i^d, \quad (2.95)$$

$$\mathbf{f}_i^e = \left( \sum_{k=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} \overset{*}{\nabla} \rho_i - \rho_i \overset{*}{\nabla} f_i - \rho_i s_i \overset{*}{\nabla} \theta \right) \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad (2.96)$$

$$\mathbf{f}_i^d = - \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0), \quad (2.97)$$

потоком тепла

$$\mathbf{h} = - \eta_\theta \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \theta. \quad (2.98)$$

Вязкоупругое поведение будем описывать с помощью релаксационного уравнения

$$\operatorname{dev} \mathbf{T}_d = 2\eta_v (\Phi_v - \Phi_p), \quad (2.99)$$

где девиатор  $\operatorname{dev} \Upsilon$  произвольного тензора второго ранга  $\Upsilon$  задается формулой

$$\operatorname{dev} \Upsilon = \Upsilon - \frac{1}{3} (\operatorname{tr} \Upsilon) \mathbf{I}, \quad \operatorname{tr} \Upsilon = \mathbf{I} : \Upsilon.$$

Тензоры  $\Phi_p$ ,  $\Phi_v$  имеют вид выражений

$$\begin{aligned} 2\Phi_p &= \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_e + \mathbf{B}_e \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_p)^T + \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_p) \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1}. \end{aligned} \quad (2.100)$$

$$\begin{aligned} 2\Phi_v &= \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_\xi + \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v)^T + \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1}, \end{aligned} \quad (2.101)$$

в которых вязкоупругий спин  $\mathbf{W}_v$  и спин течения  $\mathbf{W}_p$  определяются формулами

$$\mathbf{W}_p = -\nu_p (\mathbf{V}_e^{n_p} \cdot \mathbf{D}^{k_p} - \mathbf{D}^{k_p} \cdot \mathbf{V}_e^{n_p}), \quad (2.102)$$

$$\mathbf{W}_v = -\nu_v (\mathbf{V}_\xi^{n_v} \cdot \mathbf{D}^{k_v} - \mathbf{D}^{k_v} \cdot \mathbf{V}_\xi^{n_v}), \quad (2.103)$$

где  $n_p$ ,  $n_v$ ,  $k_p$ ,  $k_v$  — некоторые числа (показатели степени).

Определим закон течения уравнением

$$\operatorname{dev} \mathbf{T} = 2\eta_p \Phi_p. \quad (2.104)$$

Смысл функции  $\eta_p$  будет рассматриваться при дальнейшем обсуждении. В модели должны выполняться ограничения

$$\eta_p > 0, \quad \eta_v > 0, \quad \eta_\theta > 0 \quad (2.105)$$

и неравенство

$$\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho \mathbf{y}_i \cdot \mathbf{y}_k \geq 0 \quad (2.106)$$

для любого произвольного набора векторов  $\mathbf{y}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ). Величины  $\eta_{ik}^\rho$ ,  $\eta_\theta$ ,  $\eta_v$ ,  $\eta_p$ ,  $\nu_v$ ,  $\nu_p$  представляют собой функциями параметров состояния.

Рассмотрим выписанные выше уравнения более подробно. Основное внимание уделим их физическому смыслу. Некоторые зависимости понятны, часто используются в моделях. В то время, как уравнение теплопроводности, массообмена, закон вязкоупругого поведения и описание течения требуют детального обсуждения.

### Массовая плотность энтропии

Первое равенство в системе уравнений (2.91) фиксирует известное в термодинамике утверждение. Массовая плотность энтропии  $i$ -го континуума  $s_i$  равна производной от массовой плотности свободной энергии  $f_i$  по температуре  $\theta$ , взятой с противоположным знаком.

### Поток тепла

Равенство (2.98), переписанное с учетом связи между операторами набла в актуальной и отсчетной конфигурациях

$$\mathbf{h} = -\eta_\theta \nabla \theta,$$

представляет собой закон теплопроводности Фурье. Его физический смысл сводится к утверждению о том, что передача тепла в сплошной среде происходит всегда из более горячих областей материала в более холодные.

### Напряжения в материале

Выражения (2.92), (2.93) вместе с зависимостями (2.86), (2.87) известны в механике. Напряжения, действующие в материале, представляют собой сумму недиссипативных  $\mathbf{T}_e$  и диссипативных  $\mathbf{T}_d$  составляющих. Каждое из них вычисляется с помощью массовых плотностей свободной энергии компонентов смеси и определяется формулой, сходной по написанию с формулой для одного упругого континуума. По своему физическому смыслу эти выражения описывают упругие свойства элементов А и В рассматриваемого материала (рис. 2.1, а). В свою очередь, скалярные параметры  $\lambda_i$  и  $\xi_i$  являются кратностями упругих удлинений элементов А и В.

## 2.2.2. Математические зависимости между тензорными параметрами в модели

Прежде чем обсудить особенности описания процессов массообмена, теплопроводности, вязкоупругого поведения и течения, получим ряд вспомогательных равенств.

### Альтернативная форма записи выражений $\mathbf{T}_e : \Phi_p$ и $\mathbf{T}_d : \Phi_v$

В дальнейшем изложении нам потребуются две связи. Найдем их. Равенства (2.80), (2.82) и определения (2.100), (2.101) позволяют использовать в выкладках следующие соотношения

$$\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T = \Phi_p - \frac{1}{2} \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{W}_p^T + \mathbf{W}_p \cdot \mathbf{B}_e \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1}, \quad (2.107)$$

$$\mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T = \Phi_v - \frac{1}{2} \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{W}_v^T + \mathbf{W}_v \cdot \mathbf{B}_\xi \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1}. \quad (2.108)$$

Определения (2.77), (2.81) дают возможность записать их в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_e : \left( \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \right) &= \mathbf{T}_e : \Phi_p - \\ &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{T}_e : \left( \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{W}_p^T \cdot \mathbf{V}_e^{-1} + \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{W}_p \cdot \mathbf{V}_e \right), \end{aligned} \quad (2.109)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_d : \left( \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T \right) &= \mathbf{T}_d : \Phi_v - \\ &\quad - \frac{1}{2} \mathbf{T}_d : \left( \mathbf{V}_\xi \cdot \mathbf{W}_v^T \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1} + \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \mathbf{W}_v \cdot \mathbf{V}_\xi \right). \end{aligned} \quad (2.110)$$

Покажем, что вычитаемые выражения в правых частях равенств (2.109), (2.110) равны нулю. Для этого преобразуем их

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_e : \left( \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{W}_p^T \cdot \mathbf{V}_e^{-1} + \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{W}_p \cdot \mathbf{V}_e \right) &= \\ &= \left( \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{T}_e \cdot \mathbf{V}_e \right) : \mathbf{W}_p^T + \left( \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{T}_e \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \right) : \mathbf{W}_p, \\ \mathbf{T}_d : \left( \mathbf{V}_\xi \cdot \mathbf{W}_v^T \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1} + \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \mathbf{W}_v \cdot \mathbf{V}_\xi \right) &= \\ &= \left( \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \mathbf{T}_d \cdot \mathbf{V}_\xi \right) : \mathbf{W}_v^T + \left( \mathbf{V}_\xi \cdot \mathbf{T}_d \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1} \right) : \mathbf{W}_v \end{aligned}$$

и на основании определений (2.53), (2.84), (2.93) представим в следующей форме

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_e : \left( \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{W}_p^T \cdot \mathbf{V}_e^{-1} + \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{W}_p \cdot \mathbf{V}_e \right) &= \\ &= \left( \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\lambda_i} \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i \cdot \sum_{j=1}^3 \sigma_j^e \mathbf{b}_j \mathbf{b}_j \cdot \sum_{k=1}^3 \lambda_k \mathbf{b}_k \mathbf{b}_k \right) : \mathbf{W}_p^T + \\ &\quad + \left( \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i \cdot \sum_{j=1}^3 \sigma_j^e \mathbf{b}_j \mathbf{b}_j \cdot \sum_{k=1}^3 \frac{1}{\lambda_k} \mathbf{b}_k \mathbf{b}_k \right) : \mathbf{W}_p = \\ &= \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : \mathbf{W}_p^T + \sum_{i=1}^3 \sigma_i^e \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : \mathbf{W}_p, \\ \mathbf{T}_d : \left( \mathbf{V}_\xi \cdot \mathbf{W}_v^T \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1} + \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \mathbf{W}_v \cdot \mathbf{V}_\xi \right) &= \\ &= \left( \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\xi_i} \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i \cdot \sum_{j=1}^3 \sigma_j^d \mathbf{j}_j \mathbf{j}_j \cdot \sum_{i=k}^3 \xi_k \mathbf{j}_k \mathbf{j}_k \right) : \mathbf{W}_v^T + \\ &\quad + \left( \sum_{i=1}^3 \xi_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i \cdot \sum_{j=1}^3 \sigma_j^d \mathbf{j}_j \mathbf{j}_j \cdot \sum_{k=1}^3 \frac{1}{\xi_k} \mathbf{j}_k \mathbf{j}_k \right) : \mathbf{W}_v = \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : \mathbf{W}_v^T + \sum_{i=1}^3 \sigma_i^d \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : \mathbf{W}_v.$$

Поскольку двойная свертка симметричного и кососимметричного тензоров равна нулю, приходим к утверждениям

$$\mathbf{T}_e : \left( \mathbf{V}_e \cdot \mathbf{W}_p^T \cdot \mathbf{V}_e^{-1} + \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \mathbf{W}_p \cdot \mathbf{V}_e \right) = 0,$$

$$\mathbf{T}_d : \left( \mathbf{V}_\xi \cdot \mathbf{W}_v^T \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1} + \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \mathbf{W}_v \cdot \mathbf{V}_\xi \right) = 0.$$

В итоге рассматриваемые выражения (2.109), (2.110) принимают окончательную формулировку

$$\mathbf{T}_e : \left( \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \right) = \mathbf{T}_e : \Phi_p, \quad (2.111)$$

$$\mathbf{T}_d : \left( \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T \right) = \mathbf{T}_d : \Phi_v. \quad (2.112)$$

Они и являются искомыми связями.

### Равенство нулю первых инвариантов тензоров $\Phi_p$ , $\Phi_v$ и $\mathbf{D}_p$

Покажем, что первые инварианты тензоров  $\Phi_p$ ,  $\Phi_v$  и  $\mathbf{D}_p$  равны нулю. Осуществим для этого двойную свертку левой и правой частей равенства (2.104) с единичным тензором

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

Поскольку двойная свертка девиатора тензора с единичным тензором равна нулю, получаем первое искомое утверждение

$$\text{tr } \Phi_p = 0. \quad (2.113)$$

Аналогичным образом, используя зависимости (2.99) и (2.113) получаем второе равенство

$$\text{tr } \Phi_v = 0. \quad (2.114)$$

Для доказательства третьего равенства осуществим двойную свертку левой и правой частей связи (2.107) с тензором  $\mathbf{I}$

$$\mathbf{I} : \left( \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \right) = \mathbf{I} : \Phi_p + \frac{1}{2} \mathbf{I} : \left( \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{W}_p^T + \mathbf{W}_p \cdot \mathbf{B}_e \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \right). \quad (2.115)$$

Используя правила свертки произвольных тензоров  $\Upsilon$ ,  $\Xi$ ,  $\Theta$  второго ранга

$$\Theta : \left( \Xi \cdot \Upsilon \right) = \left( \Theta \cdot \Xi \right) : \Upsilon = \left( \Upsilon \cdot \Xi \right) : \Theta \quad (2.116)$$

и кососимметричность тензора  $\mathbf{W}_p$ , преобразуем второе слагаемое в правой части зависимости (2.115)

$$\mathbf{I} : \left( \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{W}_p^T + \mathbf{W}_p \cdot \mathbf{B}_e \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1} \right) = \mathbf{I} : \mathbf{W}_p^T + \mathbf{I} : \mathbf{W}_p = 0.$$

В итоге рассматриваемая связь (2.115), с учетом (2.113), принимает простой вид

$$\mathbf{I} : \left( \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \right) = 0,$$

т. е. справедливо равенство

$$\text{tr } \mathbf{D}_p = 0. \quad (2.117)$$

Полученные свойства первых инвариантов тензоров  $\Phi_p$ ,  $\Phi_v$  и  $\mathbf{D}_p$  будут существенно использоваться при анализе уравнений.

### 2.2.3. Описание массообменных процессов

Рассмотрим особенности моделирования массообменных процессов. Подставим для этого значения напряжений  $\mathbf{T}_i$ , действующих на  $i$ -ый континуум, и силы взаимодействия  $\mathbf{f}_i$  из формул (2.94)–(2.97) в уравнение движения (2.30)

$$\begin{aligned} \rho_i \mathbf{w}_i &= -\mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \left( \sqrt{I_3^*} \rho_i \sum_{k=0}^N \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} \mathbf{I} \right) + \\ &+ \left( \sum_{k=0}^N \sqrt{I_3^*} \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} \overset{*}{\nabla} \rho_i - \rho_i \overset{*}{\nabla} f_i - \rho_i s_i \overset{*}{\nabla} \theta \right) \cdot \mathbf{F}^{-1} - \\ &- \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) = \\ &= -\rho_i \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \left( \sqrt{I_3^*} \sum_{k=0}^N \rho_k \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} + f_i \right) - \\ &- \rho_i s_i \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \theta - \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0). \end{aligned} \quad (2.118)$$

Введем понятие химических потенциалов жидких компонентов смеси  $\mu_i$  как величин, определяемых с помощью выражений

$$\mu_i = m_i^\circ \frac{\partial}{\partial \rho_i^*} \left( \sum_{k=0}^N \rho_k^* f_k \right), \quad (2.119)$$

где  $m_i^\circ$  — масса одного моля  $i$ -го континуума. В результате закон движения (2.118), с учетом связи между операторами набла в актуальной и отсчетной конфигурациях, переписывается в следующей формулировке

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

Таким образом, движение  $i$ -го континуума происходит вследствие неоднородности химического потенциала  $\mu_i$  и поля температур  $\theta$ . При этом движению противодействуют силы вязкого взаимодействия компонентов смеси  $\eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)$ .



### 2.2.4. Описание тепловых эффектов

Для моделирования проходящих в среде процессов необходимо сформулировать уравнение теплопроводности. Оно выводится из закона сохранения энергии. Осуществим необходимые для этого преобразования. Подставим в закон сохранения энергии (2.34) с помощью связи (2.37) выражение массовой плотности  $e_i$  через характеристики  $f_i, \theta, s_i$

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} f_i \right) + \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} \theta \right) + \\
& + \sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \mathbf{T} : \mathbf{D} - \\
& - \mathbf{T} : \mathbf{W} - \sum_{i=1}^N \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_i : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0)^T + \\
& + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} = 0.
\end{aligned} \tag{2.120}$$

Раскроем значения производных по времени в равенстве (2.120) от величин  $f_i$ . Это можно сделать с помощью приведенных ниже формул. Первая из них получается на основе зависимостей (2.56), (2.86), (2.93) и имеет вид

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^N \sum_{j=1}^3 \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \lambda_j} \frac{\partial \lambda_j}{\partial t} &= \sum_{j=1}^3 \left( \lambda_j \sum_{i=0}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \lambda_j} \right) \left( \frac{1}{\lambda_j} \frac{\partial \lambda_j}{\partial t} \right) = \\
&= \mathbf{T}_e : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T).
\end{aligned}$$

Вторая формула выводится с помощью равенств (2.83), (2.87), (2.93)

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^N \sum_{j=1}^3 \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \xi_j} \frac{\partial \xi_j}{\partial t} &= \sum_{j=1}^3 \left( \xi_j \sum_{i=0}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \xi_j} \right) \left( \frac{1}{\xi_j} \frac{\partial \xi_j}{\partial t} \right) = \\
&= \mathbf{T}_d : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T).
\end{aligned}$$

Третья формула получается на основе связей (2.10), (2.20), (2.23)

$$\begin{aligned}
\sum_{i=0}^N \sum_{k=1}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \frac{\partial \rho_k^*}{\partial t} &= - \sum_{i=0}^N \sum_{k=1}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \overset{*}{\nabla} \cdot (\sqrt{I_3^*} \rho_k \mathbf{v}_k^*) = \\
&= - \sum_{i=0}^N \sum_{k=1}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \left( \overset{*}{\nabla} \rho_k \cdot \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) + \right. \\
& \quad \left. + \rho_k \sqrt{I_3^*} \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \right).
\end{aligned}$$

С учетом определений (2.94), (2.96) она представляется зависимостью

$$\sum_{i=0}^N \sum_{k=1}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \frac{\partial \rho_k^*}{\partial t} = \sum_{k=1}^N \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_k : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^T -$$

$$- \sum_{k=1}^N (\mathbf{f}_k^e + \rho_k \overset{*}{\nabla} f_k \cdot \mathbf{F}^{-1} + \rho_k s_k \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1}) \cdot (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0).$$

Продолжим преобразования. Воспользовавшись полученными выражениями, раскроем в уравнении (2.120) производную по времени

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial t} &= \sum_{i=0}^N \rho_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial f_i}{\partial \lambda_j} \frac{\partial \lambda_j}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial f_i}{\partial \xi_j} \frac{\partial \xi_j}{\partial t} + \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial \rho_k^*} \frac{\partial \rho_k^*}{\partial t} \right) = \\ &= \sum_{i=0}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{T}_e : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T) + \\ &+ \mathbf{T}_d : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T) + \sum_{k=1}^N \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}_k : \overset{*}{\nabla} (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)^T - \\ &- \sum_{k=1}^N (\mathbf{f}_k^e + \rho_k \overset{*}{\nabla} f_k \cdot \mathbf{F}^{-1} + \rho_k s_k \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1}) \cdot (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0). \end{aligned}$$

Симметричность полного тензора напряжений  $\mathbf{T}$  и кососимметричность тензора  $\mathbf{W}$  обращают в ноль результат их двойной свертки

$$\mathbf{T} : \mathbf{W} = 0. \quad (2.121)$$

Поэтому уравнение (2.120) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \frac{\partial f_i}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{T}_e : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T) + \\ + \mathbf{T}_d : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T) + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} - \\ - \sum_{k=1}^N (\mathbf{f}_k^e + \rho_k \overset{*}{\nabla} f_k \cdot \mathbf{F}^{-1} + \rho_k s_k \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1}) \cdot (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) + \\ + \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} f_i + \sum_{i=0}^N \rho_i s_i \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} \theta \right) + \\ + \sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \mathbf{T} : \mathbf{D} = 0. \end{aligned}$$

Из него, используя выражения (2.10), (2.91), (2.92), (2.95), получаем зависимость

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i^d \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} - \\ - \mathbf{T}_e : (\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T) - \mathbf{T}_d : (\mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T) = 0, \end{aligned} \quad (2.122)$$

которая определяет закон совместного изменения энтропий компонентов смеси. Она далека от желаемой формулировки искомого уравнения теплопроводности. Требуется привести к более удобному виду слагаемые, отвечающие за описание диссипативных процессов.

Преобразуем закон поведения смеси (2.122), используя соотношения (2.111), (2.112)

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i^d \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} - \\ - \mathbf{T}_e : \Phi_p - \mathbf{T}_d : \Phi_v = 0. \end{aligned}$$

С помощью тождества

$$\mathbf{T}_e : \Phi_p + \mathbf{T}_d : \Phi_v = (\mathbf{T}_e + \mathbf{T}_d) : \Phi_p + \mathbf{T}_d : (\Phi_v - \Phi_p) \quad (2.123)$$

и определений (2.92), (2.97), (2.99), (2.104) представим его в виде

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) - \\ - \frac{1}{2\eta_p} \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T} - \frac{1}{2\eta_v} \mathbf{T}_d : \text{dev } \mathbf{T}_d + \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h} = 0. \end{aligned}$$

Тождества

$$\mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T} = \text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}, \quad \mathbf{T}_d : \text{dev } \mathbf{T}_d = \text{dev } \mathbf{T}_d : \text{dev } \mathbf{T}_d \quad (2.124)$$

позволяют записать интересующую нас зависимость в окончательной форме

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i^* \cdot \overset{*}{\nabla} s_i \right) = d - \mathbf{F}^{-T} : \overset{*}{\nabla} \mathbf{h}, \quad (2.125)$$

где плотность диссипации в отсчетной конфигурации  $d$  определяется выражением

$$\begin{aligned} d = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \frac{1}{2\eta_p} \text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T} + \\ + \frac{1}{2\eta_v} \text{dev } \mathbf{T}_d : \text{dev } \mathbf{T}_d. \end{aligned} \quad (2.126)$$

Эта связь и представляет собой искомый закон теплопроводности. Изменение энтропии системы происходит за счет переноса ее потоками компонентов смеси, за счет теплообмена среды с соседними областями, в результате выделения тепла при совершении релаксационных переходов в деформируемом континууме, вязкого течения среды, диссипации энергии в результате сопротивления движению компонентов смеси друг относительно друга. В соответствии с ограничениями (2.105) и (2.106) плотность необратимой диссипации энергии  $d$  не может быть отрицательной величиной.

### 2.2.5. Неравенство диссипации

Для непротиворечивости рассматриваемой модели законам термодинамики необходимо гарантировать с помощью определяющих уравнений выполнение неравенства (2.90). Убедимся в его справедливости. Используя выражения (2.91)–(2.98), (2.121), преобразуем ограничение (2.90)

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \mathbf{T}_e : \left( \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T \right) + \\ + \mathbf{T}_d : \left( \mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T \right) + \frac{\eta_\theta}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \theta \geq 0. \end{aligned}$$

Учитывая равенства (2.111), (2.112), (2.123), запишем его в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \mathbf{T} : \Phi_p + \mathbf{T}_d : (\Phi_v - \Phi_p) + \\ & + \frac{\eta_\theta}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \theta \geq 0. \end{aligned}$$

Связи (2.99), (2.104), (2.124) позволяют нам получить окончательную форму неравенства диссипации

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) + \frac{1}{2\eta_p} \text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T} + \\ & + \frac{1}{2\eta_v} \text{dev } \mathbf{T}_d : \text{dev } \mathbf{T}_d + \frac{\eta_\theta}{\theta} \overset{*}{\nabla} \theta \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \theta \geq 0. \end{aligned}$$

Первое слагаемое неотрицательно в соответствии с условием (2.106). Поскольку параметры  $\eta_p$ ,  $\eta_v$ ,  $\eta_\theta$  положительны, неотрицательность остальных слагаемых очевидна. Предложенная модель удовлетворяет термодинамическому ограничению.

## 2.2.6. Моделирование вязкоупругого поведения смеси

### Релаксационные процессы

Выражение (2.99) есть не что иное, как закон релаксации механических характеристик среды. Он позволяет описать явление релаксации напряжений в численных расчетах свойств среды с фиксированной во времени деформацией. В условиях приложения постоянной нагрузки в решении будет моделироваться ползучесть материала. В задачах нагружения среды по заданной траектории проявятся ее вязкоупругие свойства. Важно подчеркнуть при этом, что величина  $\eta_v$  представляет собой неотрицательную функцию параметров состояния среды. Поэтому закон релаксации (2.99) в общем случае существенно нелинеен.

По своему физическому смыслу тензоры  $\Phi_p$  и  $\Phi_v$  в уравнении релаксации играют роль характеристик скоростей движения поршней в вязких элементах С и D на условной схеме поведения среды (рис. 2.1, а). Напряжения в упругом элементе В связаны с движением поршня С относительно поршня D с помощью вязкоупругого закона (2.99). Но это только наглядная иллюстрация модели. Уравнения оперируют тензорными параметрами состояния и определяют свойства материала в произвольном виде нагружения.

Рассмотрим основные свойства среды, моделируемые с помощью уравнения релаксации (2.99). Установим, по какому закону происходит изменение во времени значение произведения  $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ . Осуществим для этого двойную свертку левой и правой частей в определении (2.101) с единичным тензором

$$\begin{aligned} 2\mathbf{I} : \Phi_v &= \mathbf{I} : \left[ \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_\xi + \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v)^T + \right. \right. \\ & \left. \left. + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1} \right]. \end{aligned}$$

Используя правила свертки тензоров второго ранга (2.116) и кососимметричность тензоров  $\mathbf{W}$  и  $\mathbf{W}_v$ , получаем условие

$$2 \operatorname{tr} \Phi_v = 2 \operatorname{tr} \mathbf{D} - \mathbf{B}_\xi^{-1} : \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t}. \quad (2.127)$$

Последнее слагаемое в правой части выражения можно расписать через собственные вектора и собственные значения тензора  $\mathbf{B}_\xi$ . С помощью тождества, справедливого для произвольной ортонормированной тройки векторов  $\mathbf{z}_i = \mathbf{z}_i(t)$

$$\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i : \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{z}_k \mathbf{z}_k = 0,$$

получаем зависимость

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_\xi^{-1} : \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} &= \sum_{i=1}^3 \xi_i^{-2} \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i : \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=1}^3 \xi_i^2 \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i \right) = \\ &= \sum_{i=1}^3 \xi_i^{-2} \frac{\partial \xi_i^2}{\partial t} = 2 \frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\xi_1 \xi_2 \xi_3) \right). \end{aligned}$$

Из нее следует, что равенство (2.127) с учетом (2.114) имеет вид

$$\operatorname{tr} \mathbf{D} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\xi_1 \xi_2 \xi_3) \right). \quad (2.128)$$

Эту формулу можно использовать при решении конкретных задач.

Отметим, что из условий (2.113), (2.114) следуют утверждения

$$\Phi_p = \operatorname{dev} \Phi_p, \quad \Phi_v = \operatorname{dev} \Phi_v$$

и равенство (2.99) может быть сформулировано в виде

$$\operatorname{dev} \mathbf{T}_d = 2\eta_v (\operatorname{dev} \Phi_v - \operatorname{dev} \Phi_p). \quad (2.129)$$

Тензора  $\Phi_p$ ,  $\Phi_v$  являются индифферентными. Следует это из связей (2.102), (2.103), (2.107), (2.108), индифферентности произведений  $\mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T$  и  $\mathbf{R}_\xi \cdot \mathbf{D}_v \cdot \mathbf{R}_\xi^T$ , индифферентности тензоров  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{V}_e$ ,  $\mathbf{V}_\xi$ ,  $\mathbf{B}_e$ ,  $\mathbf{B}_\xi$ .

### Связь между третьими инвариантами тензоров $\mathbf{V}_e$ и $\mathbf{V}_\xi$

Рассмотрим подробно, как связаны друг с другом произведения кратностей удлинений  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  и  $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ . Для этого просуммируем по  $i$  равенства (2.56), деленные соответственно на величины  $\lambda_i$  ( $i=1, 2, 3$ )

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{\lambda_i} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T).$$

Поскольку выполняется тождество

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{\lambda_i} \frac{\partial \lambda_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \right)$$

и единичный тензор может быть представлен с помощью ортонормированной тройки векторов  $\mathbf{b}_i$

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i,$$

рассматриваемое выражение принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \right) = \mathbf{I} : (\mathbf{D} - \mathbf{R}_e \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{R}_e^T) = \text{tr } \mathbf{D} - \text{tr } \mathbf{D}_p.$$

Требование равенства нулю первого инварианта тензора скоростей течения (2.117) приводит к зависимости

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \right) = \text{tr } \mathbf{D}, \quad (2.130)$$

которая в соответствии с условием (2.128) означает равенство

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\xi_1 \xi_2 \xi_3) \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) \right).$$

- Если в отсчетный момент времени для всех точек смеси выполнялась связь

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \xi_1 \xi_2 \xi_3, \quad (2.131)$$

то она останется справедливой для всех последующих моментов времени независимо от особенностей протекания тепло- и массообменных процессов и особенностей деформирования материала. Уравнение (2.131) целесообразно использовать как запись одного из определяющих уравнений в модели.

## Релаксационные процессы в приближении малых деформаций

По своей сути уравнение релаксации (2.129) представляет собой обобщение на случай конечных деформаций хорошо известной в литературе вязкоупругой модели с малыми деформациями. Покажем это. Рассмотрим среду, в которой отсутствует течение материала. Пластический деформационный градиент представляет собой единичный тензор

$$\mathbf{F}_p = \frac{\partial \mathbf{x}_r(t, \mathbf{x}_*)}{\partial \mathbf{x}_*} = \mathbf{I}.$$

Следовательно, упругопластический деформационный градиент равен упругому

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \quad (2.132)$$

и выполняются условия

$$\mathbf{D}_p = \mathbf{W}_p = 0.$$

В соответствии с определением (2.107) это означает равенство нулю тензора  $\Phi_p$

$$\Phi_p = 0. \quad (2.133)$$

Считаем процесс изотермическим, массообмен жидких компонентов смеси не происходит. Кроме того будем полагать, что линейризация уравнений осуществляется около начального ненагруженного состояния, которому соответствуют единичные значения кратностей удлинений

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = 1.$$

Установим кинематические связи между тензорами в предположения малости деформаций. Используем для записи уравнений следующие обозначения

$$\mathbf{V}_e \approx \mathbf{I} + \mathbf{\Lambda}_e, \quad \mathbf{V}_\xi \approx \mathbf{I} + \mathbf{\Lambda}_\xi,$$

где тензора  $\mathbf{\Lambda}_e$ ,  $\mathbf{\Lambda}_\xi$  и скаляры  $\Delta\lambda_i$ ,  $\Delta\xi_i$  имеют смысл выражений

$$\begin{aligned} \mathbf{\Lambda}_e &= \Delta\lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i, & \Delta\lambda_i &= \lambda_i - 1, \\ \mathbf{\Lambda}_\xi &= \Delta\xi_i \mathbf{j}_i \mathbf{j}_i, & \Delta\xi_i &= \xi_i - 1 \end{aligned}$$

и представляют собой величины первого порядка малости. В линейном приближении выполняются равенства

$$\mathbf{B}_e \approx \mathbf{I} + 2\mathbf{\Lambda}_e, \quad \mathbf{B}_\xi \approx \mathbf{I} + 2\mathbf{\Lambda}_\xi, \quad \mathbf{V}_\xi^{-1} \approx \mathbf{I} - \mathbf{\Lambda}_\xi \quad (2.134)$$

и справедлива зависимость

$$\frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \approx 2 \frac{\partial \mathbf{\Lambda}_\xi}{\partial t}.$$

Это означает, что определение (2.101) с учетом (2.134), кососимметричности тензоров  $\mathbf{W}$ ,  $\mathbf{W}_v$  и малости характеристик  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{W}$ ,  $\mathbf{W}_v$  принимает вид

$$\mathbf{\Phi}_v \approx \mathbf{D} - \frac{\partial \mathbf{\Lambda}_\xi}{\partial t}. \quad (2.135)$$

Кроме того, используя условие (2.132), а также требование малости деформаций и поворотов среды, легко прийти к заключению, что тензор скоростей деформирования материала  $\mathbf{D}$  определяется выражением

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}) \cdot \mathbf{F}^{-1} \right) \approx \frac{\partial \mathbf{\Lambda}_e}{\partial t}. \quad (2.136)$$

Необходимые кинематические связи получены. Можно переходить к формулировке релаксационного уравнения.

Поскольку нас интересуют изотропные материалы, упругие свойства элементов  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  на условной схеме (рис. 2.1, а) описываются с помощью изотропного закона Гука. Между девиаторами тензоров  $\mathbf{T}_e$ ,  $\mathbf{T}_d$  и  $\mathbf{\Lambda}_e$ ,  $\mathbf{\Lambda}_\xi$  выполняется соотношения

$$\text{dev } \mathbf{T}_e \approx 2c_\mu^e \text{dev } \mathbf{\Lambda}_e, \quad (2.137)$$

$$\text{dev } \mathbf{T}_d \approx 2c_\mu^d \text{dev } \mathbf{\Lambda}_\xi, \quad (2.138)$$

где  $c_\mu^e$ ,  $c_\mu^d$  — модули сдвига упругих элементов. Это означает, что уравнение релаксации (2.129) в рассматриваемом приближении (2.133), (2.135) имеет вид

$$\text{dev } \mathbf{T}_d \approx 2\eta_v \text{dev } \mathbf{D} - 2\eta_v \frac{\partial}{\partial t} \left( \text{dev } \mathbf{\Lambda}_\xi \right).$$

С помощью (2.138) оно может быть записано в виде закона поведения материала

$$\text{dev } \mathbf{T}_d \approx -\frac{\eta_v}{c_\mu^d} \frac{\partial}{\partial t} \left( \text{dev } \mathbf{T}_d \right) + 2\eta_v \text{dev } \mathbf{D}. \quad (2.139)$$

Продифференцировав уравнение (2.137) по времени, получим зависимость

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \text{dev } \mathbf{T}_e \right) \approx 2c_\mu^e \frac{\partial}{\partial t} \left( \text{dev } \mathbf{\Lambda}_e \right).$$

Умножим ее на величину  $\eta_\nu/c_\mu^d$  и сложим с равенствами (2.137) и (2.139). Принимая во внимание, что тензор напряжений является суммой недиссипативной и диссипативной составляющих (2.92), и учитывая условие (2.136), приходим к окончательному результату

$$\operatorname{dev} \mathbf{T} + a \frac{\partial}{\partial t} \left( \operatorname{dev} \mathbf{T} \right) \approx b_0 \operatorname{dev} \mathbf{\Lambda}_e + b_1 \frac{\partial}{\partial t} \left( \operatorname{dev} \mathbf{\Lambda}_e \right), \quad (2.140)$$

где

$$a = \frac{\eta_\nu}{c_\mu^d}, \quad b_0 = 2c_\mu^e, \quad b_1 = 2\eta_\nu \left( 1 + \frac{c_\mu^e}{c_\mu^d} \right).$$

Это хорошо известная из литературы формулировка закона линейного вязкоупругого поведения материала в условиях малых деформаций.

Часто для моделирования свойств среды применительно к конечным деформациям используется математическая запись, аналогичная по форме уравнению (2.140). В ней вместо обычной производной по времени стоят объективные производные и вносятся уточнения в правую часть равенства (2.140). Примером такого подхода является модель [93]. Подобная формулировка уравнения релаксации возможна только при пропорциональной зависимости между тензором напряжений и его объективной производной по времени, причем коэффициент пропорциональности должен быть обязательно константой. В противном случае нарушается требование повторяемости процесса в циклических условиях деформирования при совершении большого числа циклов. В отличие от указанного подхода существенной чертой рассматриваемой модели является следующее.

- *В определяющих уравнениях не используются объективные производные от тензоров напряжений. Вязкость  $\eta_\nu$  является нелинейной функцией параметров состояния материала.*

### 2.2.7. Моделирование течения

Рассмотрим возможные варианты конкретизации закона течения среды (2.104).

#### Течение упруговязкой жидкости

Свойства жидкости, моделирующей движение расплава или раствора полимера, получается при использовании в качестве величин  $\eta_p$  и  $\nu_p$  непрерывных функций параметров состояния смеси

$$\begin{aligned} \eta_p &= \eta_p(\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3), \\ \nu_p &= \nu_p(\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3). \end{aligned}$$

В представляющих практический интерес задачах напряжения не могут принимать бесконечных значений. Поэтому, из уравнения (2.104), следует вывод о малости меры  $\Phi_p$  при больших значениях вязкости течения среды  $\eta_p$

$$\Phi_p = \frac{\operatorname{dev} \mathbf{T}}{2\eta_p} \approx 0.$$

Рассмотрим поведение материала в предельном случае, когда величины  $\eta_p$  и  $\nu_p$  принимают следующие значения

$$\eta_p = \infty, \quad \nu_p = 0.$$



Способность материала течь в этом случае характеризуется равенством нулю тензора  $\Phi_p$ . Требование обращения в ноль  $\nu_p$  существенно используется в приводимых ниже выкладках. Учитывая вид меры скорости течения (2.100), приходим к условию

$$\mathbf{B}_e \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_e + \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{W}^T + \mathbf{W} \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} = 0.$$

С помощью формул (2.32), (2.33), (2.53) его можно представить выражением

$$\begin{aligned} & \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right) \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T + \\ & + \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \right)^T + \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T - \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T) = 0, \end{aligned}$$

т. е. равенством

$$\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T - \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T) = 0. \quad (2.141)$$

С помощью мультипликативного разложения упругопластического деформационного градиента на упругий и пластический (2.4) запишем закон течения смеси (2.141) в виде

$$\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_e^T) + \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p) \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{F}_e^T - \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T) = 0.$$

Раскрывая производные по времени, получаем условие

$$\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_e^T + \mathbf{F}_e \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} \cdot \mathbf{F}_e^T = 0,$$

которое можно представить уравнением

$$\mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}_p^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_p}{\partial t} \cdot \mathbf{F}_p^{-1} = 0.$$

Данное равенство эквивалентно требованию

$$\mathbf{F}_p^{-T} \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p) \cdot \mathbf{F}_p^{-1} = 0.$$

Автоматическое его выполнение возможно при независимости деформационной меры  $\mathbf{F}_p^T \cdot \mathbf{F}_p$  от времени. Мы пришли к следующему выводу.

- Течение деформируемого компонента смеси невозможно при бесконечном значении вязкости  $\eta_p$  и нулевом значении коэффициента  $\nu_p$ .

## Жидкость Бингама

Поведение среды как жидкости Бингама можно моделировать путем задания следующих функций  $\eta_p$  и  $\nu_p$

$$\eta_p = \begin{cases} \infty, & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} \leq \sigma_p, \\ \eta_p(\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3), & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} > \sigma_p, \end{cases}$$

$$\nu_p = \begin{cases} 0, & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} \leq \sigma_p, \\ \nu_p(\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3), & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} > \sigma_p, \end{cases}$$

где  $\sigma_p$  — предел текучести материала. При значениях характеристики сдвиговых напряжений  $\sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}}$  меньших или равных  $\sigma_p$  смесь ведет себя как вязкоупругий материал; при значениях больших чем  $\sigma_p$  она начинает течь как вязкоупругая жидкость.

## Пластическое течение материала

Уравнение пластического течения в условиях конечных деформаций получается при задании следующих функций  $\eta_p$  и  $\nu_p$

$$\eta_p = \begin{cases} \infty, & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} \leq \sigma_p(g), \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}}{\Phi_p : \Phi_p}}, & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} > \sigma_p(g), \end{cases}$$

$$\nu_p = \begin{cases} 0, & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} \leq \sigma_p(g), \\ \nu_p(\theta, \varphi_1, \dots, \varphi_N, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3), & \sqrt{\text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T}} > \sigma_p(g). \end{cases}$$

Изотропное упрочнение задается функцией

$$\sigma_p = \sigma_p(g),$$

в которой рост параметра  $g$  должен определяться с помощью уравнения накопления пластической деформации. Его необходимо ввести дополнительно в модель.

### 2.2.8. Выводы по математической модели

Основная информация о рассматриваемой математической модели поведения пластифицированного эластомерного материала представлена в табл. 2.2 — табл. 2.4. Все процессы в смеси описываются уравнениями: 1) движения среды; 2) движения жидких компонентов смеси; 3) неразрывности компонентов смеси; 4) релаксации механических свойств среды; 5) течения; 6) теплопроводности.

Причиной появления диффузионных процессов являются неоднородности по пространству распределения химических потенциалов жидких компонентов смеси и неоднородность распределения температуры. Результат этот получен в качестве следствия, а не заложен в теорию в виде исходной посылки (как это делается в линейной

Таблица 2.2

**Параметры состояния смеси и скоростей его изменения**

1. Радиус-векторы  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{x}_*$  положения точек деформируемого компонента смеси в текущий  $t$  и отсчетный  $t_*$  моменты времени.
2. Скорости движения компонентов смеси  $\mathbf{v}_i$ .
3. Упругопластический  $\mathbf{F}$ , упругий  $\mathbf{F}_e$ , пластический  $\mathbf{F}_p$ , вязкоупругий  $\mathbf{F}_\xi$  и вязкий  $\mathbf{F}_v$  деформационные градиенты

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p = \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_v = \frac{\partial \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_*)}{\partial \mathbf{x}_*}.$$

4. Левый тензор Коши — Грина  $\mathbf{B}_e$  и левый тензор упругого растяжения  $\mathbf{V}_e$  смеси

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

5. Тензор скоростей деформирования и спин среды

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

6. Температура  $\theta$ .
7. Доли жидких компонентов смеси

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

8. Плотность  $i$ -го континуума в отсчетной  $\rho_i^*$  и актуальной  $\rho_i$  конфигурациях.

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

9. Релаксационная мера  $\mathbf{B}_\xi$  и тензор релаксации  $\mathbf{V}_\xi$  смеси

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

10. Характеристика относительной скорости движения  $i$ -го континуума

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

11. Меры скоростей течения  $\Phi_p$  и релаксирования  $\Phi_v$  смеси

$$\begin{aligned} 2 \Phi_p &= \mathbf{V}_e^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_e \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_e + \mathbf{B}_e \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_p)^T + \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_p) \cdot \mathbf{B}_e - \frac{\partial \mathbf{B}_e}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_e^{-1}, \\ 2 \Phi_v &= \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_\xi + \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v)^T + \right. \\ &\quad \left. + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1}. \end{aligned}$$

Таблица 2.3

**Параметры, определяющие свойства материала**

1. Объемная плотность свободной энергии смеси

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

2. Тензор истинных напряжений (тензор напряжений Коши)

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

3. Недиссипативная  $\mathbf{T}_e$  и диссипативная  $\mathbf{T}_d$  составляющие тензора напряжений

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

4. Массовые плотности энтропии компонентов смеси

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

5. Химические потенциалы жидких компонентов смеси

$$\mu_i = m_i^0 \frac{\partial w}{\partial \rho_i^*}.$$

6. Поток тепла

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

7. Спин течения среды и вязкоупругий спин

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

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

8. Термодинамические функции  $\nu_p, \nu_v, \eta_p, \eta_v, \eta_\theta, \eta_{ik}^\rho$ .

9. Ограничение на выбор термодинамических функций

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

$$\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho \mathbf{y}_i \cdot \mathbf{y}_k \geq 0 \text{ для любого набора векторов } \mathbf{y}_i.$$

Таблица 2.4

## Законы поведения смеси

1. Уравнение движения среды

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

2. Уравнения движения жидких компонентов смеси

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

3. Уравнения неразрывности компонентов смеси

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

4. Уравнение релаксации

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

5. Уравнение течения

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

6. Уравнение теплопроводности

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

$$d = d_\rho + d_v + d_p.$$

7. Плотность диссипации энергии при массообмене  $d_\rho$ , в релаксационных процессах  $d_v$  и при течении смеси  $d_p$ 

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

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

термодинамике). Показано, что химические потенциалы жидких компонентов смеси являются скалярными функциями и зависят от напряженно-деформированного состояния среды. Течение материала, релаксационные и массообменные процессы вызывают нагрев смеси и рассеивание энергии в результате теплообмена с окружающей средой.

Свойства материала задаются скалярными функциями  $f_i$ ,  $\eta_v$ ,  $\eta_\theta$ ,  $\eta_{ik}^\rho$ ,  $\nu_p$ ,  $\nu_v$ . Их необходимо определять экспериментально. Они являются функциями параметров состояния материала  $\theta$ ,  $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ ,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ,  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ . Вопрос о выборе вида функции  $\eta_p$  решается в соответствии с тем, какую модель течения лучше использовать для данной смеси (течение упруговязкой жидкости, жидкость Бингама или теорию пластического течения).

Составляющие тензора напряжений среды  $\mathbf{T}_e$  и  $\mathbf{T}_d$ , плотности энтропии компонент смеси  $s_i$ , химические потенциалы жидких компонентов материала  $\mu_i$  однозначно выражаются через плотности свободных энергий  $f_i$ .

### 2.3. ПРОВЕРКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕОРИИ СМЕСЕЙ В ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ ЗАДАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА

В практических задачах математического моделирования поведения полимерных материалов возникают ситуации, когда требуется описать поведение высокоразбавленного раствора полимера, особенностей взаимодействия его с газовой средой. Полимерная (деформируемая фаза смеси) может не содержаться в исходном состоянии материала, возникать из раствора низкомолекулярных жидких компонентов в результате реакции полимеризации. Вязкоупругое поведение среды проявится только в дальнейшей истории жизни раствора в результате возникновения сетки полимерных цепей с химическими, физическими и топологическими узлами. Математические модели позволяют осуществлять описание процессов появления деформируемого компонента в смеси только в том случае, когда эти модели могут (при изменении значений соответствующих параметров состояния) описывать процессы в смесях низкомолекулярных компонентов. Возможность осуществления такого предельного перехода в используемой нами теории рассматривается ниже.

Целью дальнейшего изложения является получение из выписанных выше общих определяющих уравнений двух частных случаев. Речь идет о моделировании поведения смеси вязких жидкостей и смеси газов. Описание их движения чаще всего осуществляется в актуальной конфигурации. Переход к ней осуществляется обычным образом. Необходимо уточнить только одно выражение. Речь идет о сумме

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

которую с помощью нового обозначения

$$\eta_{i0}^\rho = - \sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho$$

Таблица 2.5

**Основные уравнения теории смеси (актуальная конфигурация)**

1. Уравнение движения среды

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{w}_i - \nabla \cdot \mathbf{T} = 0.$$

2. Уравнения движения жидких компонентов смеси

$$\rho_i \mathbf{w}_i = - \frac{\rho_i}{m_i^0} \nabla \cdot \boldsymbol{\mu}_i - \rho_i s_i \nabla \cdot \boldsymbol{\theta} - \sum_{k=0}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_i), \quad (i > 0).$$

3. Уравнения неразрывности компонентов смеси

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = 0.$$

4. Уравнение теплопроводности

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla s_i \right) = d - \nabla \cdot \mathbf{h}.$$

можно представить выражением

$$\sum_{k=1}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) = \sum_{k=0}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_i).$$

В конечном итоге определяющие уравнения в эйлеровых координатах принимают вид, приведенный в табл. 2.5.

### 2.3.1. Свойства вязкотекучей смеси при больших значениях упругих констант

Покажем, что существуют предельные переходы, позволяющие из рассматриваемой математической модели материала получать в частном случае модель смеси жидкостей или модель смеси газов. Возможно это при определенном выборе выражения плотности свободной энергии и значений упругих констант. Остановимся на варианте записи уравнений, в которых полагается, что плотность деформируемого компонента смеси отлична от нуля

$$\rho_0^* \neq 0.$$

#### Предельный переход, позволяющий рассматривать смесь деформируемого и жидких континуумов как смесь жидкостей

Предлагаемая в диссертационной работе модель описывает естественным образом частный случай поведения материала — ньютоновское течение. Возникает такой режим поведения среды в ситуации, когда константы, отвечающие за упругие свойства

материала во много раз больше констант, отвечающих за течение (т. е. когда полимерные цепи имеют короткую длину, состоят только из нескольких звеньев). Поэтому, материалу значительно выгоднее течь без упругого деформирования полимерного компонента. Рассмотрим этот случай.

Пусть объемная плотность свободной энергии материала  $w$  в отсчетной конфигурации

$$w = \sum_{k=0}^N \rho_k^* f_k$$

задана выражением

$$\begin{aligned} w = & \frac{c_K}{2} \left( \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \varepsilon_v \right)^2 + c_1 \left( \lambda_1^2 \varepsilon_v^{-\frac{2}{3}} + \lambda_2^2 \varepsilon_v^{-\frac{2}{3}} + \lambda_3^2 \varepsilon_v^{-\frac{2}{3}} - 3 \right) + \\ & + c_2 \left( \lambda_1^{-2} \varepsilon_v^{\frac{2}{3}} + \lambda_2^{-2} \varepsilon_v^{\frac{2}{3}} + \lambda_3^{-2} \varepsilon_v^{\frac{2}{3}} - 3 \right) + w_{\text{swel}}(\theta, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*), \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_v = \varepsilon_v(\theta, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*)$  — некоторая функция аргументов  $\theta, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*$ . При бесконечно больших значений упругих констант

$$c_K \rightarrow \infty, \quad c_1 \rightarrow \infty, \quad c_2 \rightarrow \infty,$$

поведение среды определяется математической моделью смеси с объемной плотностью свободной энергии

$$w = w_{\text{swel}}(\theta, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*)$$

и наложенной связью

$$\mathbf{F}_e = \varepsilon_v^{\frac{1}{3}} \mathbf{I}. \quad (2.142)$$

Установим вид математических выражений, определяющих термодинамические свойства рассматриваемой среды.

В данном варианте модели тензоры  $\mathbf{V}_e$  и  $\mathbf{B}_e$  являются шаровыми

$$\mathbf{V}_e = \varepsilon_v^{\frac{1}{3}} \mathbf{I}, \quad \mathbf{B}_e = \varepsilon_v^{\frac{2}{3}} \mathbf{I}$$

и мера скорости течения  $\Phi_p$  (с учетом кососимметричности тензоров  $\mathbf{W}, \mathbf{W}_p$ ) имеет вид

$$\Phi_p = \mathbf{D} - \frac{1}{3\varepsilon_v} \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} \mathbf{I}.$$

Полученное равенство говорит о том, что поле скоростей деформирования материала связано с напряжениями простой зависимостью

$$\text{dev } \mathbf{T} = 2\eta_p \mathbf{D} - \frac{2\eta_p}{3\varepsilon_v} \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} \mathbf{I}.$$

При этом, в большинстве задач, оправдано приближение медленного изменения объема смеси

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} \approx 0,$$

т. е. возможно использование выражения

$$\text{dev } \mathbf{T} \approx 2\eta_p \mathbf{D}.$$



## Термодинамические свойства смеси

Учесть наложенную на материал связь (2.142) при вычислении термодинамических свойств смеси можно с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа. Для этого достаточно вместо функции  $w$  использовать эквивалентную ей функцию  $w_+$

$$w_+ = w_{\text{swel}}(\theta, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*) + \sum_{i=1}^3 \gamma_i \left( \lambda_i - \varepsilon_v^{\frac{1}{3}} \right),$$

где  $\gamma_i = \gamma_i(t, \mathbf{x}_*)$  — неопределенные множители. С помощью нового выражения объемной плотности свободной энергии смеси  $w_+$  нетрудно вычислить недиссипативную  $\mathbf{T}_e$  и диссипативную  $\mathbf{T}_d$  составляющие тензора напряжений

$$\mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^3 \frac{\gamma_i \lambda_i}{\sqrt{I_3^*}} \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i = \sum_{i=1}^3 \gamma_i \varepsilon_v^{-\frac{2}{3}} \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i, \quad \mathbf{T}_d = 0,$$

объемную плотность энтропии

$$\sum_{i=0}^N \rho_i^* s_i = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \gamma_i \varepsilon_v^{-\frac{2}{3}} \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{\text{swel}}}{\partial \theta} = \sigma_s \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial \theta} - \frac{\partial w_{\text{swel}}}{\partial \theta},$$

химические потенциалы компонентов среды

$$\begin{aligned} \mu_i &= -m_i^\circ \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \gamma_i \varepsilon_v^{-\frac{2}{3}} \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial \rho_i^*} + m_i^\circ \frac{\partial w_{\text{swel}}}{\partial \rho_i^*} = \\ &= -m_i^\circ \sigma_s \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial \rho_i^*} + m_i^\circ \frac{\partial w_{\text{swel}}}{\partial \rho_i^*}, \quad i > 0, \end{aligned}$$

где

$$\sigma_s = \frac{1}{3} \text{tr } \mathbf{T}.$$

Равенство тензора  $\mathbf{T}_d$  нулю приводит к условию

$$\Phi_v = \Phi_p,$$

которое нигде в данном варианте математической модели не используется.

## Конкретизация модели

Часто используемые в литературе уравнения смеси нескольких жидкостей можно получить с помощью приближения, которое выполняется с удовлетворительной точностью при решении многих практических задач. Основано оно на следующих допущениях:

- 1) аддитивности объемов компонентов при смешивании, которое формулируется с помощью математической зависимости

$$\varepsilon_v = 1 + \sum_{k=0}^N \frac{\rho_k^* v_k^\varphi}{m_k^\circ},$$

где  $v_k^\varphi$  — объем одного моля  $k$ -го континуума в состоянии чистой жидкости (без примесей);

2) медленной скорости изменения объема

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t} \approx 0;$$

3) малости температурного изменения объема смеси

$$\frac{\partial \varepsilon_v}{\partial \theta} = 0;$$

4) справедливости диффузионного приближения, которое определяется малостью скоростей относительного движения компонентов среды

$$\mathbf{w}_i \approx \mathbf{w}, \quad (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \approx 0,$$

где

$$\mathbf{w} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}.$$

Скорость движения центра масс  $\mathbf{v}$  компонентов смеси вычисляется по формуле

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{i=0}^N \rho_i \mathbf{v}_i,$$

которую можно представить в виде условия равенства нулю суммы потоков компонентов среды относительно движения их центра масс

$$\sum_{i=0}^N \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = 0,$$

где

$$\rho = \sum_{i=0}^N \rho_i.$$

Применять диффузионное приближение оправдано в задачах, когда сопротивления относительно движению компонентов смеси велико из-за больших значений параметров  $\eta_{ik}^\rho$ . При этом полагается, что умножение большой величины  $\eta_{ik}^\rho$  на малую  $(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_i)$  дает нам величину, сопоставимую со значениями других параметров в используемых уравнениях.

Использование перечисленных упрощений (табл. 2.6) позволяет сформулировать определяющие уравнения смеси жидкостей в виде, приведенном в таблице 2.7. В уравнениях движения жидких компонентов смеси ускорение  $\mathbf{w}_i \approx \mathbf{w}$  исключено с помощью уравнения движения среды

$$\rho \mathbf{w} - \nabla \cdot \mathbf{T} = 0.$$

### 2.3.2. Свойства смеси, свободная энергия которой зависит только третьего инварианта тензора упругих растяжений

Нетрудно проверить, что модель смеси газов получается при задании вязкостей  $\eta_p$ ,  $\eta_{ik}^\rho$ , равными нулю

$$\eta_p = 0, \quad \eta_{ik}^\rho = 0$$

Таблица 2.6

**Упрощающие предположения в модели смеси жидких континуумов**

1. Гипотеза аддитивности объемов смешиваемых компонентов

$$\varepsilon_v = 1 + \sum_{k=0}^N \frac{\rho_k^* v_k^\varphi}{m_k^0}.$$

2. Режим медленной скорости изменения объема

$$\sqrt{\mathbf{D} : \mathbf{D}} \gg \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial t}.$$

3. Гипотеза малости температурного изменения объема

$$v_k^\varphi = \text{const} \quad (k = 1, \dots, N).$$

4. Диффузионное приближение

$$\mathbf{w}_i \approx \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0) \approx 0.$$

и выражения плотности свободной энергии  $w$  в виде функции

$$w = \sum_{i=1}^3 \rho_i^* f_i(\theta, \lambda_v, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*),$$

где символом  $\lambda_v$  обозначено произведение

$$\lambda_v = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3.$$

Термодинамические свойства среды приведены в табл. 2.8.

### 2.3.3. Однокомпонентный газ как частный случай теории смесей

В технологических процессах изготовления эластомеров возможно протекание интенсивных массообменных процессов. Иллюстрацией тому служит следующая задача. Изготовление изделий из эластомерных материалов часто связано с заполнением жидким раствором полимера форм. Процесс идет под давлением, чтобы высоковязкая смесь заполнила весь объем формы. После зашивания эластомерных молекул в сетку процесс завершается, внешнее давление убирается. Однако, в реальном растворе полимера всегда содержатся пузырьки газа. Они могут привести к катастрофическим последствиям. Стоит только мгновенно убрать внешнее давление, начинается их значительный рост, приводящий к микроразрывам. Материал "закипает", покрывается сетью микрповреждений, может значительно увеличить свой объем. Причиной такого поведения служит высокое внутреннее давления газа в порах. В противоположность этому процессу, при медленном снятии внешнего давления, газ успевает выйти из пор и диффундировать в окружающую среду. Материал остается неповрежденным.

Для моделирования данного явления необходимо рассмотреть краевую задачу массообмена между сплошным материалом и его порами. В ней потребуются формулировать граничные условия в виде равенства химического потенциала диффундирующего

Таблица 2.7

## Термодинамические свойства смеси жидкостей

1. Объемная плотность свободной энергии смеси

$$w_{\text{swel}}(\theta, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*) = \sum_{k=0}^N \rho_k^* f_k.$$

2. Тензор напряжений

$$\text{dev } \mathbf{T} = 2\eta_p \mathbf{D}.$$

3. Химические потенциалы компонентов смеси

$$\mu_i = -\frac{1}{3} v_i^\varphi \text{tr } \mathbf{T} + m_i^\circ \frac{\partial w_{\text{swel}}}{\partial \rho_i^*}, \quad (i > 0).$$

4. Объемная плотность энтропии

$$\sum_{i=0}^N \rho_i^* s_i = -\frac{\partial w_{\text{swel}}}{\partial \theta}.$$

5. Уравнение движения среды

$$\rho \mathbf{w} - \nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad \rho = \sum_{i=0}^N \rho_i, \quad \mathbf{w} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}.$$

6. Уравнения движения жидких компонентов смеси

$$\frac{\rho_i}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{T} = -\frac{\rho_i}{m_i^\circ} \nabla \cdot \mu_i - \rho_i s_i \nabla \cdot \theta - \sum_{k=0}^N \eta_{ik}^\rho (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_i), \quad (i > 0).$$

7. Уравнения неразрывности компонентов смеси

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = 0.$$

8. Связь между потоками компонентов среды

$$\sum_{i=0}^N \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) = 0.$$

9. Уравнение теплопроводности

$$\sum_{i=0}^N \rho_i \theta \left( \frac{\partial s_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla s_i \right) = \frac{1}{2\eta_p} \text{dev } \mathbf{T} : \text{dev } \mathbf{T} - \nabla \cdot \mathbf{h}.$$

Таблица 2.8

## Термодинамические свойства смеси газов

1. Массовые плотности свободной энергии компонентов смеси

$$w = w(\theta, \lambda_v, \rho_1^*, \dots, \rho_N^*), \quad \lambda_v = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3.$$

2. Отсутствие вязких свойств в системе

$$\eta_p = 0, \quad \eta_{ik}^p = 0.$$

3. Тензор напряжений

$$\mathbf{T} = -p \mathbf{I}, \quad p = -\frac{\partial w}{\partial \lambda_v}.$$

4. Химические потенциалы компонентов смеси

$$\mu_i = m_i^o \frac{\partial w}{\partial \rho_i^*}, \quad (i > 0).$$

5. Массовые плотности энтропии компонентов смеси

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

газа в соприкасающихся областях. Многочисленная литература по уравнениям состояния газов рассматривает связь их объема, температуры и давления. Вид выражения химического потенциала обсуждается редко (поскольку речь идет не о смеси газов или жидкостей, а только об одном континууме). Однако, информацию о его математической записи нетрудно получить из теории смесей. Покажем это.

## Исходные посылки

Пусть мы имеем дело со смесью, плотность деформируемого компонента в которой и вязкость среды равны нулю

$$\rho_0 = 0, \quad \eta_p = 0, \quad (2.143)$$

а объемная плотность свободной энергии определяется выражением

$$w = \rho_1^* f_1 = w(\theta, \rho_1^*, \lambda_v).$$

С точки зрения физического смысла мы моделируем однокомпонентный газ. Формально же рассматривается двухкомпонентная среда. Проверим, действительно ли определяющие уравнения теории смеси в указанном примере не содержат противоречий.

На основании изложенного выше смесь (в действительности однокомпонентная среда) движется в соответствии с законами, определяемыми уравнениями движения среды

$$\rho_1 \mathbf{w}_1 - \nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad (2.144)$$

движения жидкого компонента смеси

$$\rho_1 \mathbf{w}_1 = -\frac{\rho_1}{m_1^o} \nabla \mu_1 - \rho_1 s_1 \nabla \theta, \quad (2.145)$$

неразрывности жидкого компонента

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_1 \mathbf{v}_1^*) = 0$$

и теплопроводности

$$\rho_1 \theta \left( \frac{\partial s_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla s_1 \right) = - \nabla \cdot \mathbf{h}.$$

Главные компоненты действующих напряжений определяются из равенства

$$\sigma_i = \frac{\lambda_i}{\sqrt{I_3^*}} \frac{\partial w}{\partial \lambda_i} = \frac{\partial w}{\partial \lambda_v}. \quad (2.146)$$

Химический потенциал и массовая плотность энтропии имеют обычный вид

$$\mu_1 = m_1^{\circ} \frac{\partial w}{\partial \rho_1^*}, \quad (2.147)$$

$$\rho_1^* s_1 = - \rho_1^* \frac{\partial f_1}{\partial \theta} = - \frac{\partial w}{\partial \theta}. \quad (2.148)$$

В сформулированной системе пропущены уравнения, ничего не дающие для описания свойств данной смеси (уравнение неразрывности эластомера, уравнение течения среды и уравнение релаксации ее механических свойств). Про остальные равенства можно утверждать следующее.

- *В рассматриваемом материале законы неразрывности и теплопроводности среды имеют обычный вид. Тензор напряжений, химический потенциал и плотность энтропии среды определяются с помощью выражения свободной энергии (2.146)–(2.148) обычным способом. Единственным "парадоксом", требующим специального анализа, является существование сразу двух уравнений движения (2.144) и (2.145).*

Для того чтобы математическая модель в рассматриваемом частном случае не теряла смысл, необходимо, чтобы законы движения газообразного континуума (2.144) и (2.145) были эквивалентны, дублировали друг друга. Только в этом случае система уравнений не будет переопределенной, число уравнений и неизвестных будут соответствовать друг другу.

### Раскрытие физического смысла "парадокса" существования двух неэквивалентных уравнений движения одного континуума

Выясним, в каком случае математическая модель имеет смысл. Вычтем для этого из уравнения (2.144) уравнение (2.145). Получим условие

$$\frac{\rho_1}{m_1^{\circ}} \nabla \mu_1 + \rho_1 s_1 \nabla \theta + \nabla \cdot \mathbf{T} = 0.$$

Используя выражения химического потенциала (2.147), энтропии (2.148) и тензора напряжений (2.146), преобразуем равенство

$$\rho_1 \nabla \left( \frac{\partial w}{\partial \rho_1^*} \right) - \frac{1}{\lambda_v} \frac{\partial w}{\partial \theta} \nabla \theta + \nabla \left( \frac{\partial w}{\partial \lambda_v} \right) = 0.$$

После умножения на величину  $\lambda_v$  получаем зависимость

$$\rho_1^* \nabla \left( \frac{\partial w}{\partial \rho_1^*} \right) - \frac{\partial w}{\partial \theta} \nabla \theta + \lambda_v \nabla \left( \frac{\partial w}{\partial \lambda_v} \right) = 0,$$

которая с помощью тождества

$$\nabla(ab) = b \nabla a + a \nabla b$$

принимает вид

$$\nabla \left( \rho_1^* \frac{\partial w}{\partial \rho_1^*} \right) - \frac{\partial w}{\partial \rho_1^*} \nabla \rho_1^* - \frac{\partial w}{\partial \theta} \nabla \theta + \nabla \left( \lambda_v \frac{\partial w}{\partial \lambda_v} \right) - \frac{\partial w}{\partial \lambda_v} \nabla \lambda_v = 0.$$

Учитывая, что действие оператора набла на объемную плотность свободной энергии представляется формулой

$$\nabla w = \frac{\partial w}{\partial \rho_1^*} \nabla \rho_1^* + \frac{\partial w}{\partial \theta} \nabla \theta + \frac{\partial w}{\partial \lambda_v} \nabla \lambda_v,$$

приходим к окончательному виду рассматриваемого равенства

$$\nabla \left( \rho_1^* \frac{\partial w}{\partial \rho_1^*} + \lambda_v \frac{\partial w}{\partial \lambda_v} - w \right) = 0.$$

Оно выполняется автоматически при условии, что объемная плотность свободной энергии среды имеет общий вид, определяемый выражением

$$w = \rho_1^* f_1(\theta, y),$$

где параметр  $y$  имеет смысл плотности массы  $\rho_1$  в актуальной конфигурации

$$y = \rho_1 = \frac{\rho_1^*}{\lambda_v}.$$

Мы пришли к следующему заключению.

- *Достаточным условием корректного описания свойств газа, исключая парадокс существования двух независимых уравнений движения, является задание потенциала его массовой плотности свободной энергии в виде функции температуры и плотности массы в актуальной конфигурации*

$$f_1 = f_1 \left( \theta, \frac{\rho_1^*}{\lambda_v} \right) = f_1 \left( \theta, \rho_1 \right).$$

- *Выражение плотности свободной энергии газа с точностью до константы  $c_\mu$*

$$w = \rho_1^* f_1 \left( \theta, \frac{\rho_1^*}{\lambda_v} \right) + c_\mu \rho_1^*$$

*определяется из термомеханических экспериментов, устанавливающих связь между давлением, температурой, концентрацией газа и количеством подводимого тепла. Этой информации достаточно для вычисления с точностью до константы  $c_\mu$  химического потенциала однокомпонентного газа. Никаких новых констант, кроме  $c_\mu$ , в его математической записи появиться не может.*

Примером использования сформулированных выражений может служить вывод свойств идеального газа из его плотности свободной энергии, которая задается с помощью формулы

$$\begin{aligned} w = & - \frac{\rho_1^* \theta}{m_1^\circ} \left( s_1^\circ - c_v + c_v \ln \left( \frac{\theta}{\theta^\circ} \right) - c_R \ln \left( \frac{\rho_1^*}{\lambda_v \rho_1^\circ} \right) \right) + \\ & + \frac{\rho_1^*}{m_1^\circ} \left( \mu_1^\circ + \theta^\circ (s_1^\circ - c_v - c_R) \right). \end{aligned} \quad (2.149)$$

Таблица 2.9

## Термодинамические свойства идеального газа

1. Объемная плотность свободной энергии

$$w = -\frac{\rho_1^* \theta}{m_1^\circ} \left( s_1^\circ - c_v + c_v \ln \left( \frac{\theta}{\theta^\circ} \right) - c_R \ln \left( \frac{\rho_1^*}{\lambda_v \rho_1^\circ} \right) \right) + \frac{\rho_1^*}{m_1^\circ} \left( \mu_1^\circ + \theta^\circ (s_1^\circ - c_v - c_R) \right).$$

2. Давление

$$p_1 = c_R n_1 \theta.$$

3. Энтропия

$$s_1 = \frac{1}{m_1^\circ} \left( s_1^\circ + (c_v + c_R) \ln \left( \frac{\theta}{\theta^\circ} \right) - c_R \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right) \right).$$

4. Химический потенциал

$$\mu_1 = \mu_1^\circ - (\theta - \theta^\circ) (s_1^\circ - c_v - c_R) - \theta (c_v + c_R) \ln \left( \frac{\theta}{\theta^\circ} \right) + c_R \theta \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right).$$

5. Используемые обозначения

$$n_1 = \frac{\rho_1^*}{m_1^\circ \lambda_v}, \quad n_1^\circ = \frac{\rho_1^*}{m_1^\circ}, \quad p_1^\circ = c_R n_1^\circ \theta^\circ.$$

В потенциале используется шесть констант среды  $m_1^\circ$ ,  $s_1^\circ$ ,  $c_v$ ,  $\theta^\circ$ ,  $\rho_1^\circ$ ,  $\mu_1^\circ$  и универсальная газовая постоянная  $c_R$ .

Вычисленные с помощью потенциала (2.149) давление, энтропия и химический потенциал имеют вид

$$p_1 = \frac{c_R \rho_1^* \theta}{m_1^\circ \lambda_v},$$

$$s_1 = \frac{1}{m_1^\circ} \left( s_1^\circ + c_v \ln \left( \frac{\theta}{\theta^\circ} \right) - c_R \ln \left( \frac{\rho_1^*}{\lambda_v \rho_1^\circ} \right) \right),$$

$$\mu_1 = \mu_1^\circ - (\theta - \theta^\circ) (s_1^\circ - c_v - c_R) - \theta \left( c_v \ln \left( \frac{\theta}{\theta^\circ} \right) - c_R \ln \left( \frac{\rho_1^*}{\lambda_v \rho_1^\circ} \right) \right).$$

С помощью обозначения

$$n_1^\circ = \frac{\rho_1^*}{m_1^\circ}, \quad p_1^\circ = c_R n_1^\circ \theta^\circ$$

и понятия молярной плотности газа в пространстве

$$n_1 = \frac{\rho_1^*}{m_1^\circ \lambda_v}$$

выражения термодинамических свойств идеального газа можно записать в обычно используемом виде (табл. 2.9).



## 2.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе диссертационной работы осуществлено следующее.

1. Предложена математическая модель поведения конечнодеформируемой вязкоупругой смеси, способной течь при определенных значениях констант и внешних нагрузках. С ее помощью возможно моделирование вязкоупругих и вязкотекучих свойств эластомерных материалов, термодинамики взаимодействия компонентов смеси, массообменные процессы растворенных в эластомере жидкостей и газов.
2. Из разложения деформационного градиента на упругий и пластический, вязкоупругий и вязкий выведено уравнение скорости изменения во времени кратностей удлинений и параметров релаксации деформируемого компонента материала. Их использование в модели позволило ввести тензорные меры скоростей течения и релаксирования смеси.
3. Учет особенностей поведения материала в условиях нагружения с изменяющимся во времени направлением деформирования предложено осуществлять с помощью вязкоупругого спина и спина течения.
4. Показано, что в модели упруговязкотекучей смеси дифференциального типа сложности движение жидких компонентов при конечных деформациях материала происходит вследствие неоднородностей химических потенциалов растворенных компонентов и неоднородности поля температур.
5. Определяющие уравнения сформулированы в отсчетной конфигурации, связанной с радиус-вектором деформируемого компонента смеси в произвольно выбранный момент времени. Они удобны для реализации вычислений модифицированным методом Лагранжа.
6. Установлено, что в частном случае из предложенной модели смеси деформируемого и жидких континуумов получаются модели смеси жидкостей и смеси газов.
7. Показано, что выражение массовой плотности свободной энергии однокомпонентного газа является функцией только двух переменных: температуры и плотности массы в актуальной конфигурации.

## ГЛАВА 3.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

В данной главе рассматриваются конкретные примеры описания термодинамических свойств эластомеров, содержащих растворенные жидкие или газовые компоненты. Равновесные свойства рассматриваемой среды определяет выражение потенциала свободной энергии. В нем должна учитываться упругость эластомерной сетки и наличие растворенных веществ. Остановимся вначале на особенностях математического описания упругих свойств.

В дифференциальных моделях вязкоупругих материалов упругие элементы входят как самостоятельно, так и в качестве составных частей максвелловских элементов. Точное описание их поведения в условиях, когда полимерные цепи практически полностью развернуты и ориентированы вдоль оси приложения внешней нагрузки, играет исключительно важную роль для понимания особенностей поведения эластомеров в предразрывном состоянии. От задания упругой составляющей потенциала свободной энергии во многом зависит появление или отсутствие в математической модели интенсивных массообменных процессов. Это будет показано в данной главе. Но прежде, чем обсудить этот момент, рассмотрим опубликованные в литературе выражения потенциалов эластомерного материала.

### 3.1. УПРУГИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

При моделировании упругих свойств эластомеров практически всегда используется предположение о механической несжимаемости материала. Это означает утверждение, что любое приложение внешних нагрузок не может привести к изменению объема рассматриваемой части эластомерного материала. Только изменение температуры среды или концентрации растворенного компонента может влиять на объемные изменения. В изотермических процессах при отсутствии массообмена данное предположение означает выполнение условия

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1.$$

Используем для описания деформационных свойств среды следующие инварианты

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \quad I_2 = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2}.$$

Плотность свободной энергии, отнесенная к единице объема в начальной конфигурации, будем обозначать символом  $w$

$$w = \sum_{k=0}^N \rho_k^* f_k.$$

Под начальной конфигурацией понимается недеформированное однородное состояние материала, в котором все компоненты тензора напряжений равны нулю.

## Потенциал Трелоара

Первым потенциалом, объяснившим на молекулярном уровне механизм формирования свойств полимеров в высокоэластичном состоянии, является потенциал Трелоара (неогуковий материал) [184]

$$w = c_1 (I_1 - 3). \quad (3.1)$$

Он содержит только одну константу, определяемую экспериментально, которая на молекулярном уровне имеет следующий физический смысл

$$c_1 = \frac{1}{2} n_0 c_B \theta,$$

где  $n_0$  — число активных цепей сетки в единице объема;  $c_B$  — постоянная Больцмана;  $\theta$  — абсолютная температура.

Потенциал Трелоара получен в рамках моделей статистической физики, исходя из простейших предположений о структуре эластомера (гауссовское распределение расстояний между концами цепей в недеформированном состоянии, фантомность цепей, афинность деформаций). Хотя эта физическая модель привела ко многим практически важным результатам, она лишь приближенно описывает реальное поведение материалов.

## Потенциал Муни — Ривлина

Существенным шагом, направленном на уточнение потенциала Трелоара с целью лучшего согласования с экспериментальными данными в условиях одноосного растяжения, явилось введение в математическое выражение дополнительного эмпирического слагаемого [185–187]

$$w = c_1 (I_1 - 3) + c_2 (I_2 - 3). \quad (3.2)$$

$c_1, c_2$  — подлежащие определению константы. К сожалению, потенциал Муни — Ривлина не способен описывать упругие свойства материала в предразрывном состоянии и не пригоден для описания поведения многих эластомеров в условиях сжатия.

## Общее представление потенциалов в виде рядов

Общим видом математической записи упругого потенциала, часто используемым в расчетах, является представление его с помощью ряда

$$w = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} c_{lm} (I_1 - 3)^l (I_2 - 3)^m.$$

Частными его случаями являются потенциалы (3.1), (3.2) и ряд других, рассматриваемых в литературе (ссылки на них можно найти в обзорных работах [188, 189]). Другая форма записи, предложенная Муни [185]

$$w = \sum_{n=1}^{\infty} a_n (\lambda_1^{2n} + \lambda_2^{2n} + \lambda_3^{2n} - 3) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n (\lambda_1^{-2n} + \lambda_2^{-2n} + \lambda_3^{-2n} - 3),$$

употребляется значительно реже.

## Исследования Ривлина и Сондерса

Наиболее важным достижением в экспериментальных исследованиях XX века в области упругости резины при больших деформациях явились опыты Ривлина и Сондерса, проведенные в 1951 году. Широкая экспериментальная программа, осуществленная Ривлином и Сондерсом, привела их к следующей форме потенциала [190]

$$w = c_1 (I_1 - 3) + f(I_2 - 3). \quad (3.3)$$

Описание упругих свойств материала в таком виде означает: 1) постоянство производной  $\partial w / \partial I_1$ ; 2) независимость производной  $\partial w / \partial I_2$  от инварианта  $I_1$ , что подтверждалось экспериментальными результатами для ряда материалов.

В литературе опубликованы конкретизации общего вида потенциала (3.3) (ссылки на них имеются в работах [188, 189]) и близкие к ним выражения (предложенные в работах [191, 192]), которые можно обобщить формулой

$$w = c_1 \int_3^{I_1} \exp(\alpha(x-3)^2) dx + f(I_2 - 3).$$

## Общая форма записи потенциала Валаниса — Ландела

Согласно представлениям, предложенным Валанисом и Ланделом [180], выражение высокоэластичного потенциала должно состоять из трех членов:

$$w = w_0(\lambda_1) + w_0(\lambda_2) + w_0(\lambda_3). \quad (3.4)$$

Данная форма удобна для практического использования, поскольку здесь при конкретизации потенциала приходится экспериментально определять функцию одной переменной  $w_0(\lambda)$ . Однако, такой его вид не следует из какой-либо математической модели теоретической физики.

Наиболее простыми вариантами конкретной записи выражения (3.4) являются потенциал Бартенева — Хазановича [193]

$$w = c (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3),$$

Черных — Шубиной [188]

$$w = c_1 (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - 3) + c_2 (\lambda_1^{-1} + \lambda_2^{-1} + \lambda_3^{-1} - 3).$$

## Потенциалы, хорошо зарекомендовавшие себя при описании разных видов нагружения эластомеров

Хорошее совпадение с экспериментальными данными на растяжение, сжатие, сдвиг показали потенциал Огдена [179]

$$w = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3), \quad (3.5)$$

и Блатца — Шарда — Чогея [194]

$$w = c_1 (\lambda_1^{\alpha_1} + \lambda_2^{\alpha_1} + \lambda_3^{\alpha_1} - 3) + c_2 (\lambda_1^{\alpha_1} + \lambda_2^{\alpha_1} + \lambda_3^{\alpha_1} - 3)^{\alpha_2},$$

где  $\alpha_n$  — константы, которые могут быть положительными, отрицательными, целыми или дробными числами. Для практических приложений по мнению Огдена достаточно брать в потенциале (3.5) максимальное  $n$  равное трем.

Точное описание упругих свойств материала в разных видах нагружения как чистых, так и наполненных эластомеров дает потенциал Тобиша, в котором производная функции  $w_0(\lambda_i)$  по  $\lambda_i$  определяется зависимостью [195]

$$\frac{\partial w_0(\lambda_i)}{\partial \lambda_i} = c_1 \exp(\alpha(\lambda_i^2 - 1)) - c_2 \lambda_i^{-3}.$$

Ее можно использовать для нахождения  $w_0(\lambda_i)$  в общем выражении (3.4)

### Потенциал Джента

Перечисленные выше потенциалы нельзя использовать для математического анализа процессов в эластомерах под действием высоких нагрузок. Реальная прочность эластомерных материалов в сотни раз меньше теоретической. При этом значение величины разрывной нагрузки зависит от геометрических размеров образцов. Не исключено, что из-за масштабного эффекта прочности в зазорах между частицами наполнителя связующее выдерживает без разрушения действие очень высоких напряжений. Приведенные выше потенциалы не пригодны для их моделирования.

Без разрывов макромолекул материал может деформироваться только до момента полного разворачивания полимерных цепей. Это означает, что при некотором конечном удлинении материала напряжения должны устремляться в бесконечность. Такое поведение эластомеров позволяет моделировать потенциал Джента [196]

$$w = \frac{cc_m}{6} \ln \left( 1 - \frac{I_1 - 3}{c_m} \right).$$

Он содержит только две константы  $c$  и  $c_m$ . Вторая константа введена для учета конечной растяжимости макромолекул при предельных деформациях эластомера и имеет максимальное значение инварианта деформаций  $I_1 - 3$ .

### Модель регулярной сетки из свободносочлененных полимерных цепей

Описание существующих выражений свободной энергии эластомеров будет односторонним, если не отметить основные потенциалы, полученные в рамках статистической физики макромолекул. Главное их достоинство — возможность объяснения с молекулярных позиций причин появления упругих свойств в эластомерных сетках.

Простой моделью статистической физики макромолекул, учитывающей конечность длин полимерных цепей, является модель, предложенная в работе [197]. Определяемый ей потенциал имеет вид

$$w = \frac{1}{3} c_B \theta n_0 n \sum_{i=1}^3 w_0 \left( \frac{\lambda_i}{\sqrt{n}} \right),$$

где

$$\frac{\partial w_0(x)}{\partial x} = L^{-1}(x),$$

$n_0$  — количество полимерных цепей в единице объема;  $n$  — число звеньев в полимерной цепи;  $L^{-1}(\dots)$  — обратная функция Ланжевена.

### Модель полимерных сеток со скользящими связями

В реальном материале полимерные цепи не могут быть изолированными. Они окружены другими, взаимодействуют с ними, переплетаются. В модели полимерных сеток со скользящими связями влияние соседних полимерных цепей учитывается как дополнительные ограничения (связи), которые могут перемещаться вдоль цепи. Это приводит в выражению упругого потенциала в виде зависимости [198]

$$\frac{w}{c_B \theta} = \frac{1}{2} n_c I_1 + \frac{n_s}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{(1 + \eta_s) \lambda_i^2}{1 + \eta_s \lambda_i^2} + \ln(1 + \eta_s \lambda_i^2) \right), \quad (3.6)$$

$n_c$  — количество швов,  $n_s$  — число скользящих связей и  $\eta_s$  — мера подвижности скользящего узла (константа материала).

В дальнейшем модель была усовершенствована с помощью дополнительного параметра  $\alpha$ , учитывающего длину полимерной цепи [199]

$$\begin{aligned} \frac{w}{c_B \theta} = & \frac{n_c}{2} \left( \frac{(1 - \alpha^2) I_1}{1 - \alpha^2 I_1} + \ln(1 - \alpha^2 I_1) \right) + \\ & + \frac{n_s}{2} \left[ \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\lambda_i^2 (1 + \eta) (1 - \alpha^2)}{(1 + \eta \lambda_i^2) (1 - \alpha^2 I_1)} + \ln(1 + \eta \lambda_i^2) \right) + \right. \\ & \left. + \ln(1 - \alpha^2 I_1) \right]. \end{aligned}$$

При значении параметра  $\alpha = 0$  это выражение совпадает с формулой (3.6).

### Модель полимерных сеток со стесненными флуктуациями узлов

Хорошее качественное совпадение с экспериментом в условиях одноосного нагружения получено на основе молекулярной модели, учитывающей особенности флуктуации узлов полимерной сетки [200]

$$\begin{aligned} w = & \frac{1}{2} \xi c_B \theta (I_1 - 3) + \\ & + \frac{1}{2} \mu c_B \theta \sum_{i=1}^3 \left( (1 + g_i) B_i - \ln((B_i + 1)(g_i B_i + 1)) \right), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} B_i &= (\lambda_i - 1)(1 + \lambda_i - \xi \lambda_i^2)(1 + g_i)^{-2}, \\ g_i &= \lambda_i^2 \left( \kappa^{-1} + \xi(\lambda_i - 1) \right). \end{aligned}$$

Изменение упругой энергии при деформации полимера представлено в виде суммы двух слагаемых. Первое является энергией деформирования фантомных цепей. Вторая часть с помощью констант  $\mu$ ,  $\xi$  и  $\kappa$  учитывает плотность узлов, реальную запутанность полимерных цепей и зависимость флуктуаций от деформации.

## Ван дер Ваальсова модель полимерных сеток

С точки зрения физики полимеры в высокоэластичном состоянии представляют собой высокомолекулярные жидкости. Поэтому есть все основания полагать, что ключевую роль при деформировании этих материалов играют такие особенности взаимодействия молекул, которые характерны для жидкостей и газов. Предложенная Килианом модель рассматривает эластомерные сетки как конформационный газ звеньев полимерных цепей, учитывает конечность их длин. В литературе она известна как модель Ван дер Ваальсовских полимерных цепей [201]

$$w = -c_1 \ln \left( 1 - \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D_m}} \right) - \frac{c_1 \sqrt{D}}{\sqrt{D_m}} + c_2 D^{\frac{3}{2}},$$

где

$$D = \frac{1}{2} (\beta I_1 + (1 - \beta) I_2 - 3),$$

$c_1, c_2, D_m, \beta$  — константы материала.

## 3.2. ПОТЕНЦИАЛ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ЭЛАСТОМЕРА, УЧИТЫВАЮЩИЙ КОНЕЧНОСТЬ ДЛИН ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

### 3.2.1. Необходимость учета конечности длины полимерных цепей

Упругие свойства эластомерных материалов полностью определяются потенциалом свободной энергии. Предложенные в литературе эмпирические выражения разрешают материалу деформироваться до бесконечности (за исключением потенциала Джента). Получены они из анализа механического поведения образцов с характерными размерами, измеряемыми сантиметрами (макрообразцы). Этот момент имеет принципиальное значение, так как в эластомерах наблюдается масштабный эффект прочности. Макрообразцы с меньшими размерами выдерживают более высокие нагрузки, чем образцы с большими размерами [168, 173, 202]. Причиной эффекта могут быть поры, микроразрывы, неоднородности морфологии полимерной сетки, примеси в ней, термофлуктуации. Поэтому полученную на макроскопических образцах информацию нельзя использовать для описания состояния эластомерного материала в зазоре между включениями. В экспериментах картина упругого растяжения эластомерной сетки искажена процессом роста поврежденности эластомерного материала, который в зазоре между включениями может отсутствовать.

Не исключено, что масштабный эффект прочности имеет место на микронном уровне. Около мелких частиц повреждения появляются позже, чем около крупных [163, 165]. Если масштабный эффект прочности действительно существует вплоть до характерных размеров в доли микрон, то в зазорах между включениями эластомер выдерживает без разрушения во много раз большие нагрузки, чем макрообразцы. Эмпирической информации, необходимой для точного воспроизведения в математических моделях поведения эластомера при таких нагрузках, нет, и получить ее на макрообразцах невозможно. Поэтому представляется целесообразным использовать, хотя бы в общих чертах, существующие теоретические представления.

При больших нагрузках полимерные цепи в эластомере почти полностью разворачиваются, напоминая натянутую струну. Происходит упорядочение в расположении макромолекул. Набор возможных состояний цепей становится очень ограниченным. Энтропия системы стремится к минус бесконечности. Свободная энергия материала становится сколь угодно большой. Естественно, что степень развернутости полимерных клубков при этом должна быть главной молекулярной характеристикой деформированного состояния. Она зависит от длин полимерных цепей.

Без разрывов макромолекул материал может деформироваться только до момента полного разворачивания полимерных цепей. Модели статистической физики полимерных сеток, позволяющие деформироваться материалу до бесконечных удлинений (неогуковий материал [184], сетки со стесненными флуктуациями узлов [200], сетки со скользящими связями [198]), не пригодны для описания состояний с высокими напряжениями. В свою очередь, простые модели сред с ограниченным растяжением (сетки из свободносочлененных цепей [189]) неудовлетворительно описывают реальное поведение эластомеров.

Хорошее описание одноосного растяжения материала с учетом ограниченной возможности деформирования цепей без разрушения дает полуэмпирическая модель в рамках Ван дер Ваальсовского приближения [201]. Однако, при ее использовании возникают трудности описания состояний сжатия среды. Уточненная модель сеток со скользящими связями [199] позволяет моделировать поведение эластомерного материала. В ней учитывается ограничение, связанное с конечностью длин полимерных цепей. Однако, ее применение к описанию пластифицированных эластомеров требует знания зависимости количества скользящих узлов и их подвижности от содержания пластификатора в момент образования полимерной сетки и в момент испытания.

В данной главе предлагается новое полуэмпирическое выражение для свободной энергии, которое имеет простую физическую интерпретацию и приемлемую точность. Одна часть выражения основана на выводах статистической физики макромолекул и обеспечивает качественно правдоподобное описание поведения материала в области высоких нагрузок (относительно которых нет экспериментальной информации). Вторая часть представляет собой эмпирическое уточнение потенциала, предназначенное для лучшего согласования расчетов с экспериментальными данными.

### 3.2.2. Учет механической несжимаемости среды

При изучении полимерных материалов в высокоэластичном состоянии возможны следующие ситуации. Эластомер изготавливается при одном количестве пластификатора (растворителя), в отсчетном ненагруженном состоянии имеет другое значение концентрации жидкой фазы, а в момент испытания — третье. Это происходит, когда материал поглощает или испаряет часть жидкого компонента после изготовления и после выбора отсчетного состояния среды. Естественно, все отмеченные условия необходимо учитывать в математических выражениях при моделировании свойств и решении прикладных задач.

В большинстве случаев эластомерный материал можно считать механически несжимаемым. Никакие внешние нагрузки не изменяют его объема (если не идет процесс накопления повреждений). Только поглощение жидкости или выделение ее из полимера приводит к объемным изменениям. Учетом это в математических выражениях. Будем считать, что материал является упругим, релаксационными процессами можно пренебречь.



Пусть все точки материала находятся в одних и тех же условиях (имеют одинаковую температуру, содержат одинаковое количество жидкого компонента, одинаково нагружены). В момент сшивания полимерных молекул, т. е. при образовании сетки и при введении лагранжевых (подвижных) координат, состояние среды считаем также однородным. Обозначим следующими символами объемы среды:  $V$  — в рассматриваемый момент времени;  $V_*$  — в отсчетном состоянии (когда вводились лагранжевы координаты и объемная доля жидкой фазы равнялась  $\varphi_*$ );  $V_0$  — при сшивании полимерных молекул (при объемной доле жидкой фазы  $\varphi_0$ );  $V_d$  — сухого вулканизата (сшитого эластомера).

Постулируем существование связей

$$V_d = (1 - \varphi)V = (1 - \varphi_0)V_0 = (1 - \varphi_*)V_*, \quad (3.7)$$

что означает равенство

$$\frac{V}{V_*} = \frac{1 - \varphi_*}{1 - \varphi}. \quad (3.8)$$

Выражение (3.8) с учетом физического смысла отношения объемов позволяет сформулировать требование механической несжимаемости смеси

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \varphi_*}{1 - \varphi} = 0. \quad (3.9)$$

В сжимаемой среде главные компоненты тензора напряжений и химический потенциал жидкой фазы (согласно формулам (2.86), (2.119)) определяются выражениями

$$\sigma_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{\partial w}{\partial \lambda_i}, \quad \mu = \frac{\partial w}{\partial n_*}, \quad (3.10)$$

где  $w$  — плотность свободной энергии материала в отсчетной конфигурации (отношение свободной энергии среды к объему  $V_*$ );  $n_*$  — молярная концентрация жидкой фазы в среде в отсчетной конфигурации (количество молей, отнесенное к объему  $V_*$ ).

Чтобы учесть механическую несжимаемость среды, используем метод неопределенных множителей Лагранжа. Для этого, вместо потенциала плотности свободной энергии  $w$ , подставим в выражения новый потенциал

$$w_+ = p \left( \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \varphi_*}{1 - \varphi} \right) + w$$

и в конкретных приложениях будем выбирать значение неопределенного параметра  $p$  таким образом, чтобы условие (3.9) не нарушалось. Подставляя  $w_+$  в выражение главных напряжений (3.10), получаем равенство

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \frac{\lambda_i}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left( p \left( \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \varphi_*}{1 - \varphi} \right) \right) + \frac{\lambda_i}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{\partial w}{\partial \lambda_i} = \\ &= p + \frac{\lambda_i}{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} \frac{\partial w}{\partial \lambda_i}, \end{aligned}$$

которое с учетом требования механической несжимаемости (3.9) принимает вид

$$\sigma_i = p + \frac{(1 - \varphi) \lambda_i}{(1 - \varphi_*)} \frac{\partial w}{\partial \lambda_i}, \quad (3.11)$$

Средние (гидростатические) напряжения в материале определяются выражением

$$\sigma_s = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = p + \frac{(1 - \varphi)}{3(1 - \varphi_*)} \sum_{i=1}^3 \lambda_i \frac{\partial w}{\partial \lambda_i}. \quad (3.12)$$

Химический потенциал растворителя с помощью потенциала  $w_+$  вычисляется по формуле (3.10)

$$\mu = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( p \left( \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - \frac{1 - \varphi_*}{1 - \varphi} \right) \right) \frac{\partial \varphi}{\partial n_*} + \frac{\partial w}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial n_*}. \quad (3.13)$$

Для уточнения равенства (3.13) необходимо установить связь между молярной концентрацией жидкого компонента  $n_*$  и объемной долей  $\varphi$ . Последнюю можно выразить через отношение количества молей  $N$  низкомолекулярного компонента в объеме  $V$  материала к максимально возможному числу молей  $N_{\max}$  в данном объеме

$$\varphi = \frac{N}{N_{\max}}. \quad (3.14)$$

В свою очередь параметр  $N_{\max}$  определяется через объем  $v_\varphi$  одного моля жидкой фазы

$$N_{\max} = \frac{V}{v_\varphi}.$$

Учитывая связь (3.8), получаем

$$N_{\max} = \frac{(1 - \varphi_*) V_*}{(1 - \varphi) v_\varphi}.$$

Выражение (3.14) принимает вид

$$\varphi = \frac{(1 - \varphi)}{(1 - \varphi_*)} \left( \frac{N}{V_*} \right) v_\varphi = \frac{(1 - \varphi)}{(1 - \varphi_*)} n_* v_\varphi.$$

Следовательно,

$$n_* = \frac{(1 - \varphi_*) \varphi}{(1 - \varphi) v_\varphi}, \quad (3.15)$$

а частная производная от  $\varphi$  по  $n_*$  определяется формулой

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n_*} = \left( \frac{\partial n_*}{\partial \varphi} \right)^{-1} = \frac{(1 - \varphi)^2 v_\varphi}{(1 - \varphi_*)}.$$

Таким образом, химический потенциал жидкой фазы в материале (3.13) принимает вид

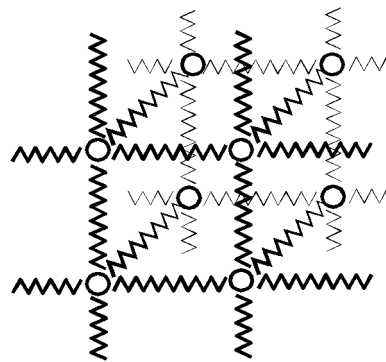
$$\mu = -p v_\varphi + \frac{(1 - \varphi)^2 v_\varphi}{(1 - \varphi_*)} \frac{\partial w}{\partial \varphi}.$$

Исключив неопределенный параметр  $p$  с помощью равенства (3.12), получим окончательную запись

$$\mu = -\sigma_s v_\varphi + \frac{(1 - \varphi) v_\varphi}{3(1 - \varphi_*)} \sum_{i=1}^3 \lambda_i \frac{\partial w}{\partial \lambda_i} + \frac{(1 - \varphi)^2 v_\varphi}{(1 - \varphi_*)} \frac{\partial w}{\partial \varphi}. \quad (3.16)$$

Нам необходимо установить условия, при которых особенности деформирования среды существенно влияют на совместимость ее с жидким компонентом. Для этого рассмотрим конкретную систему полидиметилсилоксан — бензол и конкретную математическую запись потенциала  $w$ .

Рис. 3.1. Условная схема строения эластомерной сетки, образованной полимерными цепями одинаковой длины, упругие свойства которой определяются потенциалом (3.18)



### 3.2.3. Потенциал свободной энергии эластомера, содержащего растворитель

Будем полагать, что плотность свободной энергии  $w$  в отсчетной конфигурации может быть представлена выражением

$$w = w_{\text{def}} + w_{\text{mix}}, \quad (3.17)$$

$$w_{\text{def}} = \frac{\rho_0^*}{3} \left( f_{\text{ch}}(\theta, \zeta_1) + f_{\text{ch}}(\theta, \zeta_2) + f_{\text{ch}}(\theta, \zeta_3) \right), \quad (3.18)$$

где  $w_{\text{def}}$  — слагаемое, определяющее упругие свойства полимерных сеток;  $w_{\text{mix}} = w_{\text{mix}}(\theta, \varphi)$  — слагаемое, учитывающее особенности взаимодействия полимера с растворителем ( $\varphi$  — объемная доля жидкой фазы);  $\rho_0^*$  — плотность эластомера в отсчетной конфигурации (масса эластомерных цепей в элементе среды, деленная на объем этого элемента в отсчетном состоянии);  $f_{\text{ch}}(\theta, \zeta_i)$  — массовая плотность свободной энергии одной цепи;  $\zeta_i$  — характеристика степени развернутости полимерных цепей вдоль  $i$ -го главного направления. Для простоты здесь предполагается, что вдоль каждого из трех главных направлений деформации материала ориентирована треть полимерных цепей (рис. 3.1).

Плотность  $\rho_0^*$  связана с плотностью сухого вулканизата  $\rho_0^{\text{d}}$  выражением

$$\rho_0^* = \rho_0^{\text{d}} (1 - \varphi_*), \quad (3.19)$$

где  $\varphi_*$  — объемная доля пластификатора в отсчетном состоянии (она может не совпадать с объемной долей низкомолекулярного компонента  $\varphi_0$  при сшивании полимерных цепей, т. е. при образовании сетки).

На молекулярном уровне параметр

$$\zeta_i = \frac{l_i}{l_{\text{max}}} \quad (3.20)$$

имеет смысл отношения расстояния  $l_i$  между концами полимерных цепей, ориентированных вдоль  $i$ -го направления, к максимально возможному расстоянию  $l_{\text{max}}$  — длине предельно растянутой цепи. Полагаем, что все полимерные цепи имеют одинаковую длину и все цепи  $i$ -ой ориентации одинаково растянуты.

Сформулированные утверждения очень грубо отражают реальность. Однако, сейчас речь идет не о построении строгой физической модели, а о более или менее разумной записи выражений, отвечающих следующим требованиям. Они должны быть по возможности математически просты и с помощью подгоночных констант удовлетворительно описывать эмпирические данные. Подгоночных констант не должно быть

много, и алгоритм их нахождения должен быть прост. В данной работе основным при выборе потенциала является простота и общность математического выражения, а не точность по отношению к конкретному вулканизату. Тем более, что в реальном материале на исследуемые свойства влияет множество факторов, действующих при его изготовлении и хранении, учесть которые сложно.

Плотность свободной энергии одной цепи разумно определить в виде

$$f_{\text{ch}}(\theta, \zeta_i) = \frac{c_R \theta}{m_{\text{ch}}} \left( a_1 \beta_1(\zeta_i) + a_2 \beta_2(\zeta_i) \right),$$

где  $c_R$  — универсальная газовая постоянная;  $m_{\text{ch}}$  — молярная масса полимерной цепи;  $a_1$  и  $a_2$  — упругие константы;  $\beta_1(\zeta_i)$  — свободная энергия упругого деформирования цепи, записанная на основе представлений статистической физики макромолекул;  $\beta_2(\zeta_i)$  — эмпирическое выражение, необходимое для более точного совпадения расчетов с экспериментальными данными. Оно учитывает вклад в упругие свойства полимерных сеток факторов, природа которых недостаточно изучена.

Вид предложенной математической записи говорит о следующем.

- Мы имеем дело с потенциалом, в котором хорошо известен физический смысл слагаемого  $a_1 \beta_1(\zeta_i)$ . Поэтому точно известно, какие именно особенности макромолекул формируют механические свойства материала с помощью этого выражения.
- Поправка  $\beta_2(\zeta_i)$  обеспечивает количественное соответствие эмпирическим данным. Она учитывает вклад в упругие свойства полимерных сеток факторов, природа которых недостаточно изучена.
- В рассматриваемой среде присутствие жидкой фазы влияет на упругие свойства материала только тем, что вызывает разворачивание или сворачивание клубков цепей полимерных молекул, и учитывается в математических выражениях соответствующим изменением значений параметров  $\zeta_i$ . На энергию взаимодействия компонентов материала деформации не влияют.

Отношение (3.20) представим в виде

$$\zeta_i = \frac{l_i}{l_{\text{max}}} = \frac{l_i}{l_\varphi} \frac{l_\varphi}{l_0} \frac{l_0}{l_{\text{max}}}, \quad (3.21)$$

где  $l_\varphi = l_\varphi(\varphi)$  — расстояние между концами полимерных цепей в ненагруженном состоянии (параметр  $l_\varphi$  меняет свое значение при изменении концентрации жидкой фазы);  $l_0$  — расстояние между концами полимерных цепей в момент образования полимерной сетки.

Кратности удлинений среды характеризуются степенью развернутости полимерных клубков. Их определяют отношения

$$\lambda_i = \frac{l_i}{l_\varphi}.$$

Максимально возможное удлинение материала  $\lambda_{\text{max}}$  при формировании сетки зависит только от длины цепей  $l_{\text{max}}$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{l_{\text{max}}}{l_0}.$$

Естественно считать, что отношение величин  $l_\varphi$  и  $l_0$  определяется кубическим корнем из отношения объемов  $V$  и  $V_0$ :

$$\left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{l_\varphi}{l_0}.$$

Это дает возможность выразить параметры состояния  $\zeta_i$  через макроскопические характеристики

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

Для расчетов используем следующие функции:

$$\begin{aligned} \beta_1(\zeta_i) &= \frac{m_{\text{ch}}}{m_{\text{link}}} \left( -\frac{\zeta_i^3}{3} + \zeta_i^2 - \zeta_i - \ln(1 - \zeta_i) \right), \\ \beta_2(\zeta_i) &= \frac{m_{\text{ch}}}{2\lambda_{\max}m_{\text{link}}} \left( \ln \zeta_i \right)^2. \end{aligned}$$

Плотность свободной энергии вулканизата принимает вид

$$w_{\text{def}} = \frac{c_R \theta \rho_0^*}{3 m_{\text{link}}} \sum_{i=1}^3 \left( a_1 \left( -\frac{\zeta_i^3}{3} + \zeta_i^2 - \zeta_i - \ln(1 - \zeta_i) \right) + \frac{a_2}{2\lambda_{\max}} \left( \ln \zeta_i \right)^2 \right).$$

Поскольку производная от функции  $\beta_1(\zeta_i)$  по аргументу  $\zeta_i$  с точностью до 3% совпадает с обратной функцией Ланжевена  $L^{-1}(\zeta_i)$

$$L^{-1}(\zeta_i) = \frac{\partial \beta_1(\zeta_i)}{\partial \zeta_i} + \delta, \quad \left| \frac{\delta}{L^{-1}(\zeta_i)} \right| < 0,03,$$

связь первого слагаемого  $w_{\text{def}}$  с физической моделью трехмерных сеток из свободно-сочлененных цепей [189] очевидна.

Главные компоненты равновесных напряжений определяются по формуле (3.11) и с учетом (3.19) имеют вид

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

При описании изотермических процессов удобно использовать параметры

$$b_1 = \frac{c_R \theta \rho_0^d a_1}{3 m_{\text{link}}}, \quad b_2 = \frac{c_R \theta \rho_0^d a_2}{3 m_{\text{link}}}.$$

Они не меняют своего значения. В этом случае главные компоненты напряжений представляются выражением

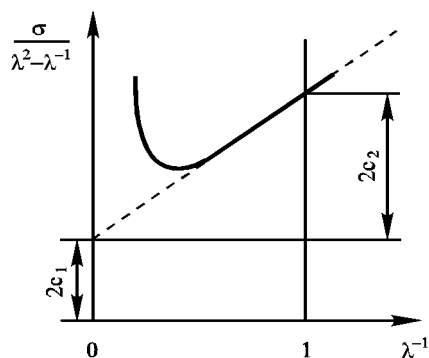
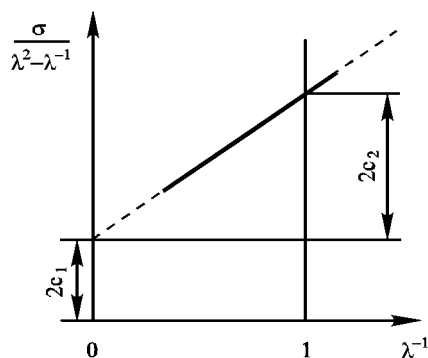
$$\sigma_i = p + (1 - \varphi) \left( b_1 \left( 3\zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1 - \zeta_i} \right) + \frac{b_2}{\lambda_{\max}} \ln \zeta_i \right).$$

### 3.2.4. Описание упругих свойств материала

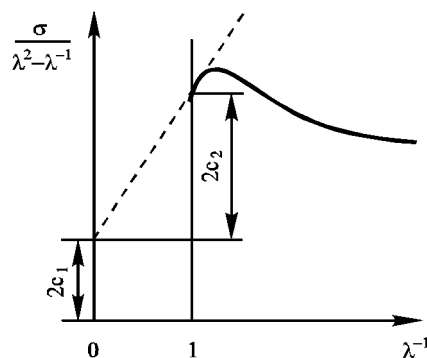
Для описания экспериментов по одноосному растяжению эластомерных материалов в литературе часто используются координаты Муни — Ривлина. По оси абсцисс откладывается величина, обратная удлинению вулканизата  $\lambda$  вдоль оси нагружения ( $\lambda = \lambda_1, \lambda_2 = \lambda_3$ ). По оси ординат откладывается величина

$$\frac{\sigma}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} = \frac{F}{S_0 (\lambda - \lambda^{-2})},$$

Рис. 3.2. Качественная иллюстрация кривой одноосного растяжения эластомера в координатах Муни — Ривлина (за исключением предразрывной области деформирования). График позволяет легко определять упругие константы  $c_1$  и  $c_2$  потенциала Муни — Ривлина



а



б

Рис. 3.3. Качественный вид наблюдаемых в экспериментах кривых нагружения в координатах Муни — Ривлина при растяжении (а) и сжатии (б) многих эластомеров. Штриховой линией показана зависимость, вычисленная с помощью потенциала Муни — Ривлина

где  $\sigma = \sigma_1$  — главное напряжение, действующее вдоль оси нагружения материала;  $F$  — растягивающая сила;  $S_0$  — площадь начального сечения образца. В этом случае довольно значительный участок деформирования эластомеров в равновесных условиях описывается прямой. По ее виду легко определяются упругие константы  $c_1$  и  $c_2$  потенциала Муни — Ривлина (рис. 3.2). К сожалению, потенциал Муни — Ривлина не способен описывать упругие свойства материала в предразрывном состоянии (при малых значениях  $\lambda^{-1}$ , рис. 3.3, а) и непригоден для описания одноосного сжатия многих эластомеров (рис. 3.3, б).

Пусть мы имеем дело с полидиметилсилоксановым вулканизатом. Сокращенно обозначим его ПДМС. Это удобный для исследования материал, не кристаллизующийся при нагружении в обычных комнатных температурах испытания. В настоящее время разработаны способы изготовления ПДМС сеток с одинаковыми заранее заданными длинами образующих их полимерных цепей и заданной функциональностью шивок [203].

Рассмотрим изотермические процессы деформирования образцов из ПДМС при комнатных температурах. Используем предложенный нами потенциал свободной энергии со следующими значениями упругих констант материала:  $b_1 = 1,4$  МПа;  $b_2 = 1,4$  МПа. Постоянную  $\lambda_{\max}$  будем вычислять по формуле

$$\lambda_{\max} = \sqrt{c_m m_{ch}},$$

Рис. 3.4. 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;  $\lambda$  — удлинение материала

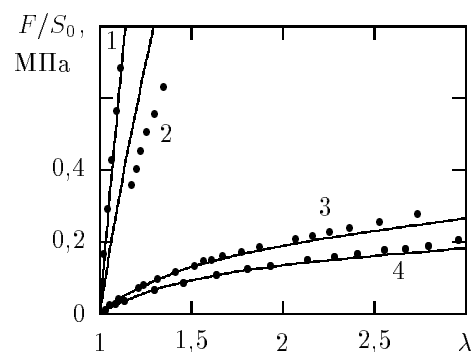


Таблица 3.1

Данные для расчета кривых одноосного нагружения образцов

№ образца	$m_{ch}$ , кг/моль	$\varphi_0$	Литературный источник
1	0,66	0,15*	[203]
2	1,1	0,15*	[203]
3	13	0,2	[206]
4	21	0,14	[206]

\* Величины заданы произвольно, поскольку относительно них в литературе нет необходимой информации

где  $m_{ch}$  — масса одного моля полимерных цепей;  $c_m$  — константа материала, равная в данном примере значению 5 моль/кг. Сформулированная зависимость отражает факт, установленный в рамках статистической физики макромолекул. Расстояние между концами полимерных цепей в их естественном незашитом состоянии пропорционально квадратному корню из длины цепи (т. е. из ее молекулярной массы). Получено это утверждение в рамках упрощенного представления о возможности взаимопроникновения звеньев полимерных цепей друг в друга [69, 204]. Выражение допускает уточнение с помощью моделей макромолекул с исключенным объемом, объемным взаимодействием и т. д. Однако, для нас сейчас этот момент не существует.

На рис. 3.4 расчетные кривые растяжения сухого материала ( $\varphi_* = \varphi = 0$ ) сравниваются с соответствующими экспериментальными данными. Необходимая для вычисления дополнительная информация приведена в таблице 3.1. Видно, что предложенный потенциал плотности свободной энергии отражает главные особенности упругого поведения системы. Заметное расхождение между моделью и экспериментальными данными имеется только при  $m_{ch} = 1,1$  кг/моль (кривая с номером 2). В остальных случаях теоретическое описание можно признать удовлетворительным.

На рис. 3.5 показана зависимость отношения констант Муни — Ривлина  $c_2/c_1$  от молекулярной массы полимерных цепей. Константы  $c_1$  и  $c_2$  определяют положение начального участка нагружения материала в координатах Муни — Ривлина. Для

Рис. 3.5. Экспериментальные данные и расчетные значения (сплошная линия) отношения констант Муни — Ривлина  $c_2$  к  $c_1$  в зависимости от молекулярной массы цепей  $m_{ch}$

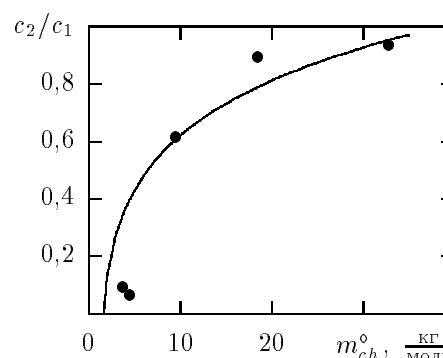
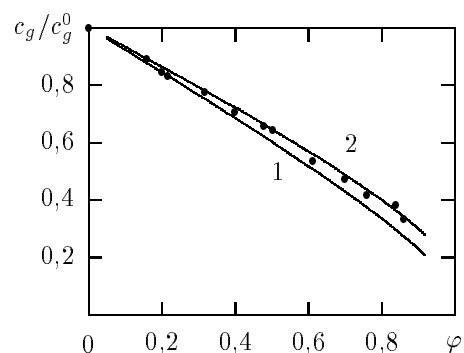


Рис. 3.6. Экспериментальные данные и расчетная зависимость (сплошная линия) начального модуля сдвига ПДМС вулканизата  $c_g$  от содержания жидкого компонента.  $c_g^0$  — модуль сдвига сухого вулканизата. Для вычисления использованы следующие значения молекулярной массы полимерных цепей  $m_{ch}$ , кг/моль: 1 — 21; 2 — 7



их нахождения использовался следующий прием. Начальный участок кривой растяжения, рассчитанный в рамках предложенной модели, аппроксимировали прямой линией, проходящей через точки, соответствующие значениям кратности удлинения материала  $\lambda_1$ , равным 1,0 и 1,5. Константы  $c_1$  и  $c_2$  определяли как параметры этой прямой. Полученные таким путем теоретические аналоги констант Муни — Ривлина сопоставлены с экспериментальными данными [203]. Вычисление выполнено для сухого вулканизата ( $\varphi_* = \varphi = 0$ ) в предположении, что при образовании сетки в нем содержалось 15% жидкой фазы ( $\varphi_0 = 0,15$ ).

На рис. 3.6 показана связь начального модуля сдвига с содержанием жидкой фазы. Теоретические кривые рассчитаны для  $\varphi_0 = 0,15$  и  $\varphi_* = \varphi$ . Экспериментальные точки взяты из графика, приведенного в работе [205].

Зависимости, представленные на рис. 3.4–3.6, подтверждают разумность используемого описания. Подчеркнем еще раз, что мы не претендуем на очень высокую точность предсказания свойств. Они меняются при переходе от одной партии образцов к другой, зависят от множества факторов, которые нельзя описать с помощью только трех констант материала. Это видно, например, из рис. 3.7, на котором экспериментальные данные [206] сопоставлены с результатами расчетов.

Содержание жидкой фазы в момент образования сетки существенно влияет на упругие свойства системы, формирует их на стадии изготовления. Рассмотрим это на примере расчетных зависимостей растягивающей силы  $F$ , отнесенной к начальному сечению образца  $S_0$ , от удлинения вдоль оси нагружения  $\lambda$ . Вулканизат оказывает



Рис. 3.7. Экспериментальные данные, полученные на двух образцах ПДМС, и расчетная кривая (сплошная линия,  $\varphi_0 = 0,1$ ,  $\varphi = \varphi_* = 0$ ) одноосного нагружения сухого вулканизата в координатах Муни — Ривлина. Молекулярная масса полимерных цепей  $m_{ch} = 21$  кг/моль

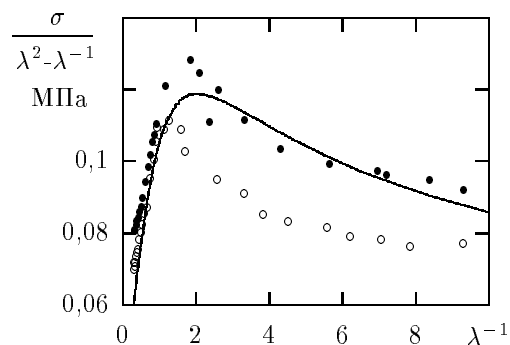


Рис. 3.8. Зависимость растягивающей силы, отнесенной к площади начального сечения образца, от удлинения материала. В расчете использованы условия  $\varphi_* = \varphi = 0$ . Объемная доля жидкого компонента на момент зашивания  $\varphi_0$  соответственно равна: 1 — 0,1; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 0,7

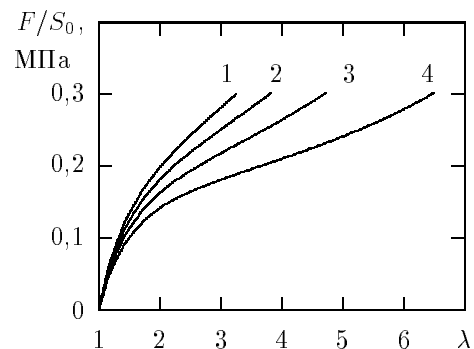
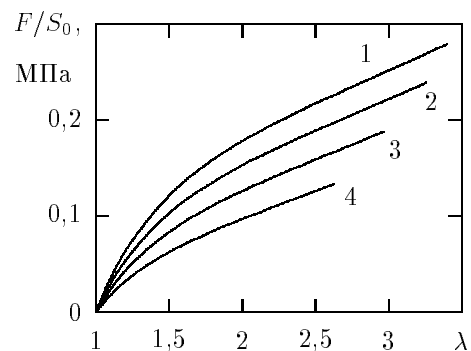


Рис. 3.9. Зависимость растягивающей силы, отнесенной к площади начального сечения образца, от удлинения материала. В расчете использованы условия  $\varphi_0 = 0,2$ ,  $\varphi = \varphi_*$ . Объемная доля жидкого компонента на момент испытания  $\varphi$  соответственно равна: 1 — 0,1; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 0,7



более жесткое противодействие внешней нагрузке, если в нем находилось меньше жидкости на момент зашивания цепей в сетку (рис. 3.8). Однако, проявляется это только при больших удлинениях материала и никак не отражается на начальном модуле сдвига эластомера. Начальный участок кривой нагружения практически не зависит от  $\varphi_0$ .

Свойства эластомеров находятся также в сильной зависимости от содержания пластификатора на момент испытания (рис. 3.9). Увеличение содержания жидкой фазы в вулканизате приводит к уменьшению его жесткости. В отличие от рассмотренной выше ситуации эта закономерность проявляется как при больших, так и при малых удлинениях. Начальный модуль вулканизата существенно зависит от содержания жидкой фазы в момент испытания (см. рис. 3.6). Расчеты, приведенные на графиках (см. рис. 3.8, 3.9), выполнены для значений  $m_{ch} = 13$  кг/моль.

### 3.3. ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА СОВМЕСТИМОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ

#### 3.3.1. Полуэмпирическое выражение для химического потенциала

Для вычисления химического потенциала растворителя необходимо уточнить вид слагаемого  $w_{mix}$  в выражении (3.17). Для этого целесообразно воспользоваться одной из теорий физики макромолекул, моделирующей особенности взаимодействия полимерных цепей с молекулами растворителя. Их подробный обзор можно найти в монографии [207]. Наиболее точное описание экспериментальных зависимостей дает новая теория Флори [208–212]. Однако, практическое ее применение затруднено. Определение необходимых характеристик строения звеньев полимерных цепей и параметров взаимодействия с молекулами растворенной жидкости представляет собой сложную задачу.

Простой и удобной является теория Флори — Хаггинса [213–216]. Использование в ней подгоночного параметра взаимодействия жидкой и полимерной фаз смеси  $\chi = \chi(\theta, \varphi)$  в виде функции температуры  $\theta$  и концентрации растворителя  $\varphi$  позволяет во многих случаях удовлетворительно описать термодинамические свойства эластомеров. Применим предложенные в ней математические зависимости для анализа совместимости полидиметилсилоксанового эластомера с бензолом.

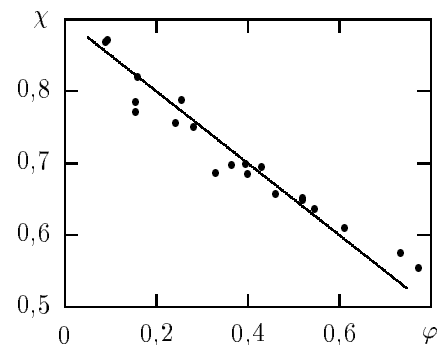
Запишем слагаемое  $w_{mix}$  в потенциале свободной энергии смеси полимер — растворитель (3.17) в виде

$$w_{mix} = c_R \theta n_* \left( \ln \varphi + (1 - \varphi) \beta(\theta, \varphi) \right) + n_* \mu_\varphi, \quad (3.22)$$

где  $\mu_\varphi = \mu_\varphi(\theta)$  — химический потенциал растворителя (пластификатора) вне полимерного образца. Зависимость параметра  $n_*$  от  $\varphi$  задается формулой (3.15). Равенства (3.16), (3.22) и формула

$$\frac{\partial \zeta_i}{\partial \varphi} = \frac{\lambda_1}{3 \lambda_{max}} \frac{(1 - \varphi_0)^{\frac{1}{3}}}{(1 - \varphi)^{\frac{1}{3}}} = \frac{\zeta_i}{3(1 - \varphi)}$$

Рис. 3.10. Зависимость параметра взаимодействия компонентов от концентрации жидкой фазы в системе ПДМС — бензол. Прямая линия—линейная аппроксимация экспериментальных данных [217]



позволяют определить химический потенциал жидкой фазы

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

где параметр взаимодействия компонентов материала имеет смысл выражения

$$\chi = \beta + \varphi \frac{\partial \beta}{\partial \varphi}.$$

С помощью величин  $b_1$  и  $b_2$  химический потенциал жидкой фазы представляется в виде

$$\begin{aligned} \mu - \mu_\varphi = & -\sigma_s v_\varphi + c_R \theta \left( \ln \varphi + 1 - \varphi + \chi (1 - \varphi)^2 \right) + \\ & + \frac{2 v_\varphi}{3} (1 - \varphi) \sum_{i=1}^3 \left( b_1 \left( 3 \zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1 - \zeta_i} \right) + \frac{b_2}{\lambda_{\max}} \ln \zeta_i \right). \end{aligned}$$

Его мы и будем использовать для расчетов.

### 3.3.2. Совместимость с жидкими компонентами и прочность материала

Определим зависимость параметра взаимодействия компонентов от объемной доли жидкой фазы с помощью выражения

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \varphi,$$

где  $\chi_0 = 0,9$ ;  $\chi_1 = -0,5$ . Оно согласуется с данными работы [217] (рис. 3.10) для системы ПДМС — бензол. Мольный объем бензола  $v_\varphi$  равен  $8,87 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль и выражение  $R\theta/v_\varphi$  имеет значение 27,4 МПа. Нетрудно убедиться в том, что вклад в свободную энергию от слагаемых, учитывающих степень растяжения материала в области невысоких деформаций мал. Поэтому небольшие деформации не должны существенно влиять на совместимость эластомера с жидким компонентом.

Совсем иные выводы могут быть сделаны для предельно растянутого материала. Любое изменение количества жидкости в эластомере приводит к изменению объема среды. Но изменение объема означает разворачивание или сворачивание полимерных клубков. В предельно растянутом состоянии цепи, ориентированные вдоль оси деформирования, напоминают натянутую струну. Даже для малого их разворачивания требуется очень большое усилие. Изменение содержания пластификатора должно приводить к колоссальным изменениям в свободной энергии. Следовательно, химический потенциал жидкой фазы при приближении системы эластомер — пластификатор к предельно растянутому состоянию стремится к бесконечному значению.

Именно такое поведение демонстрирует математическая модель среды (рис. 3.11). Химический потенциал жидкой фазы практически не зависит от удлинения  $\lambda$  при одноосном нагружении материала почти для всей области изменения значений удлинения. Исключение составляют области максимально возможного растяжения, когда полимерные цепи вдоль оси нагружения предельно растянуты, и максимально возможного сжатия, когда полимерные цепи в плоскости, перпендикулярной оси нагружения, находятся в предельно развернутом состоянии. В этих областях химический потенциал стремится к бесконечности.

Более детально зависимость химического потенциала жидкой фазы от удлинения материала показана на рис. 3.12, рис. 3.13. Если при деформировании в эластомере не идет процесс разрыва цепей, материал становится термодинамически несовместимым с жидкой фазой. Это означает следующее. Химический потенциал жидкой фазы стремится к бесконечности. Начинается процесс перетекания жидкости из материала в области пространства, где химический потенциал ниже. Такими областями являются поры в материале и окружающая среда. Жидкость начинает выделяться из эластомера. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока химические потенциалы внутри материала и в окружающей среде не станут равными. В эластомерном материале с более короткими цепями момент появления интенсивного массообмена с окружающей средой будет наступать раньше (при меньших деформациях материала).

В действительности материал может просто "не дожить" до состояний, когда массообмен примет яркие формы и будет доступен для экспериментального изучения. Полимерный образец может разорваться раньше, чем будет заметно выступление пластификатора на его поверхности. Так и произойдет в рассматриваемом примере.

На рис. 3.12 показана экспериментальная граница возможного растяжения образца (кривая АВ). При достижении соответствующих значений удлинения (для каждой концентрации жидкой фазы они свои) происходит макроразрушение. Все, что находится правее и выше кривой АВ, соответствует состоянию разрушения материала. В приведенном расчете полагалось, что разрыв образца наступает в тот момент, когда растягивающая сила  $F$ , отнесенная к площади сечения сухого образца  $S_0$ , достигает критического значения  $f_\sigma$

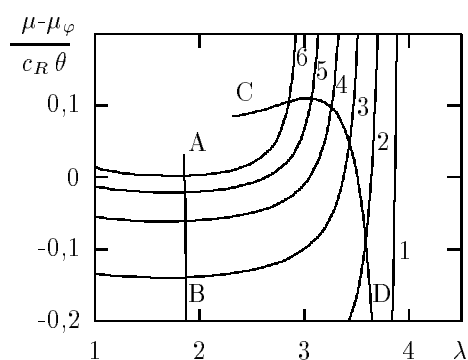
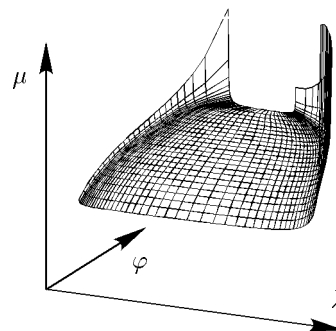
$$\frac{F}{S_0} = f_\sigma(m_{\text{ch}}).$$

Зависимость  $f_\sigma(m_{\text{ch}})$  (рис. 3.14) взята из эксперимента [203]. В итоге условие разрыва образца сформулировано в виде

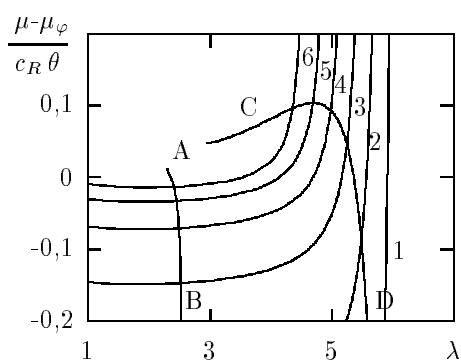
$$\frac{\sigma}{\lambda} = (1 - \varphi)^{\frac{2}{3}} \frac{c_\sigma}{\sqrt{m_{\text{ch}}}}, \quad (3.23)$$

где  $\sigma$  — растягивающее напряжение в условиях одноосного нагружения;  $\lambda$  — удлинение вдоль оси растяжения;  $c_\sigma = 1,1 \text{ МПа} \cdot \text{кг}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$ . Таким образом, мы приходим к следующему выводу.

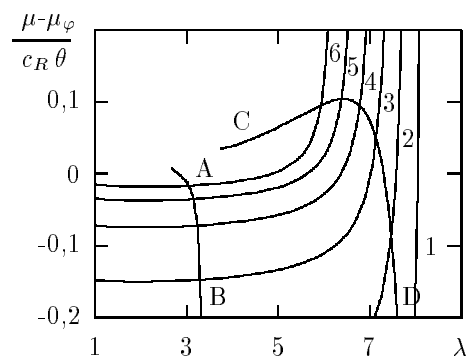
Рис. 3.11. Общий вид зависимости химического потенциала жидкой фазы от удлинения материала при одноосном нагружении и содержания жидкой фазы в момент испытания



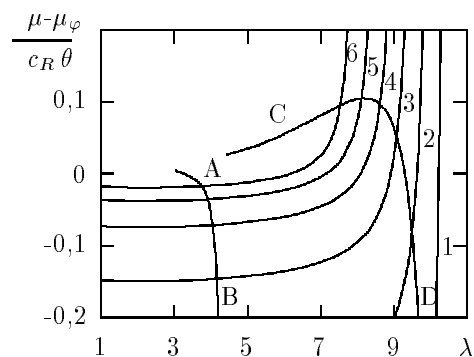
а



б



в



г

Рис. 3.12. 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  $m_{ch}=3$  кг/моль (а),  $7$  кг/моль (б),  $13$  кг/моль (в),  $21$  кг/моль (г);  $\varphi_0=0,15$ ;  $\varphi_*=0$

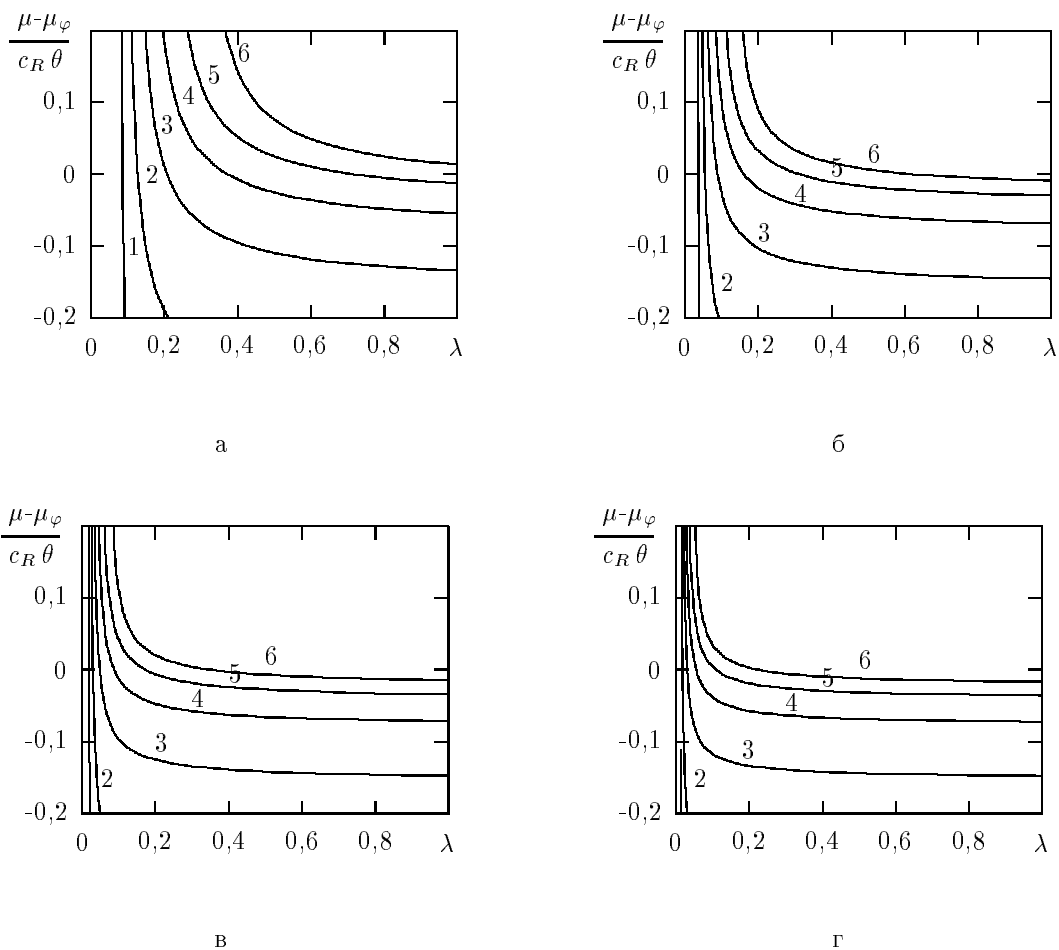
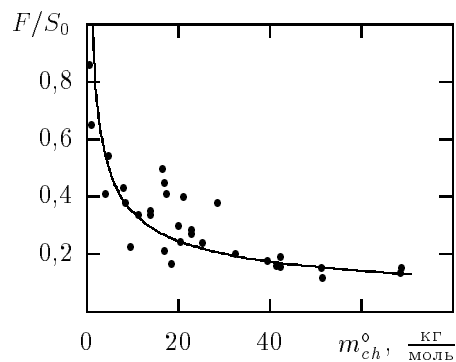


Рис. 3.13. Зависимость химического потенциала жидкой фазы от удлинения материала при одноосном сжатии. Содержание жидкой фазы  $\varphi=0,1$  (1),  $0,2$  (2),  $0,3$  (3),  $0,4$  (4),  $0,5$  (5) и  $0,6$  (6). Расчет при  $m_{ch}=3$  кг/моль (а),  $7$  кг/моль (б),  $13$  кг/моль (в),  $21$  кг/моль (г);  $\varphi_0=0,15$ ;  $\varphi_*=0$

Рис. 3.14. Зависимость разрывного усилия  $F$ , отнесенного к площади сечения образца в сухом состоянии  $S_0$ , от молярной массы полимерных цепей  $m_{ch}$  для ПДМС эластомеров. Сплошная линия — использованная в расчете аппроксимация экспериментальных данных [203]



- В рассматриваемом материале нельзя наблюдать процесс выделения жидкой фазы из образца при нагружении.
- Слагаемые, учитывающие влияние удлинений среды в выражении для химического потенциала (3.16), малы в области допустимых напряжений, не вызывающих разрыва образцов. Для практических расчетов можно использовать приближенную формулу

$$\mu \approx -\sigma_s v_\varphi + \frac{(1-\varphi)^2 v_\varphi}{(1-\varphi_*)} \frac{\partial w_{\text{mix}}}{\partial \varphi}.$$

На этом, казалось бы, можно было закончить. Эластомерный образец разрушается раньше, чем удлинения начнут существенно влиять на химический потенциал пластификатора. Но есть аргумент, заставляющий нас внимательнее присмотреться к сделанному выводу. Хорошо известно, что наполнение эластомера мелкодисперсным твердым наполнителем может приводить к повышению прочности такого композита на порядок по сравнению с прочностью связующего [164, 218–220]. 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. Объяснить такие эффекты могут, в частности, следующие гипотезы:

1. Цепи полимерной сетки скользят по поверхности наполнителя. В результате нагрузка распределяется более равномерно по цепям [87, 221].
2. Около частиц наполнителя имеются ориентированные слои полимера, обладающие высокой прочностью [222].
3. Разрушение материала начинается с прорастания разрыва около дефекта. Но вероятность нахождения дефекта матрицы в зазоре между включениями мала. Поэтому прочность матрицы в зазоре очень высока (гипотеза высказана Мошевым В. В.).
4. Появление повреждений в эластомере идет по термофлуктуационному механизму [223–225].

На рис. 3.12 кривой CD отмечены состояния эластомера, в которых действующие напряжения в десять раз превышают нагрузки, определяемые формулой (3.23). Все, что находится ниже и левее кривой CD, соответствует меньшим усилиям. Им соответствуют и области состояний, где деформация среды существенно влияет на химический потенциал жидкой фазы.

- При нагружении кристаллических полимеров и эластомеров, усиленных мелкодисперсным активным наполнителем, возможны следующие явления. 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.
- Помешать описанному выше явлению может только недостаточная прочность полимера в эластичной фазе материала.

Сформулированные выводы нельзя получить на основе анализа экспериментов с макрообразцами (как это показали приведенные расчеты). Масштабный фактор прочности не позволит их деформировать до тех значений, которые возможны (согласно ряду высказанных гипотез) на микроскопическом уровне отдельных включений. Математическое моделирование свойств эластомера на компьютере может внести ясность в эти вопросы. Такая попытка предпринята в нашей работе.

### 3.3.3. Краткая информация об описании свойств смеси

Математические выражения, описывающие свойства системы эластомер — жидкость, представлены в табл. 3.2. Они содержат экспериментально определяемые константы  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\lambda_{\max}$ , которые характеризуют упругие свойства полимерной сетки. Параметр взаимодействия компонентов системы

$$\chi = \chi(\theta, \varphi)$$

также определяется эмпирическим путем. Для многих систем в изотермических условиях параметр взаимодействия компонентов материала удовлетворительно описывается линейной зависимостью от объемной доли жидкой фазы

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 \varphi.$$

Поэтому для решения изотермических задач требуется экспериментально определить только две константы взаимодействия —  $\chi_0$  и  $\chi_1$ .

Наиболее важным случаем деформирования материала является его изотермическое нагружение вдоль одной оси при равенстве напряжений по второй и третьей осям (их значения могут изменяться во времени). Соответствующие такому типу нагружения формулы представлены в табл. 3.3.

Интересно отметить следующую закономерность. Исследование одноосного сжатия эластомера можно заменить изучением поведения его в условиях двуосного растяжения. Поясним, как это можно осуществить. Сравним поведение механически несжимаемого материала в условиях изотермического одноосного сжатия и двуосного растяжения. Будем считать, что массообменные процессы в материале не происходят и при деформировании материала выполняется равенство

$$\varphi = \varphi_*.$$

**ОДНООСНОЕ СЖАТИЕ ЭЛАСТОМЕРА.** Для описания поведения материала используем два новых обозначения  $x$  и  $y$ , определяемые следующими равенствами

$$y = -\sigma_1, \quad x = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \geq 1.$$

Остальные компоненты тензора напряжений и кратности удлинений определяются выражениями

$$\sigma_2 = \sigma_3 = 0, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = x.$$

С помощью формулы вычисления главных напряжений (3.11) нетрудно установить связь между величинами  $x$  и  $y$

$$\begin{aligned} y &= \sigma_2 - \sigma_1 = \lambda_2 \frac{\partial w}{\partial \lambda_2} - \lambda_1 \frac{\partial w}{\partial \lambda_1} = \\ &= x \left. \frac{\partial w}{\partial \lambda_2} \right|_{\substack{\lambda_1 = x^{-2} \\ \lambda_2 = \lambda_3 = x}} - \frac{1}{x^2} \left. \frac{\partial w}{\partial \lambda_1} \right|_{\substack{\lambda_1 = x^{-2} \\ \lambda_2 = \lambda_3 = x}}, \end{aligned}$$

**ДВУОСНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ ЭЛАСТОМЕРА.** Поведение материала опишем с помощью переменных  $x$  и  $y$ , определяемых равенствами

$$y = \sigma_2 = \sigma_3, \quad x = \lambda_2 = \lambda_3 \geq 1.$$



Таблица 3.2

## Свойства пластифицированного эластомера

1. Параметры развернутости клубков полимерных цепей

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

2. Условие механической несжимаемости среды

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

3. Массовая плотность свободной энергии системы эластомер — растворитель

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

4. Главные компоненты тензора напряжений

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

5. Химический потенциал жидкой фазы

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

где

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

Таблица 3.3

Нагружение при условии  $\theta = \text{const}$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3$

1. Обозначения

$$b_1 = \frac{c_R \theta \rho_0^d a_1}{3 m_{\text{link}}}, \quad b_2 = \frac{c_R \theta \rho_0^d a_2}{3 m_{\text{link}}}.$$

2. Главные компоненты тензора напряжений

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (1 - \varphi) b_1 \left( 3 \zeta_1^2 - 3 \zeta_2^2 + \frac{\zeta_1^4}{1 - \zeta_1} - \frac{\zeta_2^4}{1 - \zeta_2} \right) + \frac{(1 - \varphi) b_2}{\lambda_{\max}} \ln \left( \frac{\zeta_1}{\zeta_2} \right).$$

3. Химический потенциал жидкой фазы

$$\begin{aligned} \mu - \mu_\varphi = & -\sigma_s v_\varphi + c_R \theta \left( \ln \varphi + 1 - \varphi + \chi (1 - \varphi)^2 \right) + \\ & + \frac{2}{3} (1 - \varphi) v_\varphi \sum_{i=1}^3 \left( b_1 \left( 3 \zeta_i^2 + \frac{\zeta_i^4}{1 - \zeta_i} \right) + \frac{b_2}{\lambda_{\max}} \ln \zeta_i \right). \end{aligned}$$

Остальные компоненты тензора напряжений и кратности удлинений определяются выражениями

$$\sigma_1 = 0, \quad \lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{x}}.$$

Формула (3.11) дает возможность установить связь между величинами  $x$  и  $y$

$$\begin{aligned} y = \sigma_2 - \sigma_1 &= \lambda_2 \frac{\partial w}{\partial \lambda_2} - \lambda_1 \frac{\partial w}{\partial \lambda_1} = \\ &= x \frac{\partial w}{\partial \lambda_2} \Big|_{\substack{\lambda_1 = x^{-2} \\ \lambda_2 = \lambda_3 = x}} - \frac{1}{x^2} \frac{\partial w}{\partial \lambda_1} \Big|_{\substack{\lambda_1 = x^{-2} \\ \lambda_2 = \lambda_3 = x}}, \end{aligned}$$

**СЛЕДСТВИЕ.** В рассмотренных видах нагружения получается одна и та же функциональная зависимость между вспомогательными параметрами  $x$  и  $y$

$$y = y(x).$$

Это позволяет в экспериментах заменять сжатие материала по одной оси эквивалентным растяжением по двум другим осям и с помощью параметров  $x$  и  $y$  определять интересующую нас кривую сжатия. Такой прием замены вида нагружения часто используется для экспериментального изучения особенностей одноосного сжатия эластомеров. Способы экспериментального определения свойств эластомеров в условиях двуосного растяжения достаточно отработаны [190, 206, 226–228].

### 3.3.4. Объективность описания свойств среды

Для описания деформаций в системе эластомер — растворитель обычно используются параметры  $\alpha_i$  [229–233]

$$\alpha_i = \lambda_i \left( \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Объясняется это требованием объективности. Все процессы в смеси деформируемого и жидкого континуумов мы описываем в координатах, нанесенных на полимерную сетку (табл. 3.2, 3.3). Выбранные нами лагранжевы координаты фиксируют точки деформируемого континуума, перемещаются вместе с ним. При этом у нас имеется несколько субъективных возможностей описания деформаций. Координатную сетку можно нанести на полимер в момент его изготовления, когда объемная доля жидкой фазы равна  $\varphi_0$ , на сухой вулканизат, когда  $\varphi = 0$ , или в состоянии, когда объемная доля жидкой фазы равна некоторому значению  $\varphi$ . Естественно, что свойства среды (напряжения, химический потенциал жидкой фазы и массовые плотности энтропий компонентов смеси) не должны зависеть от нашего субъективного выбора момента нанесения на полимер лагранжевых координат.

Очевидно, что требование объективности описания свойств материала выполняется в том случае, когда деформации среды характеризуются величинами, имеющими одни и те же значения при любом способе нанесения лагранжевых координат, и все свойства среды зависят только от них. Покажем далее, что параметры  $\alpha_i$  как раз и являются такими характеристиками.

Пусть требуется деформировать прямоугольный образец. Состояние его до и после деформирования однородно. Стороны имеют следующие размеры:  $l_1^0, l_2^0, l_3^0$  — в момент зашивания цепей в полимерную сетку;  $l_1^\varphi, l_2^\varphi, l_3^\varphi$  — в момент нанесения координатной сетки (отсчетное ненагруженное состояние);  $l_1, l_2, l_3$  — в текущий момент времени. Объективными характеристиками изменения геометрии системы являются отношения  $l_i/l_i^0$ . Они никак не связаны с особенностями выбора отсчетной конфигурации. В свою очередь отношение

$$\lambda_i = \frac{l_i}{l_i^\varphi}$$

зависит от длин  $l_1^\varphi, l_2^\varphi, l_3^\varphi$  (т. е. от выбора отсчетной конфигурации). Легко проверить, учитывая (3.7), что объективные характеристики изменения геометрии системы  $l_i/l_i^0$  как раз и являются параметрами  $\alpha_i$

$$\frac{l_i}{l_i^0} = \frac{l_i}{l_i^\varphi} \frac{l_i^\varphi}{l_i^0} = \lambda_i \left( \frac{V_*}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} = \lambda_i \left( \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}} = \alpha_i,$$

что и требовалось показать.

Естественно, что параметры  $\zeta_i$ , отличающиеся от параметров  $\alpha_i$  только постоянным множителем  $1/\lambda_{\max}$ , также являются объективными переменными состояния. Выполнение равенств

$$\lambda_i \frac{\partial w}{\partial \lambda_i} = \alpha_i \frac{\partial w}{\partial \alpha_i} = \zeta_i \frac{\partial w}{\partial \zeta_i}$$

гарантирует зависимость напряжений и химического потенциала жидкого компонента только от объективных переменных.

- *Достаточным условием объективного описания состояния смеси деформируемого и жидкого компонента в рамках механически несжимаемой модели является использование в качестве параметров состояния системы величин  $\theta, \varphi, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ .*

Отметим еще один важный момент. Плотность свободной энергии системы эластомер — растворитель представляется суммой двух слагаемых

$$w = w_{el}(\theta, \varphi, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) + w_{swel}(\theta, \varphi),$$

где первое является функцией только аргументов  $\theta, \varphi, \alpha_i$ , а второе зависит от объемной доли жидкой фазы  $\varphi$  и температуры  $\theta$ .

Для того чтобы представление плотности свободной энергии  $w$  через слагаемые  $w_{el}$  и  $w_{swel}$  было однозначным, договоримся о следующем. Потребуем, чтобы при значениях параметров  $\alpha_i$ , равных

$$\alpha_i = \left( \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}},$$

т. е. когда главные удлинения  $\lambda_i$  равны единице, выражение функция  $w_{el}$  равнялось нулю при любых значениях величин  $\theta$  и  $\varphi$ :

$$w_{el} \left( \theta, \varphi, \left( \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}}, \left( \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}}, \left( \frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^{\frac{1}{3}} \right) = 0. \quad (3.24)$$

Поскольку справедливо равенство

$$\sigma_i = p + \frac{(1 - \varphi)}{(1 - \varphi_*)} \alpha_i \frac{\partial w_{el}}{\partial \alpha_i},$$

функцию  $w_{el}$  можно однозначно определить из экспериментов на механическое нагружение образцов при разных температурах и разных содержаниях жидкой фазы. Диффузионные эксперименты не требуются. В противоположность этому слагаемое  $w_{swel}$  устанавливается путем измерения значений химического потенциала в экспериментах по массообмену. Отметим важный физический смысл условия (3.24). При набухании материала энергия  $w_{el}$  не меняется (остается равной нулю). Взаимодействия компонентов смеси отражаются только в изменении энергии  $w_{swel}$ .

- Для определения вида плотности свободной энергии смеси полимера с пластификатором (растворителем) достаточно обработать: а) эксперименты по трехосному нагружению образцов при различных температурах и количествах жидкого компонента, позволяющих установить выражение потенциала  $w_{el}$ ; б) эксперименты при различных температурах по измерению химического потенциала жидкой фазы в ненагруженных образцах, с помощью которых определяется потенциал  $w_{swel}$ . Измерение химического потенциала в нагруженных образцах не требуется.

Исходя из физического смысла слагаемых свободной энергии системы, разумно величину  $w_{el}$  назвать объемной плотностью **упругой энергии** материала, а величину  $w_{swel}$  — объемной плотностью **энергии набухания**. Они отличаются от часто используемых в математических моделях [184, 217, 229, 230, 232, 234–236] следующих слагаемых свободной энергии:  $w_{def}$  — объемной плотности **энергии деформирования полимерной сетки** и  $w_{mix}$  — объемной плотности **энергии смешения**

$$w = w_{def}(\theta, \varphi, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) + w_{mix}(\theta, \varphi).$$

При значении параметров  $\alpha_i$ , равных единице, выражение  $w_{def}$  равно нулю

$$w_{def}(\theta, \varphi, 1, 1, 1) = 0.$$

Между плотностями  $w_{el}$ ,  $w_{def}$  и  $w_{swel}$ ,  $w_{mix}$  имеется следующая связь:

$$w_{def} = w_{el} + w_{\circ}(\theta, \varphi), \quad w_{mix} = w_{swel} - w_{\circ}(\theta, \varphi),$$

где  $w_{\circ}(\theta, \varphi)$  — некоторая функция. Энергия деформирования полимерной сетки меняется как при нагружении, так и при набухании в пластификаторе. Она характеризует изменения, связанные с процессом разворачивания или сворачивания полимерных клубков. Энергия смешения характеризует энергию взаимодействия в системе полимер — растворитель и конформационные изменения в положении звеньев полимерных цепей вследствие появления в материале низкомолекулярной жидкости.

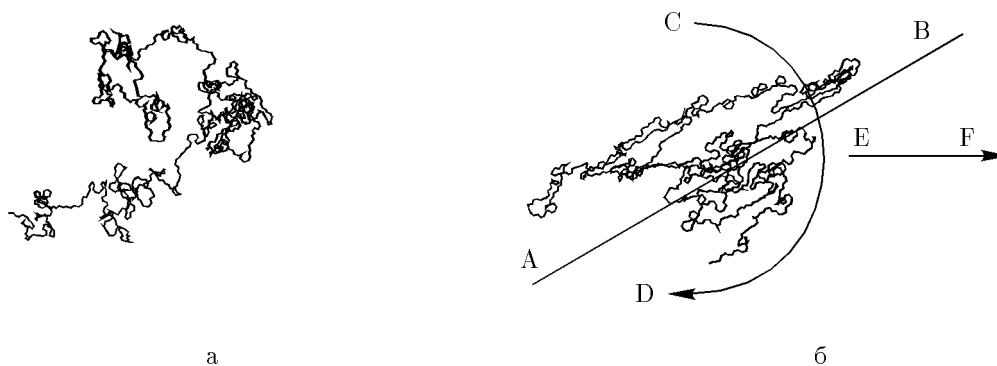


Рис. 3.15. Полимерная цепь, свернутая в клубок в ненагруженной среде (а), в условиях течения (б) деформируется вдоль главных осей тензора напряжений  $\mathbf{T}$  (на рисунке одно из них показано линией АВ), совершает вращательное и поступательное движения (показанные на схеме направлениями CD и EF). При этом направление главных осей тензора напряжений расплава полимера  $\mathbf{T}$  как правило не совпадает с направлением главных осей тензора скоростей деформирования  $\mathbf{D}$

### 3.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСПЛАВА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОГО ТЕЧЕНИЯ

Рассмотрим использование модели для описания течения расплавов полимеров. Наиболее интересным случаем является поведение материала, в котором ориентация собственных векторов тензора напряжений меняется во времени относительно ориентации собственных векторов тензора скоростей деформирования материала. Будем полагать, что на схеме (рис. 2.1, а), иллюстрирующей поведение среды, элемент А упругими свойствами не обладает (его упругие константы равны нулю) и вязкость элемента D велика. Поэтому, свойства полимера можно иллюстрировать действием одного максвелловского элемента (рис. 2.1, б). Работают только упругий элемент В и вязкий элемент С. Материал течет под действием приложенных нагрузок.

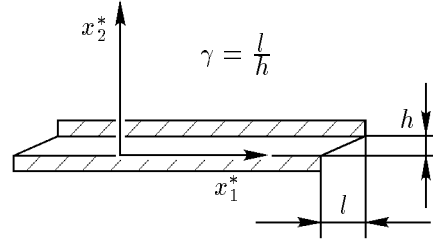
Возникающие в расплаве силы формируются в результате деформирования полимерных клубков. На схеме (рис. 2.1, а) этот процесс можно представить как деформирование упругого элемента В. Течение среды осуществляется за счет изменения положения центров масс полимерных цепей друг относительно друга. Его иллюстрирует движение поршня в вязком элементе С (рис. 2.1, а). Таким образом, общее изменение состояния расплава определяется тремя причинами: деформированием полимерных клубков (которое количественно характеризуется тензором  $\mathbf{B}_\xi$ ), вращением (его особенности уточняются с помощью спина  $\mathbf{W}_v$ ) и поступательным движением.

#### 3.4.1. Математическая формулировка задачи

Нас интересует моделирование свойств расплава линейного полимера в изотермических условиях ( $\theta = \text{const}$ ). Среда является механически несжимаемой. Объемная плотность ее свободной энергии зависит только от релаксационных параметров  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\xi_3$ .

$$w = w(\xi_1, \xi_2, \xi_3).$$

Рис. 3.16. Схема проведения эксперимента, в котором формируется сдвиговое течение среды. Расплав полимера находится между двумя параллельными пластинками, смещающимися друг относительно друга



Это означает, что в рассматриваемом примере недиссипативные компоненты тензора напряжений равны нулю

$$\sigma_1^e = \sigma_2^e = \sigma_3^e = 0.$$

Исследуем поведение расплава в условиях сдвигового течения. Положение точек полимера в текущий момент времени определяется зависимостью

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^3 x_i^* \mathbf{i}_i + \gamma x_2^* \mathbf{i}_1,$$

где  $\gamma = \gamma(t)$  — заданная функция. Возникает такое течение между двумя параллельными пластинками при условии, что нижняя из них неподвижна, а верхняя смещается на расстояние  $l$  в направлении первой оси декартовой системы координат (рис. 3.16). При этом величина зазора между пластинками не меняется ( $h = \text{const}$ ). Их относительное положение определяется с помощью параметра  $\gamma = l/h$ . Тензоры  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{F}^{-1}$  имеют вид

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \gamma \mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2, \quad \mathbf{F}^{-1} = \mathbf{I} - \gamma \mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2$$

и справедливы выражения

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma}{\partial t} (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1),$$

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} \cdot \mathbf{F}^{-1} - \mathbf{F}^{-T} \cdot \frac{\partial \mathbf{F}^T}{\partial t} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial \gamma}{\partial t} (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2 - \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1).$$

В данном примере целесообразно представить вязкоупругий деформационный градиент  $\mathbf{F}_\xi$  в виде

$$\mathbf{F}_\xi = \sum_{i=1}^3 \psi_i \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i + \beta \mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2,$$

где  $\psi_i = \psi_i(t)$ ,  $\beta = \beta(t)$  — искомые функции времени. В результате тензор  $\mathbf{B}_\xi$  будет определяться зависимостью

$$\mathbf{B}_\xi = \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{F}_\xi^T = \sum_{i=1}^3 \psi_i^2 \mathbf{i}_i \mathbf{i}_i + \beta^2 \mathbf{i}_1 \mathbf{i}_1 + \psi_2 \beta (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1).$$

Как будет показано ниже, такое простое представление достаточно для получения искомого решения.

Для расчетов используем выражение объемной плотности свободной энергии расплава полимера, определяемое с помощью потенциала Трелоара

$$w = c_1 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - 3).$$

В отличие от зашитого эластомера, под действием нагрузок полимерные клубки не могут полностью развернуться, далеки от своего предельно вытянутого состояния. Они скорее напоминают эллипсоиды (рис. 3.15, б), чем растянутую пружину. Это означает, что особенности больших растяжений цепей не должны проявиться при течении расплава и потенциал Трелоара удовлетворительно определяет напряжения в среде. Все механические особенности ее поведения должны задаваться в модели релаксационными функциями.

Поскольку среда является механически несжимаемой, при ее течении выполняется условие

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \xi_1 \xi_2 \xi_3 = 1. \quad (3.25)$$

Учесть его можно, используя вместо объемной плотности свободной энергии  $w$  плотность  $w_+$

$$w_+ = c_1 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - 3) + p (\xi_1 \xi_2 \xi_3 - 1),$$

где  $p$  — неопределенный множитель Лагранжа. Нетрудно установить, что условие (3.25) в рассматриваемом примере принимает вид равенства

$$\psi_1 \psi_2 \psi_3 = 1. \quad (3.26)$$

Тензор действующих напряжений в расплаве полимера рассчитывается по формуле

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_d = p \mathbf{I} + 2 c_1 \mathbf{B}_\xi.$$

Связь между напряжениями и скоростью деформирования среды определяется уравнением релаксации

$$\text{dev } \mathbf{T}_d = 2 \eta_v \Phi_v,$$

которое имеет вид

$$\begin{aligned} \text{dev } \mathbf{T} = \eta_v \mathbf{V}_\xi^{-1} \cdot \left( \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_\xi + \right. \\ \left. + \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v)^T + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{V}_\xi^{-1}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Преобразуем выражение (3.27)

$$\begin{aligned} 2 c_1 \mathbf{V}_\xi \cdot \text{dev } \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{V}_\xi = \eta_v \left( \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_\xi + \right. \\ \left. + \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v)^T + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} \right). \end{aligned}$$

С помощью тождества

$$\mathbf{V}_\xi \cdot \text{dev } \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{V}_\xi = \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{1}{3} (\mathbf{I} : \mathbf{B}_\xi) \mathbf{B}_\xi$$

запишем его в удобном для осуществления расчетов виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} = & \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{D} + \mathbf{D} \cdot \mathbf{B}_\xi + \mathbf{B}_\xi \cdot (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v)^T + \\ & + (\mathbf{W} + \mathbf{W}_v) \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{2c_1}{\eta_v} \left( \mathbf{B}_\xi \cdot \mathbf{B}_\xi - \frac{1}{3} (\mathbf{I} : \mathbf{B}_\xi) \mathbf{B}_\xi \right), \end{aligned} \quad (3.28)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} = & 2 \left( \psi_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \beta \frac{\partial \beta}{\partial t} \right) \mathbf{i}_1 \mathbf{i}_1 + 2 \psi_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial t} \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_2 + \\ & + 2 \psi_3 \frac{\partial \psi_3}{\partial t} \mathbf{i}_3 \mathbf{i}_3 + \left( \psi_2 \frac{\partial \beta}{\partial t} + \beta \frac{\partial \psi_2}{\partial t} \right) (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1). \end{aligned}$$

Легко убедиться, что условие (3.26), сформулированное в виде

$$\frac{1}{2} \mathbf{B}_\xi^{-1} : \frac{\partial \mathbf{B}_\xi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \ln(\xi_1 \xi_2 \xi_3) \right) = 0,$$

с учетом зависимости (3.28) и требования деформирования среды без изменения объема

$$\mathbf{I} : \mathbf{D} = 0$$

удовлетворяется автоматически. Тензорное уравнение (3.28), выписанное покомпонентно, представляет собой четыре уравнения с четырьмя неизвестными  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_3$ ,  $\beta$ . Задача сводится к их определению.

### 3.4.2. Поведение расплава полимера в условиях сдвигового течения

Результаты численного расчета поведения расплава полиэтилена низкой плотности при гармоническом нагружении показаны на рис. 3.17 сплошной линией. Точками отмечены экспериментальные данные работы [237]. На графике приводится зависимость сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$

$$\sigma_{12} = \mathbf{T} : \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1$$

от параметра  $\dot{\gamma} = \partial \gamma / \partial t$  при деформировании среды по закону

$$\gamma = a \cos(2\pi w_\gamma t).$$

Расчет выполнен для функции  $\nu_v$ , заданной в виде

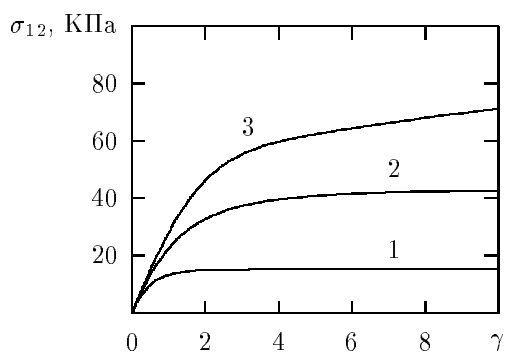
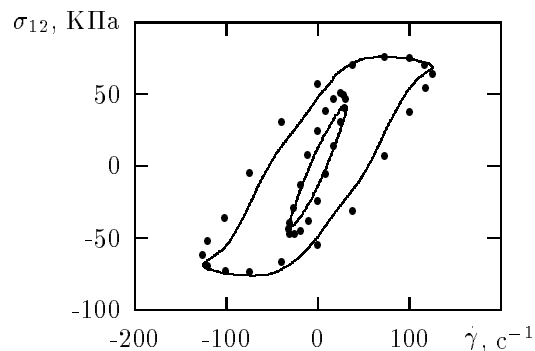
$$\nu_v = \frac{c_1^v}{(1 + c_2^v \operatorname{dev} \mathbf{D} : \operatorname{dev} \mathbf{D})},$$

при следующих значениях констант:  $c_1^v=8$ ,  $c_2^v=0.01$ . Вязкость  $\eta_v$  рассматривалась как постоянная величина. Параметры  $c_1$  и  $\eta_v$  имели значения 16 КПа и 1,6 КПа·с. Важно подчеркнуть следующий момент.

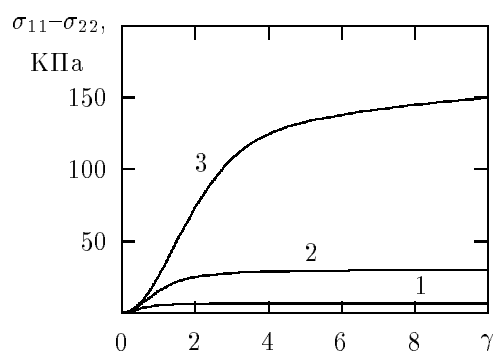
- *Использование вязкоупругого спина  $\mathbf{W}_v$  и специальный выбор функции  $\nu_v$  позволили получить удовлетворительное соответствие теоретической кривой экспериментальным данным.*



Рис. 3.17. Зависимость сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$  от параметра  $\dot{\gamma}$  в условиях гармонического деформирования полиэтилена LDPE IUPAC X при температуре  $150^\circ$  с амплитудами  $a=10$  и  $5$  и частотами  $\omega_\gamma=2$  и  $1$  Гц соответственно. Сплошная линия соответствует вычисленной кривой. Точками показаны экспериментальные данные работы [237]

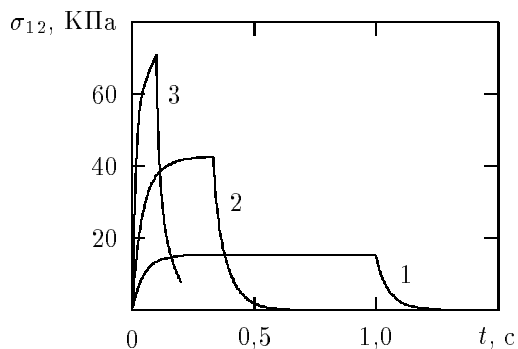


а

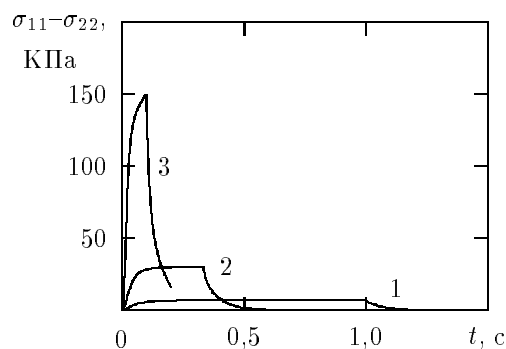


б

Рис. 3.18. Зависимость сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$  (а) и разности нормальных компонентов напряжений  $\sigma_{11}-\sigma_{22}$  (б) от параметра  $\gamma$  в условиях деформирования расплава полиэтилена с постоянной скоростью  $\dot{\gamma}=10 \text{ c}^{-1}$  (1),  $\dot{\gamma}=30 \text{ c}^{-1}$  (2),  $\dot{\gamma}=100 \text{ c}^{-1}$  (3)



а



б

Рис. 3.19. Зависимость сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$  (а) и разности нормальных компонентов напряжений  $\sigma_{11}-\sigma_{22}$  (б) от времени  $t$  в условиях деформирования расплава полиэтилена с постоянной скоростью  $\dot{\gamma}$  и остановкой деформирования при значении  $\gamma=10$ . Расчеты выполнены для скоростей сдвига  $\dot{\gamma}=10 \text{ c}^{-1}$  (1),  $\dot{\gamma}=30 \text{ c}^{-1}$  (2),  $\dot{\gamma}=100 \text{ c}^{-1}$  (3)

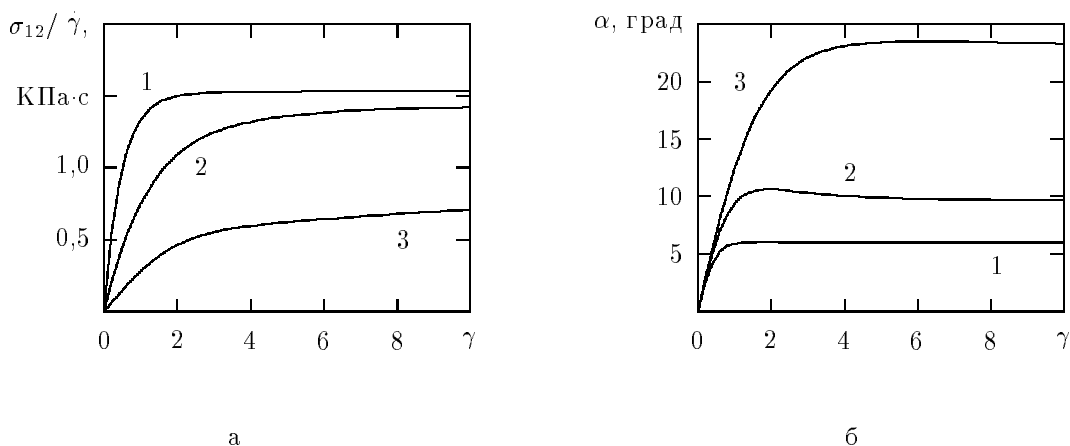


Рис. 3.20. Зависимость отношения  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  (а) и угла  $\alpha$  между собственными векторами тензоров  $\mathbf{T}$  и  $\mathbf{D}$  (б) от параметра  $\gamma$  в условиях деформирования расплава полиэтилена с постоянной скоростью  $\dot{\gamma}=10 \text{ c}^{-1}$  (1),  $\dot{\gamma}=30 \text{ c}^{-1}$  (2),  $\dot{\gamma}=100 \text{ c}^{-1}$  (3)

Рис. 3.21. Пример безвихревого течения среды. Из расплава полимера вытягивается волокно в направлении, ориентированном под углом  $45^\circ$  относительно оси  $x_1^*$

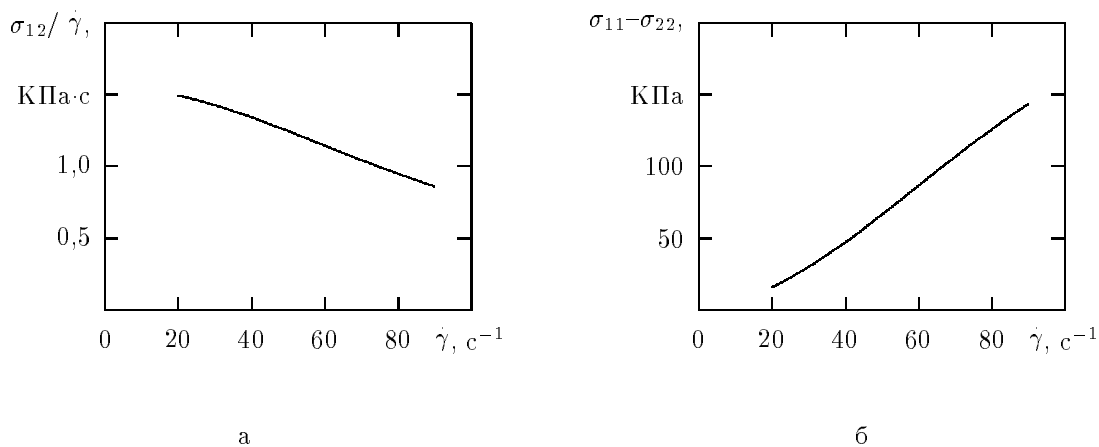
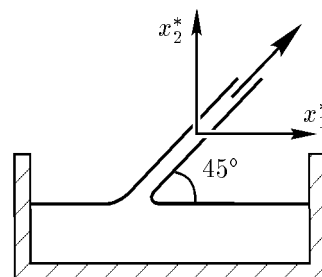


Рис. 3.22. Зависимость отношения  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  (а) и разности нормальных компонентов напряжений  $\sigma_{11}-\sigma_{22}$  от скорости деформирования расплава полиэтилена  $\dot{\gamma}$  в установившемся сдвиговом течении

В режиме течения расплава полимера с постоянной сдвиговой скоростью

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \text{const}$$

в рамках данной модели получаются следующие зависимости (рис. 3.18). В первые мгновения среда деформируется как упругая. Однако, расплав быстро переходит в установившийся режим течения с постоянным значением тензора напряжений  $\mathbf{T}$ . При мгновенном деформировании среды

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \infty$$

полимер ведет себя как упругий материал. Чем больше значение параметра  $\dot{\gamma}$ , тем больше значение сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$  и разности нормальных компонентов  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$  в установившемся режиме. Материал течет. Мы имеем дело со сложным реологическим поведением. В отличие от ньютоновской жидкости значение  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \mathbf{T} : (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_2)$$

в сдвиговом течении отлично от нуля (эффект Вайссенберга).

Мгновенная остановка движения верхней пластинки относительно нижней не приводит к мгновенному исчезновению напряжений (рис. 3.19). Расплаву необходимо время для релаксации напряжений. Мы имеем дело с вязкоупругой жидкостью. Перестройка ее с одного режима течения на другой не может осуществиться мгновенно.

В экспериментах измеряется зависимость отношения  $\sigma_{12} / \dot{\gamma}$  (рис. 3.20, а) от скорости деформирования расплава  $\dot{\gamma}$  в условиях установившегося сдвигового течения. Во многих работах ее называют вязкостью. Однако, такое название неточно отражает смысл этого отношения. Реальной вязкостью системы является параметр  $\eta_v$ . Он определяет диссипативные свойства среды. Плотность диссипации энергии  $d_v$  в данном примере вычисляется по формуле

$$d_v = \frac{1}{2\eta_v} \text{dev } \mathbf{T}_d : \text{dev } \mathbf{T}_d.$$

В противоположность этому отношение  $\sigma_{12} / \dot{\gamma}$  не имеет четкого физического смысла, зависит от конкретных условий нагружения материала и при остановке движения верхней пластинки (рис. 3.16) обращается в бесконечность. Это хорошо иллюстрирует табл. 3.4. Поясним ее.

В таблице сравниваются два возможных режима поведения расплава полимера. Первый из них рассмотрен выше. Второму соответствует значение деформационного градиента

$$\mathbf{F} = \exp\left(\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_1 + \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_3,$$

где  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  — ортонормированная тройка векторов

$$\mathbf{k}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2), \quad \mathbf{k}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2), \quad \mathbf{k}_3 = \mathbf{i}_3.$$

Следовательно, справедливы зависимости

$$\mathbf{F}^{-1} = \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_1 + \exp\left(\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_3,$$

$$\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} = \frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}}}{2} \exp\left(\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_1 - \frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}}}{2} \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_2$$

## Сравнение двух режимов течения расплава полимера

## 1. Параметры состояния среды в условиях сдвигового течения.

Поле перемещений

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^3 x_i^* \mathbf{i}_i + \dot{\gamma}_{\text{sh}} t x_2^* \mathbf{i}_1, \quad \dot{\gamma}_{\text{sh}} = \text{const.}$$

Тензор скорости деформирования и спин

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \dot{\gamma}_{\text{sh}} (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1), \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2} \dot{\gamma}_{\text{sh}} (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2 - \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1).$$

Характеристики среды в установившемся режиме течения

$$\mathbf{W}_v \neq 0, \quad \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}_{\text{sh}}} = \beta_1(\dot{\gamma}_{\text{sh}}), \quad \sigma_{11} - \sigma_{22} = \beta_2(\dot{\gamma}_{\text{sh}}), \quad \beta_1 \text{ и } \beta_2 \text{ — функции } \dot{\gamma}_{\text{sh}}.$$

## 2. Параметры состояния среды в условиях безвихревого течения.

Поле перемещений

$$\begin{aligned} \mathbf{x} = & \sum_{i=1}^3 x_i^* \mathbf{i}_i + \frac{1}{2} \left( \exp\left(\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) - 1 \right) (x_1^* + x_2^*) (\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2) + \\ & + \frac{1}{2} \left( \exp\left(-\frac{\dot{\gamma}_{\text{sh}} t}{2}\right) - 1 \right) (-x_1^* + x_2^*) (-\mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2), \quad \dot{\gamma}_{\text{sh}} = \text{const.} \end{aligned}$$

Тензор скорости деформирования и спин

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \dot{\gamma}_{\text{sh}} (\mathbf{i}_1 \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_1), \quad \mathbf{W} = 0.$$

Характеристики среды в установившемся режиме течения

$$\mathbf{W}_v = 0, \quad \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}_{\text{sh}}} = \eta_v, \quad \sigma_{11} - \sigma_{22} = 0.$$

и вычисление тензоров  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{W}$  не составляет труда.

Оба режима течения расплава определяются одинаковыми тензорами скоростей деформирования среды  $\mathbf{D}$ . В первом случае движение является вихревым (спины  $\mathbf{W}$  и  $\mathbf{W}_v$  отличны от нуля). Во втором — безвихревое (спины  $\mathbf{W}$  и  $\mathbf{W}_v$  равны нулю). В первом наблюдается хорошо известная в экспериментах вязкостная аномалия ( $\sigma_{12}/\dot{\gamma} \neq \text{const}$ , рис. 3.20, а) и эффект Вайссенберга ( $\sigma_{11} - \sigma_{22} \neq 0$ , рис. 3.18, б). Во втором отношении  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  равно постоянной  $\eta_v$  и разность компонентов напряжений  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$  равна нулю. В первом режиме мы имеем дело со сдвиговым течением. Второй случай реализуется при вытягивании волокна из расплава полимера под углом  $45^\circ$  по отношению к оси  $x_1^*$  (рис. 3.21).

Отметим, что в рассматриваемом примере (рис. 3.22) качественно воспроизводятся зависимости отношения  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  и разности нормальных компонентов напряжений  $\sigma_{12} - \sigma_{22}$  от скорости деформирования расплава полиэтилена  $\dot{\gamma}$  в установившемся сдвиговом течении (приведенные, например, в работе [238]). Для осуществления конкретного количественного сравнения у нас отсутствовала необходимая информация для полиэтилена LDPE IUPAC X при температуре  $150^\circ$ .

Уменьшение отношения  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  в установившемся течении при увеличении скорости деформирования расплава  $\dot{\gamma}$  часто в литературе называют вязкостной аномалией. Объяснять ее можно разными причинами. В качестве одной из них может служить следующее предположение. Вязкость расплава связана с существованием сетки зацеплений между полимерными клубками, которая постоянно перестраивается при деформировании. Исчезают старые узлы сетки (старые зацепления) и появляются новые. Среднее количество существующих узлов зависит от скорости деформирования среды. Однако, такое объяснение явления применительно к данному примеру использоваться не может.

Никаких качественных изменений характера зацеплений между полимерными клубками в модели не заложено. Величина действующих напряжений определяется потенциалом Трелоара. При этом константа  $c_1$  (пропорциональная плотности активных полимерных цепей) не меняется во времени. Вязкость материала  $\eta_v$  тоже является постоянной величиной. Поэтому интенсивность случайных взаимодействий между полимерными клубками сохраняется при любой скорости сдвигового течения.

- *Полученные в численных экспериментах появление аномальной вязкости и эффект Вайссенберга связаны только с несоосностью тензоров напряжений  $\mathbf{T}$  и скорости деформирования материала  $\mathbf{D}$  (рис. 3.20, б), которая увеличивается с ростом сдвиговой скорости  $\dot{\gamma}$  (рис. 3.23).*

Иллюстрацией данного утверждения является рис. 3.24. Главные оси тензора скоростей деформирования материала  $\mathbf{D}$  направлены под углом  $45^\circ$  относительно горизонтального направления. Поэтому, полимерные цепи должны растягиваться под углом  $45^\circ$  относительно горизонтальной линии (рис. 3.24, а). Однако, движение полимерных цепей при сдвиговом течении осуществляется в горизонтальном направлении (рис. 3.16). На разном удалении от нижней пластинки движение осуществляется с разными скоростями. В результате взаимодействия между цепями появляется вращательное движение (рис. 3.24, б). Тензоры  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{T}$  становятся несоосными.

Интересно отметить следующую деталь. Начальные участки кривых зависимости отношения  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  от времени  $t$  в условиях деформирования расплава полиэтилена с постоянной скоростью совпадают (рис. 3.25). Этот участок соответствует поведению среды как упругого материала. Независимо от скорости  $\dot{\gamma}$  существует однозначная связь между величинами  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  и  $\gamma$ . Ее хорошо видно на рис. 3.18, а.

В заключение следует подчеркнуть, что в реальном материале, параметры  $c_1$  и  $\eta_v$  не являются константами. Количество случайных зацеплений между полимерными клубками и интенсивность их взаимодействия различна при разной скорости сдвигового течения. Это необходимо учитывать в математической модели. Возможно, что для точного описания поведения расплава в широком диапазоне скоростей и видов деформирования расплава потребуется использовать в математической модели все четыре элемента А, В, С, D на схеме (рис. 2.1, а).

### 3.5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ МАТЕРИАЛА

Покажем, что неравновесная термодинамика смесей взаимопроникающих континуумов согласуется с выводами равновесной термодинамики, несмотря на отличающиеся исходные посылки и иную логику установления связи между термодинамическими

Рис. 3.23. Зависимость угла  $\alpha$  между собственными векторами тензоров  $\mathbf{T}$  и  $\mathbf{D}$  от скорости деформирования расплава полиэтилена  $\dot{\gamma}$  в установившемся сдвиговом течении

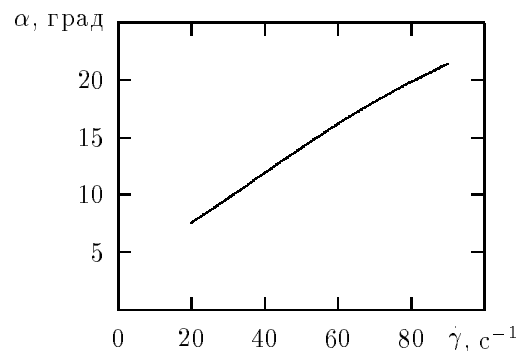
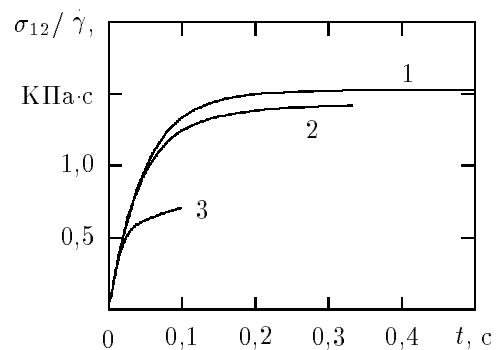


Рис. 3.24. Полимерные цепи в сдвиговом течении деформируются вдоль главных осей тензора скоростей деформации  $\mathbf{D}$  (а), ориентированных под углом  $45^\circ$  относительно плоскостей сдвигающихся пластинок, и поворачиваются в результате взаимодействия друг с другом в процессе течения (б). Тензоры  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{T}$  несоосны

Рис. 3.25. Зависимость отношения  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$  от времени  $t$  в условиях деформирования расплава полиэтилена с постоянной скоростью  $\dot{\gamma}=10 \text{ c}^{-1}$  (1),  $\dot{\gamma}=30 \text{ c}^{-1}$  (2),  $\dot{\gamma}=100 \text{ c}^{-1}$  (3)



параметрами. Это позволяет использовать для анализа равновесных свойств среды известные методики измерения химических потенциалов.

Вначале поясним часто используемые в литературе термины. Для описания свойств жидкого компонента смеси вводится понятие активности  $i$ -го растворителя  $a_i$  с помощью выражения

$$c_R \theta \ln a_i = \mu_i - \mu_i^\circ,$$

где  $c_R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu_i^\circ$  — значение химического потенциала  $i$ -го компонента в некотором стандартном состоянии. Аналогичным образом в газе вводится понятие летучести  $b_i$

$$c_R \theta \ln b_i = \mu_i - \mu_i^\circ.$$

Кроме того, для характеристики компонентов смеси в жидкостях применяются молярные доли  $\varphi_i$  и коэффициенты активности  $\gamma_i^a$   $i$ -го растворителя

$$\gamma_i^a = \frac{a_i}{\varphi_i},$$

а в газе парциальные давления  $p_i$  и коэффициенты летучести  $\gamma_i^b$   $i$ -го компонента

$$\gamma_i^b = \frac{b_i}{p_i}.$$

Вопрос о введении парциального давления следует рассмотреть более подробно. Объемная плотность свободной энергии смеси газов в отчетной конфигурации определяется выражением

$$w_* = \sum_{k=1}^N \rho_k^* f_k \left( \theta, \frac{\rho_1^*}{\lambda_V}, \dots, \frac{\rho_N^*}{\lambda_V} \right), \quad \lambda_V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3.$$

Используя формулы вычисления напряжений, действующих в каждом из компонентов смеси (2.94), приходим к выводу, что в газовой фазе тензор действующих напряжений равен сумме парциальных давлений  $p_i$ , производимой каждым компонентом смеси, взятых с обратным знаком

$$\mathbf{T} = - \sum_{i=1}^N p_i \mathbf{I}, \quad (3.29)$$

где

$$p_i = \frac{\rho_i^*}{\lambda_V} \sum_{k=1}^N \rho_k^* \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*}. \quad (3.30)$$

- Уравнение (3.29) по своему содержанию является обобщением закона Дальтона на смеси взаимодействующих газов. При этом парциальные давления должны вычисляться по формуле (3.30).

В газовых и жидких фазах химический потенциал  $i$ -го компонента определяется согласно уравнению (2.119) и имеет вид

$$\mu_i = m_i^\circ \frac{\partial w_*}{\partial \rho_i^*} = m_i^\circ f_i + m_i^\circ \sum_{k=1}^N \rho_k^* \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*}.$$

Используя выражения парциального давления (3.30), получаем

$$\frac{\rho_i^* \mu_i}{m_i^0} = \rho_i^* f_i + \lambda_V p_i. \quad (3.31)$$

С его помощью можно измерить количественные значения химического потенциала рассматриваемого компонента газовой смеси.

### 3.5.1. Измерение химического потенциала растворителя из условия равновесия эластомера с окружающей газовой средой

Ряд методик измерения химического потенциала жидкого компонента материала построен на основе равенства в положении термодинамического равновесия значения химического потенциала растворителя в деформируемой среде и химического потенциала его пара в окружающем газе. Покажем, что используемая в диссертационной работе теория смесей приводит именно к тем выражениям химических потенциалов паров растворителя, которые обычно применяются на практике, но выведены из других исходных посылок.

Пусть мы имеем дело с газовой "смесью", состоящей только из одного компонента при произвольных давлениях или со смесью нескольких газов в области давлений, когда их взаимодействием можно пренебречь. Рассмотрим изменение ее термодинамических параметров в изотермических условиях. Поскольку компоненты газовой смеси полагаются невзаимодействующими, то их плотности свободных энергий имеют вид

$$f_i = f_i\left(\theta, \frac{\rho_i^*}{\lambda_V}\right). \quad (3.32)$$

Продифференцируем по времени равенство (3.31)

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i}{m_i^0} \frac{\partial \rho_i^*}{\partial t} + \frac{\rho_i^*}{m_i^0} \frac{\partial \mu_i}{\partial t} &= \frac{\partial(\rho_i^* f_i)}{\partial \rho_i^*} \frac{\partial \rho_i^*}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i^* f_i)}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \\ &+ \frac{\partial(\rho_i^* f_i)}{\partial \lambda_V} \frac{\partial \lambda_V}{\partial t} + p_i \frac{\partial \lambda_V}{\partial t} + \lambda_V \frac{\partial p_i}{\partial t}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

В соответствии с условием (3.32) для рассматриваемых газов справедливы выражения

$$\frac{\mu_i}{m_i^0} = \frac{\partial(\rho_i^* f_i)}{\partial \rho_i^*}, \quad p_i = -\frac{\partial(\rho_i^* f_i)}{\partial \lambda_V}.$$

Требование изотермичности процесса означает выполнение равенства

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0.$$

Поэтому зависимость (3.33) принимает вид

$$\frac{\rho_i^*}{m_i^0} \frac{\partial \mu_i}{\partial t} = \lambda_V \frac{\partial p_i}{\partial t}.$$

Используя понятие молярного объема  $i$ -го компонента смеси

$$v_i^0 = \frac{m_i^0 \lambda_V}{\rho_i^*},$$



можно определить разность между химическими потенциалами в состояниях А и В

$$\int_{t_A}^{t_B} \frac{\partial \mu_i}{\partial t} dt = \int_{t_A}^{t_B} v_i^\varphi \frac{\partial p_i}{\partial t} dt,$$

т. е.

$$\mu_i^B - \mu_i^A = \int_{p_i^A}^{p_i^B} v_i^\varphi dp_i. \quad (3.34)$$

Полученную связь (3.34) неудобно использовать на практике. Объясняется это стремлением к бесконечности молярного объема  $v_i^\varphi$  при уменьшении давления. Поэтому искомое равенство целесообразно записать в форме

$$\mu_i^B - \mu_i^A = \int_{p_i^A}^{p_i^B} \left( v_i^\varphi - \frac{c_R \theta}{p_i} \right) dp_i + c_R \theta \ln \left( \frac{p_i^B}{p_i^A} \right). \quad (3.35)$$

В этом случае подынтегральное выражение в области малых давлений обращается в ноль, поскольку поведение компонентов смеси в данных условиях хорошо моделируется уравнением состояния идеального газа. Найденное равенство пригодно для обработки экспериментов с целью получения количественных значений химических потенциалов компонентов газовой смеси. Если при этом смесь находится в условиях термодинамического равновесия с эластомером — мы получаем информацию и о химических потенциалах растворенных в нем газовых компонентов. Подчеркнем еще раз, что в случае использования однокомпонентного газа исследуемые давления могут иметь любые значения. При рассмотрении многокомпонентных смесей область используемых давлений не должна приводить к нарушению требования невзаимодействия газовых компонентов. Полученное условие (3.35) хорошо известно в литературе и служит для экспериментального измерения химического потенциала растворенного газа.

### 3.5.2. Измерение химического потенциала растворителя из условия равновесия эластомера с окружающей жидкой средой

Как и в случае контакта материала с газовой средой, в литературе предложены методики измерения химического потенциала жидкого компонента материала на основе равенства в положении термодинамического равновесия значения химического потенциала растворителя в деформируемой среде и его химического потенциала в окружающей жидкости. Покажем, что используемые в работе формулы согласуются с известными формулами равновесной термодинамики жидких сред.

Рассмотрим однокомпонентную жидкость. Для нее справедливы выкладки, приводимые в предыдущем разделе. Поэтому при изотермическом повышении давления изменение химического потенциала жидкости точно определяется выражением

$$\mu_1^B - \mu_1^A = \int_{p^A}^{p^B} v_1^\varphi dp, \quad (3.36)$$

где  $p^B$ ,  $p^A$  — начальное и конечное давление. В подавляющем большинстве случаев жидкость можно рассматривать как механически несжимаемую и величину  $v_1^\varphi$  использовать как константу. Следовательно, изменение химического потенциала с высокой степенью точности определяется зависимостью

$$\mu_1^B - \mu_1^A = v_1^\varphi (p^B - p^A).$$

Приводя в контакт однокомпонентную жидкость с эластомером и изменяя давление, можно измерить химический потенциал растворенной низкомолекулярного компонента. При этом контакт с полимером может осуществляться непосредственно или через полупроницаемую перегородку, принимающую на себя давление жидкости. Выражение (3.36) часто приводится в литературе и используется для экспериментального определения химического потенциала растворенной жидкости.

### 3.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе диссертационной работы осуществлено следующее.

1. Предложен потенциал свободной энергии пластифицированного эластомера, учитывающий ограниченную возможность деформирования эластомерной сетки без разрывов макромолекул (конечность длин полимерных цепей), содержание жидкой фазы в материале при образовании эластомерной сетки и при ее испытании.
2. Показано, что в области предельно высокого деформирования материала совместимость эластомера с растворенными компонентами очень чувствительна к величине деформаций.
3. Моделирование сдвигового течения расплава полиэтилена подтвердило необходимость использования вязкоупругого спина для получения удовлетворительного совпадения расчетов с экспериментальными данными.
4. Показано, что из рассматриваемой модели смеси взаимопроникающих континуумов в качестве следствий выводятся известные методики экспериментального определения химических потенциалов жидкостей и газов.

## ГЛАВА 4.

# ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА ФАЗ В НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

Решение задач микромеханики наполненных эластомеров подразумевает использование граничных условий на поверхностях включений и микроразрывах связующего, учета массообмена между составляющими композит фазами. При этом возможно появление редко встречающихся в других ситуациях явлений, таких, как диффузия газа из эластомера в вакуум. В первые мгновения после возникновения вакуоли (отрыва матрицы от включения) или микроразрыва из связующего начинается выделение растворенного в эластомере газа в образовавшееся повреждение. Моделирование этого процесса требует аккуратного задания условий на границе раздела фаз эластомер — появившийся микродефект. В данной главе рассматриваются термодинамические условия на внутренних границах раздела фаз в наполненных эластомерах, в которых учитываются действие сил поверхностного натяжения, работа сил преодоления диффундирующим веществом границы раздела фаз, проницаемость внутренних поверхностей.

### 4.1. УЧЕТ ЯВЛЕНИЙ НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ НАПОЛНЕННОГО ЭЛАСТОМЕРА

Будем считать, что изделие создано из композиционного материала с эластомерным связующим и зернистыми наполнителями. Все макроскопические характеристики эластомера будем отмечать индексом ноль. Параметры, характеризующие жидкие компоненты связующего (растворители, пластификаторы) будем отмечать индексами от единицы до  $N$ . Кроме того, материал содержит  $M$  деформируемых или абсолютно твердых наполнителей. Характеризующие их параметры будем отмечать индексами от  $N + 1$  до  $N + M$ .

Будем полагать, что в рассматриваемом изделии на внутренних границах (поверхностях включений, микроразрывов и т. п.) могут происходить явления, влияющие на механическое поведение материала. Для того чтобы моделировать их, необходимо ввести несколько дополнительных понятий.

#### 4.1.1. Используемые понятия при описании явлений на внутренних поверхностях композитного материала

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Поверхностным единичным тензором в точке с радиус-вектором  $\mathbf{x}$  поверхности  $S$  будем называть тензор, имеющий следующий вид

$$\overset{s}{\mathbf{I}}(\mathbf{x}) = \overset{s}{\mathbf{i}}_1(\mathbf{x}) \overset{s}{\mathbf{i}}_1(\mathbf{x}) + \overset{s}{\mathbf{i}}_2(\mathbf{x}) \overset{s}{\mathbf{i}}_2(\mathbf{x}).$$

где  $\mathbf{i}_1^s, \mathbf{i}_2^s$  единичные взаимно ортогональные векторы, касательные к поверхности  $S$  в точке  $\mathbf{x}$ .

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ.** Под производной по времени от скалярной величины  $\alpha$  в момент времени  $t$  в точке поверхности  $S$  будем понимать величину  $\partial\alpha/\partial t|_{\mathbf{x}^s}$  определяемую выражением

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t}\Big|_{\mathbf{x}^s} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\alpha(t + \Delta t, \mathbf{x}(t + \Delta t, \mathbf{x}^s)) - \alpha(t, \mathbf{x}^s)}{\Delta t},$$

где  $\mathbf{x}^s$  — положение точки на поверхности  $S$  в момент времени  $t$ ;  $\mathbf{x}(t + \Delta t, \mathbf{x}^s)$  — радиус-вектор точки поверхности в момент времени  $t + \Delta t$ , положение которой в момент времени  $t$  определялось вектором  $\mathbf{x}^s$ .

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ.** Поверхностным градиентом  $\nabla^s$  назовем оператор, действие которого на гладкую скалярную функцию  $\alpha(\mathbf{x})$  определяется равенством

$$\lim_{|\Delta\mathbf{x}| \rightarrow 0} \frac{|\alpha(\Delta\mathbf{x} + \mathbf{x}) - \alpha(\mathbf{x}) - \Delta\mathbf{x} \cdot \nabla^s \alpha(\mathbf{x})|}{|\Delta\mathbf{x}|} = 0$$

и на гладкую векторную функцию  $\mathbf{a}(\mathbf{x})$  равенством

$$\lim_{|\Delta\mathbf{x}| \rightarrow 0} \frac{|\mathbf{a}(\Delta\mathbf{x} + \mathbf{x}) - \mathbf{a}(\mathbf{x}) - \Delta\mathbf{x} \cdot \nabla^s \mathbf{a}(\mathbf{x})|}{|\Delta\mathbf{x}|} = 0,$$

при условии, что векторы  $\mathbf{x}$  и  $\Delta\mathbf{x} + \mathbf{x}$  лежат на рассматриваемой поверхности

$$\mathbf{x} \in S, \quad \Delta\mathbf{x} + \mathbf{x} \in S.$$

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ.** Адгезионной линией (рис. 4.1, а) будем называть геометрическое место точек, принадлежащее одновременно трем поверхностям раздела соприкасающихся в этих точках трех фаз. Для обозначения множества точек, принадлежащих адгезионным линиям, используем символ  $L_A$ .

В наполненных эластомерах такими линиями являются границы отслоенной и неотслоенной частей поверхности частиц наполнителя при условии раскрытия вакуолей на их отслоенных частях под действием приложенной к материалу нагрузки. В дальнейшем под интегрированием на множестве  $L_A$  будет пониматься вычисление суммы интегралов по всем адгезионным линиям  $L_k^A$  в изделии

$$\int_{L_A} \dots dL_A = \sum_k \int_{L_k^A} \dots dL_k^A.$$

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ.** Когезионной линией (рис. 4.1, б) назовем геометрическое место точек на растущей поверхности разрыва материала в которых происходит рост этого разрыва. Другими словами, это те точки поверхности разрушения, которые через любой сколь угодно малый промежуток времени раздваиваются и начинают принадлежать двум различным берегам растущего разрыва. Для обозначения множества точек, принадлежащих когезионным линиям, используем символ  $L_C$ .

Как и в случае с адгезионными линиями, в дальнейшем под интегрированием на множестве  $L_C$  будет пониматься вычисление суммы интегралов по всем когезионным линиям  $L_k^C$  в изделии

$$\int_{L_C} \dots dL_C = \sum_k \int_{L_k^C} \dots dL_k^C.$$

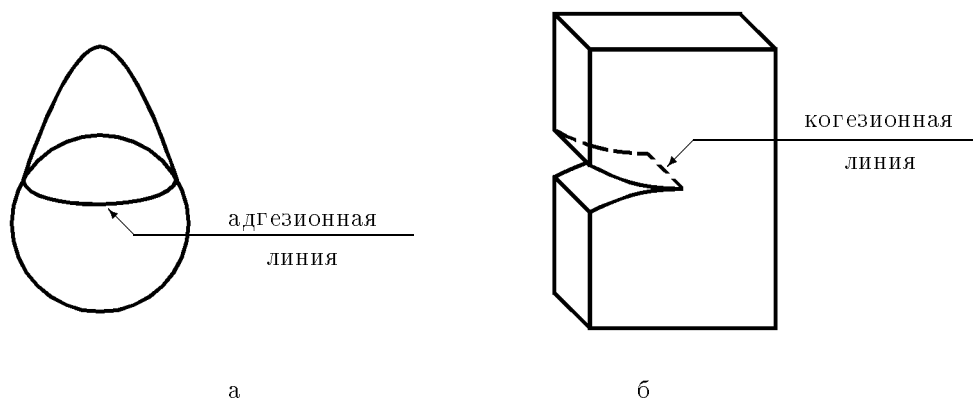


Рис. 4.1. Линии, ограничивающие внутренние поверхности в эластомерном композите: а — адгезионная линия в месте встречи отслоившейся матрицы с отслоенной и неотслоенной частями включения; б — когезионная линия в месте встречи берегов микроразрыва

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Скоростью движения  $\mathbf{v}_{L_A}$  адгезионной линии  $L_A$  в точке  $\mathbf{x}_{L_A}$  в момент времени  $t$  назовем вектор, определяемый условием

$$\mathbf{v}_{L_A}(t, \mathbf{x}_{L_A}) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{x}_{L_A}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{L_A}}{\Delta t},$$

где под радиус-вектором  $\mathbf{x}_{L_A}(t + \Delta t)$  понимается радиус-вектор точки адгезионной линии в момент времени  $t + \Delta t$ , наиболее близкой к точке  $\mathbf{x}_{L_A}$ .

$$|\mathbf{x}_{L_A}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{L_A}| = \min, \quad \mathbf{x}_{L_A}(t + \Delta t) \in L_A(t + \Delta t).$$

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Скоростью движения  $\mathbf{v}_{L_C}$  когезионной линии  $L_C$  в точке  $\mathbf{x}_{L_C}$  в момент времени  $t$  назовем вектор, определяемый условием

$$\mathbf{v}_{L_C}(t, \mathbf{x}_{L_C}) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{x}_{L_C}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{L_C}}{\Delta t},$$

где под радиус-вектором  $\mathbf{x}_{L_C}(t + \Delta t)$  понимается радиус-вектор точки когезионной линии в момент времени  $t + \Delta t$ , наиболее близкой к точке  $\mathbf{x}_{L_C}$ .

$$|\mathbf{x}_{L_C}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{L_C}| = \min, \quad \mathbf{x}_{L_C}(t + \Delta t) \in L_C(t + \Delta t).$$

Перейдем далее к анализу условий на внутренних поверхностях изделия из наполненного эластомера. При этом будем считать, что первый и второй законы термодинамики смеси деформируемого и жидких континуумов выполняется для каждой из фаз внутри рассматриваемого материала. При этом каких-то компонентов смеси в отдельных областях пространства может не быть. Так, например, деформируемый компонент смеси отсутствует в раскрывшейся вакуоли и внутри области микроразрыва связующего. Растворенных жидких компонентов может не быть внутри включений и т. д. Это не противоречит общему описанию. Просто плотность соответствующих компонентов смеси равна нулю. При этом под термином "жидкость" может пониматься и жидкость и газ. Подчеркнем следующее.

- В каждой фазе может содержаться не более одного деформируемого компонента смеси. В связующем содержится только эластомер, каждое включение содержит только один упругий материал. В ряде фаз деформируемый компонент смеси отсутствует полностью (например, в вакуолях и микроразрывах).

### 4.1.2. Формулировка первого закона термодинамики изделия из композитного материала

Проинтегрируем по объему  $V_c$  изделия из композитного материала первый закон термодинамики, сформулированный в дифференциальной форме в актуальной конфигурации

$$\begin{aligned} & \int_{V_c} \left( \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) \Big|_{\mathbf{x}} + \right. \\ & \quad + \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right) - \\ & \quad \left. - \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) + \nabla \cdot \mathbf{h} \right) dV_c = 0. \end{aligned}$$

Используя в дальнейшем изложении обозначение  $\psi_i$  для суммы объемных плотностей в актуальной конфигурации внутренней и кинетической энергии  $i$ -го компонента смеси

$$\psi_i = \rho_i e_i + \frac{1}{2} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i),$$

запишем закон сохранения энергии с помощью равенства

$$\begin{aligned} & \int_{V_c} \left( \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \psi_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} + \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \psi_i \mathbf{v}_i \right) - \right. \\ & \quad \left. - \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) + \nabla \cdot \mathbf{h} \right) dV_c = 0. \end{aligned}$$

С помощью теоремы Остроградского — Гаусса преобразуем рассматриваемое выражение к виду

$$\begin{aligned} J &= \int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \psi_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV_c + \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \psi_i \mathbf{v}_i dS_c + \\ &+ \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\psi_i \mathbf{v}_i - \bar{\psi}_i \bar{\mathbf{v}}_i) d\bar{S} - \\ &- \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i dS_c - \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i \right) d\bar{S} + \\ &+ \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \mathbf{h} dS_c + \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) d\bar{S} = 0, \end{aligned} \quad (4.1)$$

где  $S_c$  — внешняя граница изделия;  $\bar{S}$  — внутренние поверхности раздела фаз. Надчерк над параметрами состояния среды (такими, как  $\bar{\psi}_i$ ,  $\bar{\mathbf{T}}_i$ ,  $\bar{\mathbf{v}}_i$ ,  $\bar{\mathbf{h}}$ ) 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. Интегрирование по поверхности  $\bar{S}$  означает вычисление суммы интегралов по всем внутренним поверхностям  $\bar{S}_k$  в изделии

$$\int_{\bar{S}} \dots d\bar{S} = \sum_k \int_{\bar{S}_k} \dots d\bar{S}_k. \quad (4.2)$$

Закон сохранения энергии, записанный в виде (4.1), является следствием дифференциальной формулировки первого закона термодинамики для смеси континуумов. Его требуется дополнить граничными условиями на поверхностях раздела фаз, которые следует аккуратно определить. Будем считать, что нам о них ничего не известно. Поэтому первоочередной целью является получение условий на границе раздела фаз, удовлетворяющих термодинамическим законам, требованию объективности и локальности исследуемых процессов.

Рассмотрим эти моменты подробно. Пусть у нас есть вторая формулировка первого закона термодинамики, являющаяся обобщением накопленных эмпирических данных применительно к композитным изделиям. Попробуем сформулировать такие условия на внутренних границах раздела фаз, чтобы выражение (4.1) было эквивалентно следующей гипотезе (эмпирической формулировке закона сохранения энергии композитного изделия).

*ГИПОТЕЗА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА.* Будем считать, что для рассматриваемого изделия из композитного материала справедлив первый закон термодинамики, сформулированный в виде равенства

$$J_V + J_S + J_A + J_C = 0, \quad (4.3)$$

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

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

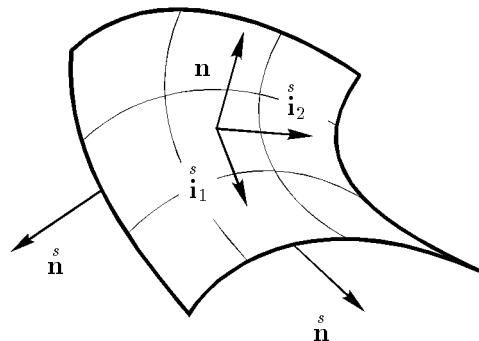
на внутренних поверхностях изделия  $\bar{S}$  учитывается с помощью выражения

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

на адгезионных линиях с помощью зависимости

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

Рис. 4.2. Векторы, характеризующие внутреннюю поверхность композита:  $\mathbf{n}$  — единичный вектор нормали к поверхности;  $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2$  — единичные ортогональные касательные векторы;  $\mathbf{n}^s$  — единичный вектор нормали к границе поверхности, лежащий в ее касательной плоскости



и на когезионных линиях условием

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

Рассмотрим его физический смысл. Выражение  $J_V$  необходимо для моделирования процессов в произвольных точках объема изделия и учета внешнего воздействия на него. Оно содержит слагаемые, определяющие скорость изменения внутренних и кинетических энергий компонентов смеси во всем изделии, работу внешних сил и тепло-массообмен с окружающей средой.

Выражение  $J_S$  описывает изменение поверхностной энергии на внутренних границах раздела фаз. Оно определяет изменение поверхностной энергии за счет изменения состояния системы  $\partial \mathbf{e}^s / \partial t|_{\mathbf{x}}$  и за счет роста (или убывания) размеров границы раздела фаз  $\mathbf{e}^s \nabla \cdot \mathbf{v}$ . Скорость движения поверхности раздела  $\mathbf{v}$  в каждом конкретном случае должна определяться самостоятельно. На границе раздела жидкой и газообразной фазы ее разумно связать с движением жидкой фазы, на границе деформируемой и жидкой — с деформируемой, на границе твердого включения — с поверхностью этого включения.

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 вызывать соответствующий рост или убывание энергии материала. В дальнейшем величины, определяющие параметры состояния первой границы раздела фаз, мы будем сопровождать индексом  $a$ , второй — индексом  $b$ , третьей — индексом  $c$ . Символами  $\mathbf{n}_a^s, \mathbf{n}_b^s$  и  $\mathbf{n}_c^s$  обозначены векторы: 1) перпендикулярные к касательному вектору адгезионной линии  $L_A$ ; 2) касательные соответствующей поверхности  $A, B$  или  $C$ ; 3) являющиеся внешними по отношению к рассматриваемым поверхностям. С точки зрения двумерной геометрии это внешние нормали на поверхностях к линиям, ограничивающим эти поверхности (рис. 4.2).

Скорость увеличения границы раздела фаз, приходящаяся на элемент длины  $dL_A$  адгезионной линии, определяется проекцией на направление возможного роста (или убывания) этой границы разности скорости движения адгезионной линии и скорости движения точек соответствующей границы раздела фаз  $\mathbf{n}^s \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v})$ . Нижние индексы  $a, b$  или  $c$  у величин  $\mathbf{n}^s$  и  $\mathbf{v}$  ставятся в соответствии с тем, какой поверхности  $A, B$  или  $C$  они принадлежат. Выражение  $J_A$  учитывает в законе сохранения энергии (4.3) изменения, связанные с ростом или убыванием поверхностей на адгезионных линиях.



Аналогичным образом определяются особенности изменения энергии системы на когезионных линиях. Отличие состоит только в том, что на когезионных линиях встречаются два берега растущего разрыва (назовем их поверхностями  $A$  и  $B$ ). Соответствующий вклад процессов на когезионных линиях в изменении состояния материала фиксирует выражение  $J_C$ .

*ГИПОТЕЗА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ФОРМУЛИРОВОК ПЕРВОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ.* Полагаем, что закон сохранения энергии, сформулированный для совокупности всех фаз, образующих изделие (4.1), должен быть полностью эквивалентен закону сохранения энергии в рассматриваемом изделии (4.3)

$$J \equiv J_V + J_S + J_A + J_C. \quad (4.4)$$

Прежде чем перейти к анализу тождества (4.4), отметим, что производная по времени от внутренней и кинетической энергии движущегося изделия из композитного материала определяется с помощью формулы

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \int_{V_c} \sum_{i=0}^{N+M} \psi_i dV_c \right) &= \int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \psi_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV_c + \\ &+ \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \psi_i \overset{s}{\mathbf{v}} dS_c + \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\psi_i - \bar{\psi}_i) \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S}. \end{aligned}$$

Изменение во времени объемного интеграла от кусочно-непрерывной функции равно: 1) объемному интегралу от производной по времени подынтегральной функции; 2) интегралу по внешней границе объема с учетом скорости ее движения; 3) интегралам по поверхностям разрыва функции с учетом величины скачка на ней подынтегральной функции и скорости движения этих поверхностей. На основании сказанного выше тождество (4.4) представляется условием

$$\begin{aligned} \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\psi_i \mathbf{v}_i - \bar{\psi}_i \bar{\mathbf{v}}_i) d\bar{S} - \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i) d\bar{S} + \\ + \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) d\bar{S} \equiv \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\psi_i - \bar{\psi}_i) \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} + \\ + J_S + J_A + J_C. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Для осуществления дальнейших выкладок потребуются два тождества. Рассмотрим их. Используя понятие единичного поверхностного тензора  $\overset{s}{\mathbf{I}}$ , можно для произвольных дифференцируемых скалярной  $\alpha$  и тензорной  $\overset{s}{\mathbf{\Xi}}$  функций, определенных на поверхности  $S$ , выписать равенства

$$\begin{aligned} \int_S \alpha \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T dS + \int_S \overset{s}{\nabla} \cdot \left( \alpha \overset{s}{\mathbf{I}} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} dS = \int_S \overset{s}{\nabla} \cdot \left( \alpha \overset{s}{\mathbf{I}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} \right) dS \\ \int_S \overset{s}{\mathbf{\Xi}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T dS + \int_S \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{\Xi}} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} dS = \int_S \overset{s}{\nabla} \cdot \left( \overset{s}{\mathbf{\Xi}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} \right) dS, \end{aligned}$$

которые с помощью теоремы Гаусса — Остроградского для гладких непрерывных поверхностей и формулы

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{n}$$

принимают вид

$$\int_S \overset{s}{\alpha} \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T dS + \int_S \overset{s}{\nabla} \cdot \left( \overset{s}{\alpha} \overset{s}{\mathbf{I}} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} dS = \int_L \overset{s}{\alpha} \overset{s}{\mathbf{n}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} dL, \quad (4.6)$$

$$\int_S \overset{s}{\Xi} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T dS + \int_S \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\Xi} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} dS = \int_L \overset{s}{\mathbf{n}} \cdot \overset{s}{\Xi} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} dL, \quad (4.7)$$

где  $L$  — линия, ограничивающая поверхность  $S$ ;  $\overset{s}{\mathbf{n}}$  — внешняя нормаль к линии  $L$  на поверхности  $S$ .

Чтобы конкретизировать условие (4.5), необходимо оговорить дополнительные ограничения на класс рассматриваемых материалов. Нас интересуют только локальные среды, т. е. среды, по отношению к которым справедливо следующее предположение.

*ГИПОТЕЗА ЛОКАЛЬНОСТИ ПРОЦЕССОВ В МАТЕРИАЛЕ.* Полагаем, что все процессы в композитном материале в любой момент времени в любой его точке определяются параметрами состояния в ней в данный момент времени и не зависят от значений параметров состояния в других точках. Поэтому система определяющих уравнений в точках, находящихся в объемах фаз композитного материала, на границах раздела фаз, на адгезионных и когезионных линиях должна связывать с помощью дифференциальных уравнений и дифференциальных неравенств параметры состояния и их производные только соответственно в рассматриваемых точках внутри объемов фаз, на поверхностях раздела фаз, на адгезионных и когезионных линиях материала.

С помощью связей (4.6)–(4.7) и требования локальности запишем условие (4.5) соответственно в виде равенств для адгезионных линий

$$\begin{aligned} & \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{e}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) + \overset{s}{\beta}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \\ & + \overset{s}{\beta}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b + \overset{s}{\beta}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_c + \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\Psi}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\Psi}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b + \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot \overset{s}{\Psi}_c \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_c = 0, \end{aligned}$$

когезионных линий

$$\begin{aligned} & \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{\beta}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \overset{s}{\beta}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b + \\ & + \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\Psi}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\Psi}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b = 0, \end{aligned}$$

а также для внутренних поверхностей

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \right|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} + \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T - \overset{s}{\Psi} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T - \\ & - \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\Psi} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \psi_i(\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\psi}_i(\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) + \\ & + \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i \right) - \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) = 0, \end{aligned} \quad (4.8)$$

где  $\beta, \Psi$  — некоторая дифференцируемая скалярная и тензорная функции на внутренних поверхностях композита, с точностью до которых удастся разделить условия на поверхности и ограничивающей ее линии.

### 4.1.3. Следствия из первого закона термодинамики для внутренних границ композитного материала

Граничные условия не должны зависеть от выбора инерциальной системы отсчета. Анализ вытекающих следствий из этого требования осуществим с помощью стандартных приемов исследования. Для любого постоянного вектора  $\mathbf{v}$  должны выполняться равенства на адгезионных линиях

$$\begin{aligned} & \dot{e}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \dot{\mathbf{v}}_a) + \dot{e}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \dot{\mathbf{v}}_b) + \dot{e}_c \dot{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \dot{\mathbf{v}}_c) + \\ & + \dot{\beta}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot (\dot{\mathbf{v}}_a + \mathbf{v}) + \dot{\beta}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot (\dot{\mathbf{v}}_b + \mathbf{v}) + \dot{\beta}_c \dot{\mathbf{n}}_c \cdot (\dot{\mathbf{v}}_c + \mathbf{v}) + \\ & + \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\Psi}_a \cdot (\dot{\mathbf{v}}_a + \mathbf{v}) + \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\Psi}_b \cdot (\dot{\mathbf{v}}_b + \mathbf{v}) + \dot{\mathbf{n}}_c \cdot \dot{\Psi}_c \cdot (\dot{\mathbf{v}}_c + \mathbf{v}) = 0 \end{aligned}$$

и равенства на когезионных линиях

$$\begin{aligned} & \dot{e}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \dot{\mathbf{v}}_a) + \dot{e}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \dot{\mathbf{v}}_b) + \dot{\beta}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot (\dot{\mathbf{v}}_a + \mathbf{v}) + \\ & + \dot{\beta}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot (\dot{\mathbf{v}}_b + \mathbf{v}) + \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\Psi}_a \cdot (\dot{\mathbf{v}}_a + \mathbf{v}) + \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\Psi}_b \cdot (\dot{\mathbf{v}}_b + \mathbf{v}) = 0. \end{aligned}$$

А это означает справедливость следующих ниже утверждений для адгезионных

$$\begin{aligned} & \dot{\beta}_a \dot{\mathbf{n}}_a + \dot{\beta}_b \dot{\mathbf{n}}_b + \dot{\beta}_c \dot{\mathbf{n}}_c + \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\Psi}_a + \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\Psi}_b + \dot{\mathbf{n}}_c \cdot \dot{\Psi}_c = 0, \\ & \dot{e}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \dot{\mathbf{v}}_a) + \dot{e}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \dot{\mathbf{v}}_b) + \dot{e}_c \dot{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \dot{\mathbf{v}}_c) + \\ & + \dot{\beta}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\mathbf{v}}_a + \dot{\beta}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\mathbf{v}}_b + \dot{\beta}_c \dot{\mathbf{n}}_c \cdot \dot{\mathbf{v}}_c + \\ & + \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\Psi}_a \cdot \dot{\mathbf{v}}_a + \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\Psi}_b \cdot \dot{\mathbf{v}}_b + \dot{\mathbf{n}}_c \cdot \dot{\Psi}_c \cdot \dot{\mathbf{v}}_c = 0 \end{aligned}$$

и когезионных линий

$$\begin{aligned} & \dot{\beta}_a \dot{\mathbf{n}}_a + \dot{\beta}_b \dot{\mathbf{n}}_b + \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\Psi}_a + \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\Psi}_b = 0, \\ & \dot{e}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \dot{\mathbf{v}}_a) + \dot{e}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \dot{\mathbf{v}}_b) + \dot{\beta}_a \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\mathbf{v}}_a + \dot{\beta}_b \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\mathbf{v}}_b + \\ & + \dot{\mathbf{n}}_a \cdot \dot{\Psi}_a \cdot \dot{\mathbf{v}}_a + \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \dot{\Psi}_b \cdot \dot{\mathbf{v}}_b = 0. \end{aligned}$$

Используя единичный поверхностный тензор  $\dot{\mathbf{I}}$ , можно сформулировать полученные условия в более удобном виде.

- В рассматриваемом материале должны выполняться следующие уравнения на адгезионных

$$\dot{\mathbf{n}}_a \cdot \left( \dot{\beta}_a \dot{\mathbf{I}} + \dot{\Psi}_a \right) + \dot{\mathbf{n}}_b \cdot \left( \dot{\beta}_b \dot{\mathbf{I}} + \dot{\Psi}_b \right) + \dot{\mathbf{n}}_c \cdot \left( \dot{\beta}_c \dot{\mathbf{I}} + \dot{\Psi}_c \right) = 0, \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned}
& \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{e}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) + \\
& + \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \left( \overset{s}{\beta}_a \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}_a \right) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_a - \mathbf{v}_{L_A}) + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \left( \overset{s}{\beta}_b \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}_b \right) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_b - \mathbf{v}_{L_A}) + \\
& + \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot \left( \overset{s}{\beta}_c \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}_c \right) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_c - \mathbf{v}_{L_A}) = 0,
\end{aligned} \tag{4.10}$$

и когезионных линиях

$$\overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \left( \overset{s}{\beta}_a \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}_a \right) + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \left( \overset{s}{\beta}_b \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}_b \right) = 0, \tag{4.11}$$

$$\begin{aligned}
& \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \\
& + \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \left( \overset{s}{\beta}_a \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}_a \right) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_a - \mathbf{v}_{L_C}) + \\
& + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \left( \overset{s}{\beta}_b \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}_b \right) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_b - \mathbf{v}_{L_C}) = 0.
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Физический смысл выражений (4.9)–(4.12) будет обсуждаться ниже. Сейчас остановимся на моделировании процессов на поверхностях раздела фаз в изделии.

Рассмотрим выводы, получаемые из уравнения (4.8), и требования независимости к выбору инерциальной системы отсчета. Добавление ко всем скоростям в системе произвольного постоянного вектора  $\mathbf{v}$  не должно нарушать условие (4.8).

$$\begin{aligned}
& \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \left( \rho_i e_i + \frac{1}{2} \rho_i (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \right) (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \right. \\
& \quad \left. - \left( \bar{\rho}_i \bar{e}_i + \frac{1}{2} \bar{\rho}_i (\bar{\mathbf{v}}_i + \mathbf{v}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i + \mathbf{v}) \right) (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i + \mathbf{v}) \right) + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \\
& - \left. \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}}) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}} + \mathbf{v}) + \overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + \right. \\
& \left. + \overset{s}{\Psi} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\Psi} \right) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}} + \mathbf{v}) = 0.
\end{aligned}$$

Перегруппировав слагаемые, приходим к формуле

$$\begin{aligned}
& \left[ \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \frac{1}{2} \left( \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\rho}_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \right] \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \\
& + \left[ \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \rho_i \mathbf{v}_i - (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \bar{\rho}_i \bar{\mathbf{v}}_i \right) - \right. \\
& \quad \left. - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \right) + \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}}) + \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\Psi} \right] \cdot \mathbf{v} + \\
& + \left[ \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \left( \rho_i e_i + \frac{1}{2} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \left( \bar{\rho}_i \bar{\mathbf{e}}_i + \frac{1}{2} \bar{\rho}_i \bar{\mathbf{v}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i \right) (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}^s) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i \right) + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \\
& - \left. \frac{\partial \mathring{e}}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} - \mathring{e} \mathring{\nabla} \cdot \mathring{\mathbf{v}} + \mathring{\nabla} \cdot (\beta \mathring{\mathbf{I}}) \cdot \mathring{\mathbf{v}} + \beta \mathring{\mathbf{I}} : (\mathring{\nabla} \mathring{\mathbf{v}})^T + \right. \\
& \left. + \mathring{\Psi} : (\mathring{\nabla} \mathring{\mathbf{v}})^T + \left( \mathring{\nabla} \cdot \mathring{\Psi} \right) \cdot \mathring{\mathbf{v}} \right] = 0.
\end{aligned}$$

Она справедлива только в том случае, когда равны нулю сомножители перед нулевой, первой и второй степенью произвольного вектора  $\mathbf{v}$ .

Уточним особенности взаимодействия друг с другом деформируемых континуумов. Они не могут проникать друг в друга. Вариантами разрешенного поведения является полное прилипание деформируемых компонентов композита, отрыв их друг от друга или скольжение по общей поверхности контакта.

- *Считаем, что на внутренних границах композитного материала для деформируемых компонентов смеси, если только они присутствуют в соприкасающихся фазах, разрешено только движение по границе или происходит полное прилипание*

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_i = \mathbf{n} \cdot \bar{\mathbf{v}}_i = \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}^s, \quad (4.13)$$

где  $i=0, N+1, \dots, N+M$ .

Равенство нулю выражения в первых квадратных скобках с учетом (4.13) приводит к зависимости

$$\mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^s) - \bar{\rho}_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}^s) \right) = 0. \quad (4.14)$$

Мы моделируем материал, в котором отсутствуют химические реакции. Переходы массы из одного континуума в другой невозможны. Поэтому в дальнейшем изложении вместо одного уравнения (4.14) будут использоваться равенства, сформулированные конкретно для каждого из континуумов.

- *На внутренних поверхностях композитного материала в отсутствие в нем химических реакций должно выполняться условие равенства нормальных составляющих потоков массы диффундирующих компонентов к поверхности раздела соприкасающихся фаз.*

$$\rho_i \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^s) = \bar{\rho}_i \mathbf{n} \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}^s), \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.15)$$

*Производство или исчезновение массы континуума на поверхности раздела фаз невозможно.*

Равенство нулю выражения во вторых квадратных скобках означает справедливость уравнения

$$\begin{aligned}
& \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^s) \mathbf{v}_i - \bar{\rho}_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}^s) \bar{\mathbf{v}}_i \right) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \right) + \mathring{\nabla} \cdot (\beta \mathring{\mathbf{I}}) + \mathring{\nabla} \cdot \mathring{\Psi} = 0.
\end{aligned}$$

Учитывая условия на потоки массы через поверхность раздела соприкасающихся фаз (4.13), (4.15) и связь полного тензора напряжений с тензорами напряжений, действующих на компоненты материала (2.26), приходим к следующему выводу.

- *Изменение импульсов компонентов материала при переходе через поверхность раздела соприкасающихся фаз определяется влиянием поверхностных напряжений  $\overset{s}{\mathbf{T}}$ , кривизной границы и разностью между силами  $\mathbf{n} \cdot \bar{\mathbf{T}}$  и  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}$ , действующими со стороны контактирующих фаз.*

$$\sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \rho_i (\mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}_i) = \mathbf{n} \cdot (\mathbf{T} - \bar{\mathbf{T}}) - \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{T}}, \quad (4.16)$$

где

$$\overset{s}{\mathbf{T}} = \beta \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\Psi}, \quad \mathbf{T} = \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i, \quad \bar{\mathbf{T}} = \sum_{i=0}^{N+M} \bar{\mathbf{T}}_i. \quad (4.17)$$

Величина  $\overset{s}{\mathbf{T}}$  имеет физический смысл тензора поверхностного натяжения границы раздела фаз.

Другими словами это означает, что скачок действующих сил со стороны одной фазы на другую определяется скачками потоков импульсов диффундирующих компонентов материала при пересечении границы и поверхностным натяжением с учетом кривизны границы раздела фаз. Связь поверхностных напряжений  $\overset{s}{\mathbf{T}}$  с плотностью поверхностной свободной энергии будет уточнена позже.

Требование равенства нулю выражения в третьих квадратных скобках означает выполнение зависимости

$$\begin{aligned} & \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \left( \rho_i e_i + \frac{1}{2} \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right) (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \right. \\ & \quad \left. - \left( \bar{\rho}_i \bar{e}_i + \frac{1}{2} \bar{\rho}_i \bar{\mathbf{v}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i \right) (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \\ & - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i \right) + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \\ & - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \overset{s}{\nabla} \cdot (\beta \overset{s}{\mathbf{I}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \beta \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + \\ & + \overset{s}{\Psi} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\Psi} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} = 0. \end{aligned}$$

С помощью условия на потоки массы (4.15) при переходе через поверхности раздела соприкасающихся фаз перепишем его в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \left( e_i - \bar{e}_i + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i) \right) - \\ & - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i \right) + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} + \\
& + \overset{s}{\Psi} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} + \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\Psi} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} = 0.
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Представляя скорости движения континуумов через скорость движения поверхности раздела и соответствующие добавки

$$\mathbf{v}_i = \overset{s}{\mathbf{v}} + (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}), \quad \bar{\mathbf{v}}_i = \overset{s}{\mathbf{v}} + (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}), \tag{4.19}$$

преобразуем равенство (4.18).

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \left( e_i - \bar{e}_i + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) + (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} \right) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \\
& - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \overset{s}{\beta} \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} + \\
& + \overset{s}{\Psi} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} + \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\Psi} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} = 0.
\end{aligned}$$

Используя закон изменения импульсов при переходе через поверхность раздела (4.16), формулу (2.26) и зависимости (4.13), (4.17), получаем окончательный вывод.

- Энергетический баланс на внутренних поверхностях композитного материала определяется условием

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \left( e_i - \bar{e}_i + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \\
& - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \overset{s}{\mathbf{T}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} = 0.
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Дальнейшие следствия можно получить, привлекая второй закон термодинамики, сформулированный для композитного материала.

#### 4.1.4. Формулировка второго закона термодинамики изделия из композитного материала

При анализе второго закона термодинамики повторим все те же рассуждения, что были использованы и для анализа первого. Как и в предыдущем исследовании, проинтегрируем запись второго закона термодинамики, сформулированного для каждой фазы композитного материала, по объему изделия

$$\int_{V_c} \left( \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} + \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i \right) + \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) \right) dV_c \geq 0.$$

Преобразуем полученное выражение с помощью теоремы Гаусса — Остроградского

$$\begin{aligned} J^+ &= \int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV_c + \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i \right) dS_c + \\ &+ \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \rho_i s_i \mathbf{v}_i - \bar{\rho}_i \bar{s}_i \bar{\mathbf{v}}_i \right) d\bar{S} + \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) dS_c + \\ &+ \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} - \frac{\bar{\mathbf{h}}}{\bar{\theta}} \right) d\bar{S} \geq 0. \end{aligned}$$

Сформулированный в таком виде второй закон термодинамики является следствием выполнения неравенства Клаузиуса — Дюгема смеси деформируемого и жидких континуумов в каждой составляющей композит фазе. Но мы хотим, чтобы он имел вид следующего ограничения.

*ГИПОТЕЗА ЭНТРОПИЙНОГО БАЛАНСА.* Будем считать, что для рассматриваемого изделия из композитного материала справедлив второй закон термодинамики, 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  $\bar{S}$  учитывается с помощью выражения

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



на адгезионных линиях с помощью зависимости

$$J_A^+ = \int_{L_A} \left( \overset{s}{s}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{s}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{s}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) \right) dL_A,$$

и на когезионных линиях условием

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

Как и в случае формулировки первого закона термодинамики композитного изделия, выражение  $J_V^+$  необходимо для моделирования процессов в произвольных точках его объема и учета внешних воздействий на рассматриваемое тело. Оно содержит слагаемые, определяющие скорость изменения энтропий компонентов смеси во всем изделии и учитывает тепло-массообмен с окружающей средой.

Выражение  $J_S^+$  учитывает изменение энтропии изделия в результате изменения значений поверхностных энтропий на внутренних границах раздела фаз и за счет изменения размеров этих границ. Рост или убывание внутренних поверхностей на адгезионных и когезионных линиях принимается во внимание с помощью слагаемых  $J_A^+$  и  $J_C^+$ .

С целью получения необходимых следствий в модели используем следующее предположение. Суть его сводится к утверждению, что в композитном изделии возможно необратимое рассеивание энергии на границах раздела фаз, а также на адгезионных и когезионных линиях материала. Формулируется это в виде следующего ограничения.

**ГИПОТЕЗА ЭНТРОПИЙНОГО СООТВЕТСТВИЯ ФОРМУЛИРОВОК ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ.** *Полагаем, что рост общей энтропии изделия равен или больше роста, определяемого с помощью формулировки второго закона термодинамики отдельных фаз материала. 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.*

$$J_V^+ + J_S^+ + J_A^+ + J_C^+ \geq J^+. \quad (4.21)$$

Для осуществления необходимых выкладок раскроем смысл производной по времени от энтропиидвигающегося в пространстве изделия из композитного материала

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \int_{V_c} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV_c \right) &= \int_{V_c} \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV_c + \\ &+ \int_{S_c} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \overset{s}{\mathbf{v}} dS_c + \int_{\bar{S}} \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i s_i - \bar{\rho}_i \bar{s}_i) \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S}. \end{aligned}$$

Изменение во времени объемного интеграла от кусочно непрерывной функции равно: 1) объемному интегралу от производной по времени подынтегральной функции; 2) интегралу по внешней границе объема с учетом скорости ее движения; 3) интегралам по

поверхностям разрыва функции с учетом величины скачка на ней подинтегральной функции и скорости движения этих поверхностей.

Используя тождества (4.6), (4.7) и гипотезу локальности процессов, сформулируем условие (4.21) в дифференциальной форме для адгезионных линий

$$\begin{aligned} & \overset{s}{s}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{s}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{s}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) + \\ & + \overset{s}{\gamma}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \overset{s}{\gamma}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b + \overset{s}{\gamma}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_c + \\ & + \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b + \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_c \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_c \geq 0, \end{aligned}$$

когезионных линий

$$\begin{aligned} & \overset{s}{s}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{s}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{\gamma}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \overset{s}{\gamma}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b + \\ & + \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b \geq 0, \end{aligned}$$

а также для внутренних поверхностей

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\partial \overset{s}{s}}{\partial t} \right|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} + \overset{s}{s} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\gamma} \overset{s}{\mathbf{I}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \overset{s}{\gamma} \overset{s}{\mathbf{I}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T - \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}} : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T - \\ & - \left( \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \rho_i s_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\rho}_i \bar{s}_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \\ & - \mathbf{n} \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} - \bar{\frac{\mathbf{h}}{\theta}} \right) \geq 0, \end{aligned} \quad (4.22)$$

где  $\overset{s}{\gamma}$ ,  $\overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}$  — некоторые дифференцируемые скалярная и тензорная функции на внутренних поверхностях композита, с точностью до которых удается разделить условия на внутренних поверхностях и ограничивающих их линиях.

#### 4.1.5. Следствия из второго закона термодинамики для внутренних границ композитного материала

**Условия на адгезионных и когезионных линиях**

Повторяя рассуждения, аналогичные тем, которые использовались при анализе первого закона термодинамики о необходимости удовлетворения условий на адгезионных и когезионных линиях в любой инерциальной системе отсчета, приходим к следующему заключению.

- В рассматриваемом материале должны выполняться уравнения, имеющие следующий вид на адгезионных

$$\overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\overset{s}{\gamma}_a \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_a) + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\overset{s}{\gamma}_b \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_b) + \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\overset{s}{\gamma}_c \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_c) = 0, \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} & \overset{s}{s}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{s}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{s}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) + \\ & + \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\overset{s}{\gamma}_a \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_a) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_a - \mathbf{v}_{L_A}) + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\overset{s}{\gamma}_b \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_b) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_b - \mathbf{v}_{L_A}) + \\ & + \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\overset{s}{\gamma}_c \overset{s}{\mathbf{I}} + \overset{s}{\mathbf{\Upsilon}}_c) \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}}_c - \mathbf{v}_{L_A}) \geq 0, \end{aligned} \quad (4.24)$$

и когезионных линиях

$$\mathbf{n}_a \cdot (\gamma_a \mathbf{I} + \mathbf{Y}_a) + \mathbf{n}_b \cdot (\gamma_b \mathbf{I} + \mathbf{Y}_b) = 0, \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} s_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_a) + s_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_b) + \mathbf{n}_a \cdot (\gamma_a \mathbf{I} + \mathbf{Y}_a) \cdot (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_{LC}) + \\ + \mathbf{n}_b \cdot (\gamma_b \mathbf{I} + \mathbf{Y}_b) \cdot (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_{LC}) \geq 0. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Дальнейшее обсуждение вопросов в общем виде не дает следствий. Ограничимся рассмотрением конкретной модели материала. Будем использовать для скалярных  $\beta$ ,  $\gamma$ , и тензорных  $\mathbf{\Psi}$ ,  $\mathbf{Y}$  параметров следующие выражения

$$\beta = f, \quad \gamma = 0, \quad \mathbf{\Psi} = 2\eta \mathbf{D}, \quad \mathbf{Y} = 0, \quad (4.27)$$

где

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \left( \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \right).$$

В соответствии с ними равенства (4.9)–(4.12), (4.17) и (4.23)–(4.26) приобретут следующий физический смысл.

- Действующие на внутренних границах материала поверхностные напряжения

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^e + \mathbf{T}^d \quad (4.28)$$

представляют собой сумму равновесной

$$\mathbf{T}^e = f \mathbf{I} \quad (4.29)$$

и диссипативной составляющих

$$\mathbf{T}^d = 2\eta \mathbf{D}. \quad (4.30)$$

Сумма сил поверхностного натяжения встречающихся поверхностей раздела фаз на адгезионных линиях равна нулю

$$\mathbf{n}_a \cdot \mathbf{T}_a + \mathbf{n}_b \cdot \mathbf{T}_b + \mathbf{n}_c \cdot \mathbf{T}_c = 0. \quad (4.31)$$

Работа сил поверхностного натяжения переходит в изменение поверхностной энергии фазовых границ

$$\begin{aligned} e_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{LA} - \mathbf{v}_a) + e_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{LA} - \mathbf{v}_b) + e_c \mathbf{n}_c \cdot (\mathbf{v}_{LA} - \mathbf{v}_c) + \\ + \mathbf{n}_a \cdot \mathbf{T}_a \cdot (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_{LA}) + \mathbf{n}_b \cdot \mathbf{T}_b \cdot (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_{LA}) + \\ + \mathbf{n}_c \cdot \mathbf{T}_c \cdot (\mathbf{v}_c - \mathbf{v}_{LA}) = 0. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Общее изменение энтропии системы при движении адгезионной линии не может идти в сторону ее убывания,

$$s_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{LA} - \mathbf{v}_a) + s_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{LA} - \mathbf{v}_b) + s_c \mathbf{n}_c \cdot (\mathbf{v}_{LA} - \mathbf{v}_c) \geq 0. \quad (4.33)$$

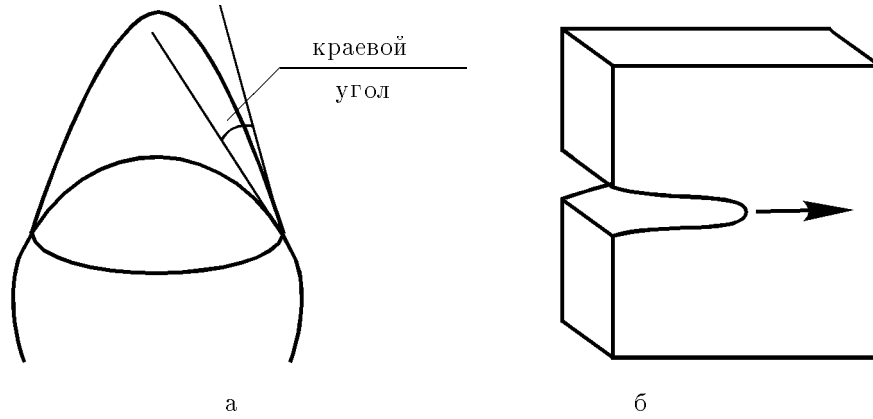


Рис. 4.3. Особенности встречи поверхностей раздела фаз на адгезионных и когезионных линиях: а — формирование краевого угла в месте встречи поверхностей на адгезионной линии; б — отсутствие острого угла в месте встречи берегов микроразрыва при симметричном их росте и при условии равенства нулю диссипативной части тензора поверхностного напряжения

Аналогичный физический смысл имеют уравнения на когезионных линиях. Формулируются они в виде равенства нулю суммы сил поверхностного натяжения

$$\mathbf{n}_a \cdot \mathbf{T}_a + \mathbf{n}_b \cdot \mathbf{T}_b = 0, \quad (4.34)$$

энергетического

$$\begin{aligned} & \dot{e}_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_a) + \dot{e}_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_b) + \\ & + \mathbf{n}_a \cdot \mathbf{T}_a \cdot (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_{LC}) + \mathbf{n}_b \cdot \mathbf{T}_b \cdot (\mathbf{v}_b - \mathbf{v}_{LC}) = 0, \end{aligned} \quad (4.35)$$

и энтропийного баланса

$$\dot{s}_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_a) + \dot{s}_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_b) \geq 0. \quad (4.36)$$

- Под характеристикой поверхности  $f$  понимается поверхностная плотность свободной энергии, определяемая выражением

$$f = \dot{e} - \theta \dot{s}. \quad (4.37)$$

Требование удовлетворения на адгезионной линии равенства (4.31) означает требование формирования краевого угла в месте встречи поверхностей раздела фаз (рис. 4.3, а), величина которого определяется значениями тензоров поверхностного натяжения.

Рассмотрим особенности встречи берегов микроразрыва на когезионной линии в случае равенства нулю диссипативной составляющей поверхностных напряжений ( $\dot{\eta}=0$ ). Естественно полагать, что на когезионной линии выполняется зависимость

$$\dot{e}_a = \dot{e}_b, \quad \dot{s}_a = \dot{s}_b,$$

поскольку поверхности А и В разделяют одни и те же фазы. В этой ситуации условие (4.35) принимает вид

$$\dot{s}_a \left( \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_a) + \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_b) \right) = 0, \quad (4.38)$$

Если в материале осуществляется симметричный рост берегов микроразрыва

$$\mathbf{n}_a^s = -\mathbf{n}_b^s, \quad \mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_a^s = -(\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_b^s),$$

то равенство (4.38) выполняется только в том случае, когда векторы  $\mathbf{n}_a^s$  и  $\mathbf{v}_{LC} - \mathbf{v}_a^s$  ортогональны. Физический смысл этого утверждения сводится к требованию прорастания берегов микроразрыва в направлении, перпендикулярном направлению движения когезионной линии (рис. 4.3, б).

### Условия на границах раздела фаз

С точки зрения статистической физики под температурой понимается кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы физических объектов (элементов полимерных цепей, молекул растворителя) в объеме, представляющем собой мезоуровневую точку материала. Поэтому разумно использовать при формулировке граничных условий следующее утверждение.

- Будем полагать, что на границах соприкасающихся фаз не может происходить скачка температур. Всюду на внутренних поверхностях композитного материала выполняется равенство

$$\bar{\theta} = \theta. \quad (4.39)$$

Рассмотрим условие на внутренних поверхностях композита. Используя выражения (4.27), перепишем условие (4.22) в виде

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial s}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} + s \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \rho_i s_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) - \bar{\rho}_i \bar{s}_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}) \right) - \\ - \mathbf{n} \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} - \frac{\bar{\mathbf{h}}}{\bar{\theta}} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

Учитывая равенство температур на границе контакта соприкасающихся фаз (4.39), условие равенства нормальных составляющих потоков массы диффундирующих компонентов к поверхности раздела (4.15) и непроницаемость границ деформируемыми компонентами композита (4.13), приходим к окончательному выводу.

- Величина скачка нормальной составляющей теплового потока при переходе через внутреннюю границу ограничена величиной скачка энтропии переносимой диффундирующими компонентами материала и скоростью изменения во времени поверхностной энтропии границы соприкасающихся фаз

$$\begin{aligned} \theta \left. \frac{\partial s}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} + s \theta \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=1}^N \theta \rho_i (s_i - \bar{s}_i) (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) - \\ - \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) \geq 0. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Энергетическое равенство на внутренних поверхностях композита (4.20) в результате учета зависимостей (4.27) принимает вид

$$\sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \right) \left( e_i - \bar{e}_i + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \Big) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \\
& - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + (\overset{s}{f} \overset{s}{\mathbf{I}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + (2\overset{s}{\eta} \overset{s}{\mathbf{D}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T = 0. \tag{4.41}
\end{aligned}$$

Сложим его с неравенством (4.40)

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \left( e_i - \bar{e}_i - \theta s_i + \theta \bar{s}_i + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) + \\
& + \theta \frac{\partial \overset{s}{s}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} + \overset{s}{s} \theta \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \\
& + (\overset{s}{f} \overset{s}{\mathbf{I}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + (2\overset{s}{\eta} \overset{s}{\mathbf{D}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T \geq 0.
\end{aligned}$$

Учитывая справедливость следующего утверждения

$$\begin{aligned}
& \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) (e_i - \theta s_i) - \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) = \\
& = \mathbf{n} \cdot \left( \rho_i f_i \mathbf{I} + \rho_i \sum_{k=0}^{N+M} \rho_k^* \frac{\partial f_k}{\partial \rho_i^*} \mathbf{I} \right) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) = \\
& = \frac{\rho_i \mu_i}{m_i^o} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}), \quad i = 1, \dots, N, \tag{4.42}
\end{aligned}$$

полученного на основании формул (2.94), (2.119) и тождества

$$\theta \frac{\partial \overset{s}{s}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} = - \frac{\partial \overset{s}{f}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{s} \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}}, \tag{4.43}$$

перепишем его в виде

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \left( \frac{\mu_i}{m_i^o} - \frac{\bar{\mu}_i}{m_i^o} + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \mathbf{n} \cdot \left( \mathbf{T}_0 \cdot (\mathbf{v}_0 - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_0 \cdot (\bar{\mathbf{v}}_0 - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \\
& - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=N+1}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \frac{\partial \overset{s}{f}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \overset{s}{s} \frac{\partial \theta}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} + \\
& + (2\overset{s}{\eta} \overset{s}{\mathbf{D}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T \geq 0. \tag{4.44}
\end{aligned}$$

Обратим внимание на работу напряжений на границе контакта соприкасающихся фаз. Оговорим с этой целью более конкретно особенности математического моделирования поверхностей.

- В модели поведения наполненного эластомера с твердым зернистым наполнителем будем связывать координаты точек границы наполнителя непосредственно с ним. Во всех остальных случаях, когда рассматриваются границы газовой или жидкой фаз в вакуолях и микроразрывах со связующим, будем связывать координаты точек поверхности с эластомерным материалом. При этом в каждой фазе может присутствовать только один деформируемый компонент или не содержаться ни одного, когда фаза представляет смесь только жидкостей или газов.

Следовательно, на границе связующего с твердым наполнителем при направлении нормали  $\mathbf{n}$  внутрь включения из напряжений  $\mathbf{T}_0, \bar{\mathbf{T}}_0, \mathbf{T}_{N+1}, \dots, \mathbf{T}_{N+M}, \bar{\mathbf{T}}_{N+1}, \dots, \bar{\mathbf{T}}_{N+M}$  ненулевыми являются только два из них

$$\mathbf{T}_0 \neq 0, \quad \bar{\mathbf{T}}_K \neq 0, \quad N+1 \leq K \leq N+M$$

и скорости движения границы совпадают со скоростью точек наполнителя

$$\mathbf{v}_K = \overset{s}{\mathbf{v}}.$$

На границах частиц наполнителя с газовой или жидкой фазой в перечисленных выше условиях меняется только условие для эластомера. В виду отсутствия эластомерного компонента его тензор напряжений равен нулю

$$\mathbf{T}_0 = 0.$$

На оставшихся границах контакта связующего с газовой или жидкой фазой при задании нормали  $\mathbf{n}$  в качестве внешней по отношению к связующему из напряжений  $\mathbf{T}_0, \bar{\mathbf{T}}_0, \mathbf{T}_{N+1}, \dots, \mathbf{T}_{N+M}, \bar{\mathbf{T}}_{N+1}, \dots, \bar{\mathbf{T}}_{N+M}$  ненулевым является только напряжение в эластомере

$$\mathbf{T}_0 \neq 0$$

и скорости движения границы совпадают со скоростью движения эластомера

$$\mathbf{v}_0 = \overset{s}{\mathbf{v}}.$$

Высказанные выше положения приводят к следующему заключению. Для внутренних границ материала всегда выполняется условие

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot (\mathbf{v}_0 - \overset{s}{\mathbf{v}}) &= \mathbf{n} \cdot \left( \mathbf{T}_0 \cdot (\mathbf{v}_0 - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_0 \cdot (\bar{\mathbf{v}}_0 - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) + \\ &+ \mathbf{n} \cdot \sum_{i=N+1}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right). \end{aligned} \quad (4.45)$$

При этом ненулевое значение выражения  $\mathbf{T}_0 \cdot (\mathbf{v}_0 - \overset{s}{\mathbf{v}})$  возможно только на границе контакта связующего с наполнителем. На ней может происходить скольжение с трением по поверхностям включений. Данное выражение учитывает в модели вклад внутреннего трения в изменение состояния композитного материала.

Удовлетворить неравенство (4.44) можно неединственным образом. По нашему мнению, конкретизацию модели разумно осуществить следующим путем.

- Будем считать, что в материале на внутренних границах выполняются следующие утверждения. Поверхностная свободная энергия связана с поверхностной энтропией отношением

$${}^s s = - \frac{\partial f}{\partial \theta}. \quad (4.46)$$

Изменение кинетической энергии и химического потенциала при движении диффундирующих компонентов ( $i=1, \dots, N$ ) через поверхность раздела фаз регулируется функциями диффузионного поверхностного сопротивления  ${}^s \eta_i$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \mathbf{v}) + \frac{(\mu_i - \bar{\mu}_i)}{m_i^o} = \\ = {}^s \eta_i \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}). \end{aligned} \quad (4.47)$$

Рассмотрим вариант модели, в котором поверхностная свободная энергия является функцией аргументов  $\theta, \rho_1, \dots, \rho_N, \bar{\rho}_1, \dots, \bar{\rho}_N$ ,

$$f = f(\theta, \rho_1, \dots, \rho_N, \bar{\rho}_1, \dots, \bar{\rho}_N).$$

Неравенство диссипации (4.44) в этом случае принимает вид

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N {}^s \eta_i \rho_i \left( \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \right)^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial \bar{\rho}_i} \frac{\partial \bar{\rho}_i}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} - \\ - \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}) + 2 {}^s \eta \mathbf{D} : (\nabla \mathbf{v})^T \geq 0. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Первое слагаемое в этом выражении больше или равно нулю при неотрицательности функций диффузионного поверхностного сопротивления границ  ${}^s \eta_i$ .

Производные по времени от плотностей  $\rho_i$  и  $\bar{\rho}_i$  на поверхности раздела фаз зависят не только от процессов на рассматриваемой поверхности, но и от процессов в объеме материала и могут принимать различные значения. Поэтому неравенство диссипации будет справедливым при выполнении требований

$$\frac{\partial f}{\partial \rho_i} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{\rho}_i} = 0.$$

Но эти равенства имеют следующий смысл.

- В рассматриваемой модели поверхностная плотность свободной энергии может быть только функцией температуры

$$f = f(\theta). \quad (4.49)$$

Обратим внимание, что условие

$$2 {}^s \eta \mathbf{D} : (\nabla \mathbf{v})^T = {}^s \eta \mathbf{D} : (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) + {}^s \eta \mathbf{D} : (\nabla \mathbf{v}^T - \nabla \mathbf{v}) = 2 {}^s \eta \mathbf{D} : \mathbf{D} \geq 0$$

удовлетворяется автоматически при неотрицательном значении параметра  ${}^s \eta$ .

Сформулируем такой закон скольжения связующего по границе частиц наполнителя, чтобы выполнялось неравенство

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}) \leq 0. \quad (4.50)$$



Возьмем его в виде следующего условия

$$\mathbf{v}_0 - \dot{\mathbf{v}} = - \overset{s}{\eta}_f \left( \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \right). \quad (4.51)$$

В результате записи скорости движения эластомера по наполнителю с помощью ортонормированной тройки векторов  $\mathbf{n}$ ,  $\overset{s}{\mathbf{i}}_1$ ,  $\overset{s}{\mathbf{i}}_2$  придем к выражению

$$\mathbf{v}_0 - \dot{\mathbf{v}} = v_1 \overset{s}{\mathbf{i}}_1 + v_2 \overset{s}{\mathbf{i}}_2,$$

где

$$v_1 = - \overset{s}{\eta}_f (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \overset{s}{\mathbf{i}}_1).$$

$$v_2 = - \overset{s}{\eta}_f (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \overset{s}{\mathbf{i}}_2).$$

Таким образом, вектор  $\mathbf{v}_0 - \dot{\mathbf{v}}$  лежит в касательной плоскости к поверхности включения и неравенство (4.50) выполняется автоматически

$$\begin{aligned} \overset{s}{\eta}_f (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0) \cdot (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}) = \\ = \overset{s}{\eta}_f (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}) \geq 0 \end{aligned}$$

при неотрицательности функции сопротивления скольжению  $\overset{s}{\eta}_f$ . Рассмотренные выше условия выполнения неравенства диссипации можно сформулировать в виде вывода.

- В эластомерном композите на внутренних поверхностях должны удовлетворяться условия неотрицательности вязкости роста границы раздела фаз

$$\overset{s}{\eta} \geq 0,$$

функций диффузионного поверхностного сопротивления границ

$$\overset{s}{\eta}_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, N,$$

и функции сопротивления скольжению

$$\overset{s}{\eta}_f \geq 0.$$

*Касательная составляющая поверхностной силы на границе связующего с наполнителем*

$$\mathbf{f}_f = \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}$$

*связана с помощью функции сопротивления скольжению с относительной скоростью движения эластомера по поверхности включения*

$$\overset{s}{\eta}_f \mathbf{f}_f = -(\mathbf{v}_0 - \dot{\mathbf{v}}).$$

*Значение функции сопротивления скольжению  $\overset{s}{\eta}_f$  может отличаться от нуля только на границе связующего с наполнителем.*

Таблица 4.1

## Условия на линиях — границах внутренних поверхностей

1. Поверхностная плотность свободной энергии определяется функцией

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

2. Поверхностные напряжения  $\mathbf{T}$  представляют собой сумму равновесной  $\mathbf{T}^e$  и диссипативной  $\mathbf{T}^d$  составляющих

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^e + \mathbf{T}^d, \quad \mathbf{T}^e = f \mathbf{I}, \quad \mathbf{T}^d = 2\eta \mathbf{D},$$

где

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

3. На адгезионных линиях сумма действующих сил равна нулю

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

4. На адгезионных линиях удовлетворяется закон сохранения энергии

$$\begin{aligned} & \ell_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_a) + \ell_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_b) + \ell_c \mathbf{n}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_c) = \\ & = \mathbf{n}_a \cdot \mathbf{T}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_a) + \mathbf{n}_b \cdot \mathbf{T}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_b) + \mathbf{n}_c \cdot \mathbf{T}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_c). \end{aligned}$$

5. На адгезионных линиях удовлетворяется закон неубывания общей энтропии системы

$$s_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_a) + s_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_b) + s_c \mathbf{n}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \mathbf{v}_c) \geq 0.$$

6. На когезионных линиях силы, действующие со стороны сформированных поверхностей, уравновешивают друг друга

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

7. Закон роста поверхностей на когезионных линиях удовлетворяет энергетическому балансу

$$\begin{aligned} & \ell_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \mathbf{v}_a) + \ell_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \mathbf{v}_b) = \\ & = \mathbf{n}_a \cdot \mathbf{T}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \mathbf{v}_a) + \mathbf{n}_b \cdot \mathbf{T}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \mathbf{v}_b). \end{aligned}$$

8. На когезионных линиях удовлетворяется закон неубывания общей энтропии системы

$$s_a \mathbf{n}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \mathbf{v}_a) + s_b \mathbf{n}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \mathbf{v}_b) \geq 0.$$

Таблица 4.2

## Условия на внутренних границах композитного материала

1. Сохранение нормальных составляющих потоков диффундирующей массы

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

2. Непроницаемость внутренних границ деформируемыми компонентами

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

3. Баланс сил

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

4. Согласование химических потенциалов

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

5. Равенство температур

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

5. Условия энтропийного баланса

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

$\overset{s}{\eta}_f$  может отличаться от нуля только на границе связующего с наполнителем.

6. Закон скольжения связующего по поверхности наполнителя

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

С целью получения полной системы граничных условий необходимо конкретизировать выражение скачка потока тепла. Для этого воспользуемся формулировкой закона сохранения энергии на внутренней поверхности (4.41). Преобразуем его с помощью равенств (4.42) и (4.45)

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \dot{\mathbf{v}}) \right) (\theta s_i - \theta \bar{s}_i) + \\
& + \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \dot{\mathbf{v}}) \right) \left( \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \dot{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \dot{\mathbf{v}}) - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \dot{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \dot{\mathbf{v}}) \right) + \\
& + \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \dot{\mathbf{v}}) \right) \frac{(\mu_i - \bar{\mu}_i)}{m_i^s} + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \frac{\partial \dot{e}}{\partial t} \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} - \dot{e} \dot{\nabla} \cdot \dot{\mathbf{v}} + \\
& + (f \dot{\mathbf{I}}) : (\dot{\nabla} \dot{\mathbf{v}})^T + 2 \dot{\eta} \dot{\mathbf{D}} : (\dot{\nabla} \dot{\mathbf{v}})^T - \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot (\mathbf{v}_0 - \dot{\mathbf{v}}) = 0.
\end{aligned}$$

Зависимости (4.47) и (4.51) позволяют произвести дальнейшее упрощение

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \dot{\mathbf{v}}) \right) (\theta s_i - \theta \bar{s}_i) + \sum_{i=1}^N \dot{\eta}_i \rho_i \left( \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_i - \dot{\mathbf{v}}) \right)^2 + \\
& + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \frac{\partial \dot{e}}{\partial t} \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} - \dot{e} \dot{\nabla} \cdot \dot{\mathbf{v}} + (f \dot{\mathbf{I}}) : (\dot{\nabla} \dot{\mathbf{v}})^T + (2 \dot{\eta} \dot{\mathbf{D}}) : (\dot{\nabla} \dot{\mathbf{v}})^T + \\
& + \dot{\eta}_f \left( \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \right) \cdot \left( \mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \right) = 0. \tag{4.52}
\end{aligned}$$

С учетом определений (4.46), (4.49) преобразуем выражение (4.43)

$$\frac{\partial \dot{e}}{\partial t} \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} = \theta \frac{\partial \dot{s}}{\partial t} \Big|_{\dot{\mathbf{x}}},$$

С его помощью условие (4.52) можно сформулировать в окончательном виде.

- *Скорость изменения поверхностной энтропии и скачок энтропии диффундирующих компонентов на границах раздела фаз композитного материала определяются скачком теплового потока и диссипативными поверхностными процессами (необратимыми потерями при движении через границу потоков диффундирующих компонентов, диссипативными потерями при деформировании поверхности раздела фаз, скольжением связующего по частицам наполнителя)*

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

Неопределенными в модели остались только скорости движения адгезионных  $\mathbf{v}_{L_A}$  и когезионных  $\mathbf{v}_{L_C}$  линий. Для их задания необходим анализ особенностей разрушения

композита. Окончательный вид уравнений, которые определяют процессы на границах раздела фаз, адгезионных и когезионных линиях, приведены в табл. 4.1–табл. 4.2.

В заключение отметим следующее. Необходимость учета сил поверхностного натяжения в материалах, включения и микроповреждения в которых измеряются десятками и сотнями нанометров, известна давно. Не являются новыми и выводы о существовании скачка вектора теплового потока при испарении жидкости [239, стр. 275]. Часть подводимого тепла идет на преодоление молекулами испаряющегося вещества сил молекулярного сцепления в жидкой фазе и работу расширения при превращении в пар. Наиболее интересной, по-видимому, является замена равенства химических потенциалов диффундирующих веществ на границе раздела фаз более общим неравновесным условием, которое позволяет моделировать высокую или низкую проницаемость границы. Пример его использования будет рассмотрен ниже.

## 4.2. ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

### 4.2.1. Обращение в минус бесконечность значений химических потенциалов растворенных компонентов при уменьшении концентрации этих компонентов до нуля

Важным физическим свойством континуумов является обращение в минус бесконечность значений их химических потенциалов при уменьшении плотности до нуля. Это свойство является следствием физической неразличимости состояний рассматриваемой системы. Оно не зависит от особенностей взаимодействия между элементами системы, представляет собой общее фундаментальное свойство веществ. Пояснение данного момента приводится ниже.

#### Моделирование поведения смесей молекул математическим аппаратом статистической механики

Пусть нам требуется определить макроскопические свойства среды с помощью анализа возможного поведения смеси молекул  $N + 1$  сортов. В рамках статистической механики их моделируют движением системы материальных точек. Пусть номера, обозначающие сорта молекул, меняются от нуля до  $N$ . При этом число молекул нулевого сорта (количество полимерных цепей) равно  $K_0$ , первого —  $K_1$ , ...,  $N$ -го —  $K_N$ .

Между точками нулевого сорта имеются связи, с помощью которых они объединяются в полимерные цепочки, состоящие из  $k_0 - 1$  звеньев. Числом  $k_0$  обозначено количество материальных точек, образующих цепь. В зависимости от особенностей связей могут быть получены модели поведения свободносочлененных цепей, цепей с фиксированным валентным углом, заторможенным вращением и т. д. Общее число материальных точек, формирующих молекулы нулевого сорта, равно числу  $K_0^{\mathfrak{R}}$ , которое связано с  $K_0$  формулой

$$K_0^{\mathfrak{R}} = k_0 K_0.$$

Аналогичным образом каждую молекулу  $i$ -го растворителя образуют  $k_i$  материальных точек. Они могут иметь как одинаковые, так и разные массы и взаимодействовать друг с другом различным образом. Например, молекула бензола (химическая формула  $C_6H_6$ ) может моделироваться с помощью шести точек (каждую из которых образует группа СН), которые взаимодействуют друг с другом с помощью шести одинаковых связей. Общее число материальных точек, формирующих молекулы  $i$ -го сорта равно

$$K_i^{\mathfrak{R}} = k_i K_i.$$

А общее количество всех материальных точек в системе равно  $N_p$

$$N_p = \sum_{i=0}^N K_i^{\mathfrak{R}}.$$

Движение материальных точек рассматривается в фазовом пространстве  $\Gamma$ , под элементом которого  $d\Gamma$  понимается выражение

$$d\Gamma = \frac{d\tilde{x}_1^1 d\tilde{x}_1^2 d\tilde{x}_1^3 \dots d\tilde{x}_{N_p}^1 d\tilde{x}_{N_p}^2 d\tilde{x}_{N_p}^3 d\tilde{p}_1^1 d\tilde{p}_1^2 d\tilde{p}_1^3 \dots d\tilde{p}_{N_p}^1 d\tilde{p}_{N_p}^2 d\tilde{p}_{N_p}^3}{2^{K_0} j_1^{K_1} \dots j_N^{K_N} K_0! K_1! \dots K_N! (2\pi\hbar)^{3N_p}}. \quad (4.53)$$

Возможность нахождения системы в том или ином состоянии определяется с помощью плотности вероятности  $\psi$  прохождения в момент времени  $t$  материальных точек через точки евклидова пространства  $\tilde{\mathbf{x}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{x}}_{N_p}$  с импульсами  $\tilde{\mathbf{p}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{p}}_{N_p}$ .

$$\tilde{\mathbf{x}}_i = \sum_{k=1}^3 \tilde{x}_i^k \mathbf{i}_k, \quad \tilde{\mathbf{p}}_i = \sum_{k=1}^3 \tilde{p}_i^k \mathbf{i}_k.$$

Функция  $\psi$  удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{\Gamma} \psi d\Gamma = 1.$$

Энтропия системы  $S_{\text{sys}}$  в равновесных условиях максимальна

$$S_{\text{sys}} = Ms = -c_B \int_{\Gamma} \psi \ln \psi d\Gamma.$$

Символами  $\hbar$  и  $c_B$  обозначены постоянные Планка и Больцмана,  $M$  — масса всей системы,  $s$  — массовая плотность энтропии смеси.

Присутствие факториалов  $K_i!$  ( $i=0, \dots, N$ ) в выражении (4.53) является следствием принципа неразличимости молекул квантовой механики. Появление сомножителя  $2^{K_0}$  в знаменателе связано с физической неразличимостью состояний при переворачивании произвольной полимерной цепи и помещении ее первого звена на место последнего, второго — на место предпоследнего и т. д., пока последнее звено не займет место первого (рис. 4.4). Числа  $j_i$  представляют собой количества физически неразличимых состояний  $i$ -ой молекулы. Например, для молекулы бензола (при моделировании ее с помощью шести материальных точек) такое число равно 12 (рис. 4.5).



Рис. 4.4. Два физически неразличимых положения полимерной цепи в пространстве. Отличие между состояниями заключается в обратной последовательности расположения звеньев ( $k_0$ -ая материальная точка находится на месте первой,  $k_0 - 1$ -ая на месте второй и т. д.)

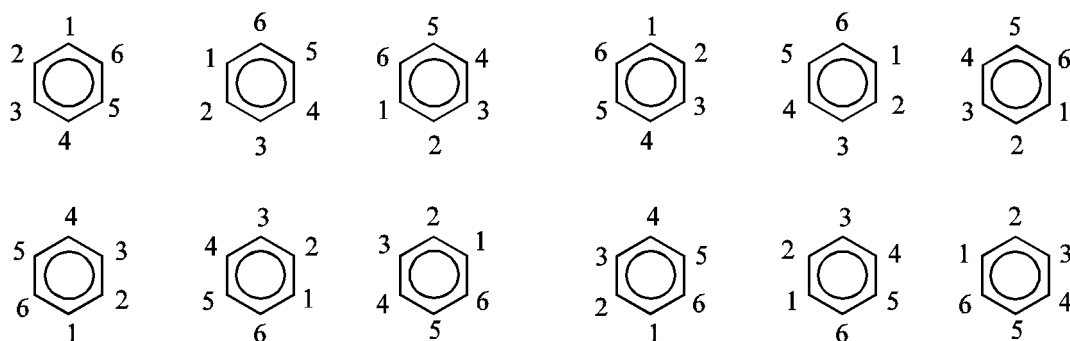


Рис. 4.5. Физически неразличимые положения молекулы бензола в пространстве при моделировании ее с помощью шести материальных точек. Место расположения точек определяется вершинами шестиугольника. Цифры около вершин обозначают номера точек

### Следствие из принципа физической неразличимости молекул

Предположим, что рассматриваемая смесь занимает объем  $V$  в евклидовом пространстве. Использование фазового пространства  $\bar{\Gamma}$ , под элементом которого  $d\bar{\Gamma}$  понимается выражение

$$d\bar{\Gamma} = \frac{l_0^{3(K_0+K_1+\dots+K_N)} d\tilde{x}_1^1 d\tilde{x}_1^2 d\tilde{x}_1^3 \dots d\tilde{x}_{N_p}^1 d\tilde{x}_{N_p}^2 d\tilde{x}_{N_p}^3 d\tilde{p}_1^1 d\tilde{p}_1^2 d\tilde{p}_1^3 \dots d\tilde{p}_{N_p}^1 d\tilde{p}_{N_p}^2 d\tilde{p}_{N_p}^3}{V^{K_0+K_1+\dots+K_N} (2\pi\hbar)^{3N_p}},$$

и плотности вероятности  $\bar{\psi}$

$$\bar{\psi} = \frac{\psi V^{K_0+K_1+\dots+K_N}}{l_0^{3(K_0+K_1+\dots+K_N)} 2^{K_0} j_1^{K_1} \dots j_N^{K_N} K_0! \dots K_N!},$$

позволяет представить энтропию в виде

$$Ms = -c_B \int_{\bar{\Gamma}} \bar{\psi} \ln \bar{\psi} d\bar{\Gamma} + c_B \ln \left( \frac{l_o^{3(K_0+K_1+\dots+K_N)} 2^{K_0} j_1^{K_1} \dots j_N^{K_N} K_0! \dots K_N!}{V^{K_0+K_1+\dots+K_N}} \right),$$

где  $l_o$  — длина одного полимерного звена. Плотность  $\bar{\psi}$  должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_{\bar{\Gamma}} \bar{\psi} d\bar{\Gamma} = 1.$$

С помощью формулы Стирлинга

$$\ln(n!) \approx n \ln n - n$$

(справедливой при больших значениях  $n$ ) получаем окончательную запись

$$\begin{aligned} Ms = & -c_B \int_{\bar{\Gamma}} \bar{\psi} \ln \bar{\psi} d\bar{\Gamma} + c_B \sum_{i=0}^N K_i \ln \left( \frac{l_o^3 K_i}{V} \right) - \\ & -c_B K_i + c_B K_0 \ln 2 + c_B \sum_{i=1}^N K_i \ln j_i. \end{aligned} \quad (4.54)$$

В качестве плотности вероятности состояния смеси используется распределение Гиббса

$$\bar{\psi} = C \exp \left( -\frac{H}{c_B \theta} \right),$$

в котором константа  $C$  определяется из условия

$$C = \left( \int_{\bar{\Gamma}} \exp \left( -\frac{H}{c_B \theta} \right) d\bar{\Gamma} \right)^{-1}.$$

$H = H(\check{\mathbf{x}}_1, \dots, \check{\mathbf{x}}_{N_p}, \check{\mathbf{p}}_1, \dots, \check{\mathbf{p}}_{N_p})$  — функция Гамильтона системы.

Первое слагаемое в выражении (4.54) (с интегралом по фазовому пространству  $\bar{\Gamma}$ ) обычно приводит к зависимости энтропии от параметров состояния материала, не содержащей особенностей. Проблемы возникают в результате присутствия в формуле слагаемых  $c_B K_i \ln(l_o^3 K_i/V)$ . Проявляются они в том, что химический потенциал  $i$ -го компонента при уменьшении его концентрации до нуля стремится к минус бесконечности (смотри, например, теорию Флори — Хаггинса или выражение химического потенциала идеального газа).

Приведенный выше результат говорит о следующем. Диффузионный поток массы направлен из областей, с более высоким химическим потенциалом, в области, где он ниже. Отсутствие пара растворителя в газе означает равенство минус бесконечности значения его химического потенциала. Следовательно, должна осуществляться диффузия (испарение) растворенного компонента смеси в окружающий ее сухой газ (не содержащий пара растворителя). Аналогичная ситуация имеет место и в случае контакта смеси с жидкостью, не содержащей растворителей данной смеси. Возникают естественные вопросы. Почему в природе существуют нелетучие растворители и несмешивающиеся жидкости? Что мешает нелетучему растворителю уходить в газовую фазу? Как правильно моделировать испарение слаболетучих растворителей из материала? Почему не исчезает граница между несмешивающимися жидкостями?



В диссертационной работе предлагается модель, в рамках которой нелетучесть или слабая летучесть растворителей полимера задается путем соответствующего выбора функций  $\eta_i^s$ . С их помощью определяется проницаемость границы диффундирующими компонентами материала. Похожие приемы используются в работах по испарению. Рассмотрим их.

## 4.2.2. Состояние среды на границе раздела фаз

### Термодинамическое состояние поверхности раздела фаз

В области контакта двух фаз под влиянием разности их молекулярно-силовых полей происходит образование поверхностного слоя. Он имеет толщину нескольких молекулярных радиусов, неоднороден, анизотропен, отличается от объемных фаз строением, составом, свойствами. Несмотря на малую толщину слоя, влияние его на свойства системы очень существенно. Связано это со значительными отличиями термодинамических характеристик слоя от характеристик соприкасающихся фаз. Наличие поверхностного слоя необходимо учитывать в математической формулировке задач микромеханики структурно неоднородных материалов. Присутствие его проявляется в определяющих уравнениях модели как действие сил поверхностного натяжения, как производство или поглощение тепла на границе фаз, в особом характере формирования потока массы вещества через поверхность материала. Но не только в особом состоянии около границы тела находятся молекулы полимера и растворителей. В особом состоянии находится и тонкий слой буферного газа около границы тела в неравновесном процессе.

При испарении молекулы растворителя, обладающие достаточно большой кинетической энергией, вырываются из поверхностного слоя раствора в газовую среду. Часть их отражается обратно и захватывается жидкостью, а остальные удаляются в газовую фазу. Наибольшего значения поток испаряющегося вещества достигается в вакууме. При наличии над жидкой фазой относительно плотной газовой среды испарение замедляется вследствие того, что скорость удаления молекул пара от поверхности жидкости в газовую среду становится малой, по сравнению со скоростью поступления их из раствора. При этом у поверхности раздела фаз образуется слой парогазовой смеси. Давление и концентрация пара в нем выше, чем в основной массе газа. Таким образом, процесс испарения сопровождается интенсивными тепло- и массообменными процессами в прилегающем к поверхности слое раствора и пограничном слое газа.

### Способ математического моделирования явлений на границе раздела фаз

Идея замены слоя на границе двух фаз поверхностью разрыва при соответствующей формулировке условия на ней впервые высказана Гиббсом и часто применяется для осуществления расчетов. Модель Ван-дер-Ваальса поверхностных явлений дала возможное описание механизма формирования существенных отличий термодинамических свойств слоя от свойств соприкасающихся фаз. Изложение ключевых положений этих теорий и современное молекулярное описание равновесного состояния границы раздела фаз можно найти в монографии [240]. При моделировании неравновесных процессов возникают определенные трудности, требующие дополнительных уточнений.

Классическая теория испарения не позволяет объяснить ни процесс быстрого роста аэрозоля в насыщенном паре, ни процесс его медленного испарения (аномально

большое время процесса [241]). В простейшем виде задача испарения решена Максвеллом в 1877 году. В ней использовано предположение, что около поверхности испаряющейся капли пар является насыщенным. Другими словами, это означает, что на границе раздела соприкасающихся фаз химический потенциал пара равен химическому потенциалу испаряющегося вещества в жидкой среде. Такая формулировка задачи приводит к теоретическому времени испарения, меньшему времени, наблюдаемому в реальных экспериментах.

Уточнение задачи Максвелла связано с учетом кинетики процесса взаимодействия молекул пара с поверхностью жидкой фазы [242]. Для этого в ряде феноменологических моделей используется коэффициент конденсации [241, 243]. Его физический смысл сводится к учету (при задании граничных условий задачи) вероятности события, что падающая на поверхность жидкости молекула пара не отражается от нее. Характерной особенностью постановки задачи в диффузионном приближении являются скачки концентрации и температуры, величина которых задается с помощью подгоночных дополнительных параметров модели [241, 243]. На существование таких скачков впервые указал Ленгмюр в 1915 году.

В современных математических моделях процесса испарения подразумевается существование поверхностного слоя жидкости и буферного слоя газа в области соприкосновения фаз. Толщина их практически равна нулю. Тем не менее отличия значений параметров состояния на внешних границах слоев сохраняются. Величина их определяется соответствующими феноменологическими уравнениями, учитывающими процессы в поверхностном слое материала и буферном слое газа. "Для расчета скорости испарения используются экспериментальные коэффициенты тепло- и массообмена ... Интенсивность массообмена при испарении зависит от разности химических потенциалов пара у поверхности раздела и в основной массе парогазовой смеси" [239, стр. 275]. В поверхностном слое материала действуют силы поверхностного натяжения, содержится накопленная поверхностная энергия (учет которой необходим при решении задач разрушения).

### Особенности строения полимерных поверхностей

Дополнительные изменения термодинамических свойств поверхности раздела фаз связаны со следующим явлением. На границе материала, как правило, имеет место адсорбция поверхностно-активных веществ. Известны случаи, когда они даже при очень малой концентрации (десятые и сотые доли процента) приводили к существенному изменению силы поверхностного натяжения низкомолекулярных жидкостей и значительно уменьшали скорость их испарения.

Полимерные материалы не являются исключением из общего правила. На поверхности любого полимера находится слой физически адсорбированных газов и паров, связанных слабыми межмолекулярными силами. Слой адсорбированных газов или загрязнений имеет толщину порядка нескольких монослоев. Под слоем физически сорбированных молекул находится слой хемосорбированных молекул [244]. Имеет место миграция компонентов полимерной системы (стабилизирующих добавок, остаточного количества катализаторов полимеризации, ингибиторов, растворителей, отвердителей и эмульгаторов) на поверхность раздела фаз [244].

Не только состав слоя, но и особенности его структурной организации определяют термодинамические свойства поверхностного слоя, сопротивление, которое он оказываетдвигающимся молекулам растворителя (определяет проницаемость границы

диффундирующими компонентами). Характерной особенностью поведения полимера является довольно длительный период установления равновесного состояния поверхностного слоя, достигающего десятков или нескольких сотен часов [245, глава 7]. По-видимому, это связано с переходом части полимерных цепей из раствора на поверхность раздела фаз и укладыванием их специальным образом.

## Выводы

Путь практического осуществления расчетов процесса испарения (в рамках феноменологической модели) сводится к двум шагам:

1. При формулировке неравновесных условий на поверхности раздела фаз разрешается параметрам состояния (непрерывным в равновесии, таким, как химический потенциал, температура) иметь скачки.
2. В модель вводятся дополнительные уравнения, определяющие особенности протекания явлений на поверхности раздела фаз (величины скачков параметров состояния). Общий итог приведенному описанию подводит энциклопедия физики [246, стр. 218]: "При интенсивном испарении жидкости плотность пара вблизи поверхности ниже, чем при изотермическом равновесии фаз ... Испарение мало связано с условиями фазового равновесия системы жидкость — пар и определяется газодинамическими условиями у поверхности раздела фаз."

### 4.2.3. Математическая формулировка задачи испарения жидкости из полимера

Рассмотрим задачу моделирования испарения летучей жидкости из раствора полимера в окружающую среду. Величины, определяющие свойства растворителя, будем обозначать с индексом один (первый компонент раствора). Процесс моделируем в рамках изотермического приближения.

Считаем, что полимерные цепочки не шиты в сетку, могут перемещаться друг относительно друга. Смесь находится в открытом сосуде. Окружающая среда имеет бесконечный объем и представляет собой газовую смесь (воздух), не содержащую паров жидкости. Испаряющийся растворитель сразу устремляется от границы раздела фаз. Поэтому, с высокой точностью можно считать концентрацию пара растворителя в окружающей среде равной нулю.

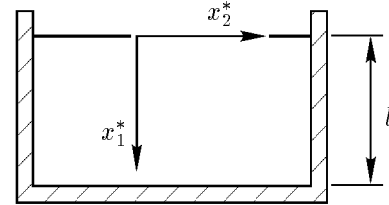
Мы ищем решение в одномерной постановке задачи. Положение осей координат показано на рис. 4.6. Высота раствора полимера в отсчетный момент времени равна  $l$ . При испарении жидкости из смеси свернутость полимерных клубков не меняется. Никаких упругих деформаций и напряжений не возникает. Изменение объема смеси происходит только за счет ухода жидкого компонента. Выполняется условие

$$\sqrt{I_3^*} = \frac{1 - \varphi_1^*}{1 - \varphi_1}. \quad (4.55)$$

Символом  $\varphi_1^*$  обозначена доля растворителя в растворе полимера в отсчетный момент времени. Сжатие среды происходит вдоль оси  $x_1^*$ . Деформационный градиент имеет вид

$$\mathbf{F} = \frac{1 - \varphi_1^*}{1 - \varphi_1} \mathbf{i}_1 \mathbf{i}_1 + \mathbf{i}_2 \mathbf{i}_2 + \mathbf{i}_3 \mathbf{i}_3. \quad (4.56)$$

Рис. 4.6. Расположение осей координат в задаче моделирования испарения летучей жидкости из раствора полимера



Используем для расчетов теорию Флори — Хаггинса. В соответствии с ее выводами химический потенциал растворителя определяется выражением

$$\mu_1 - \mu_1^\varphi = -\sigma_s v_1^\varphi + c_R \theta \left( \ln \varphi_1 + 1 - \varphi_1 + \chi (1 - \varphi_1)^2 \right), \quad (4.57)$$

где  $\mu_1^\varphi$  — функция температуры. Полагаем далее, что параметр взаимодействия имеет значение  $\chi=0,5$ . Давление  $\sigma_s$  во всех точках раствора и окружающей среде постоянно.

$$\sigma_s = \text{const.}$$

Считаем, что ускорения континуумов пренебрежимо малы. Ищем решение задачи в рамках диффузионного приближения

$$\mathbf{w}_0 \approx \mathbf{w}_1 \approx 0.$$

Параметр  $\eta_{11}^\rho$  рассматриваем как постоянную величину.

Используя представление относительной скорости  $\mathbf{v}_1^*$  через деформационный градиент и разность скоростей движения компонентов раствора (2.10), запишем уравнение неразрывности в виде

$$\frac{\partial \rho_1^*}{\partial t} + \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \rho_1^* \mathbf{F}^{-1} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_0) \right) = 0.$$

Уравнение движения жидкости дает второе определяющее уравнение, которое с учетом сделанных допущений представляет собой равенство

$$\eta_{11}^\rho (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_0) = -\frac{\rho_1}{m_1^\circ} \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \mu_1. \quad (4.58)$$

С их помощью и зависимостью между плотностями массы в отсчетной и актуальной конфигурации (2.21) выпишем уравнение диффузии растворителя

$$\frac{\partial \rho_1^*}{\partial t} - \overset{*}{\nabla} \cdot \left( \frac{\rho_1^{*2}}{\eta_{11}^\rho m_1^\circ \sqrt{I_3^*}} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \overset{*}{\nabla} \mu_1 \right) = 0.$$

Изменение концентрации летучей жидкости в полимере удобнее всего описывать с помощью объемной доли растворителя  $\varphi_1$ . Чтобы полностью сформулировать уравнение диффузии относительно одной переменной  $\varphi_1 = \varphi_1(t, x_1^*)$ , представим плотность массы  $\rho_1^*$  через  $\varphi_1$ , используя выражение (3.15)

$$\rho_1^* = m_1^\circ n_* = \frac{m_1^\circ (1 - \varphi_1^*) \varphi_1}{(1 - \varphi_1) v_1^\varphi}. \quad (4.59)$$

Принимая во внимание равенства (4.55), (4.56), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\varphi_1}{1 - \varphi_1} \right) = \frac{\partial}{\partial x_1^*} \left( \frac{\varphi_1^2 (1 - \varphi_1)}{\eta_{11}^\rho v_1^\varphi (1 - \varphi_1^*)^2} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1^*} \right).$$

т. е. приходим к зависимости

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = \frac{(1 - \varphi_1)^2}{\eta_{11}^\rho v_1^\varphi (1 - \varphi_1^*)^2} \frac{\partial}{\partial x_1^*} \left( \varphi_1^2 (1 - \varphi_1) \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1^*} \right).$$

Подстановка в нее выражения химического потенциала (4.57) позволяет получить окончательную формулировку уравнения диффузии летучего компонента смеси

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = & \frac{c_R \theta (1 - \varphi_1)^2}{\eta_{11}^\rho v_1^\varphi (1 - \varphi_1^*)^2} \left( \varphi_1 (1 - \varphi_1)^2 (1 - 2\chi \varphi_1) \right) \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x_1^{*2}} + \\ & + \frac{c_R \theta (1 - \varphi_1)^3}{\eta_{11}^\rho v_1^\varphi (1 - \varphi_1^*)^2} \left( (1 - 3\varphi_1) (1 - 2\chi \varphi_1) - \right. \\ & \left. - 2\chi \varphi_1 (1 - \varphi_1) \right) \left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1^*} \right)^2. \end{aligned} \quad (4.60)$$

#### 4.2.4. Решение задачи моделирования массообмена раствора полимера с окружающей средой с учетом проницаемости границ

Покажем теперь, что учет проницаемости границы приводит к корректной математической задаче, имеющей простой физический смысл. Используем диффузионное приближение. Считаем квадраты относительных скорости движения диффундирующего вещества малой величиной. На границе полимерный раствор — газовая среда условие (4.47) записывается в виде

$$\frac{\mu_1 - \bar{\mu}_1}{m_1^\circ} = \overset{s}{\eta}_1 \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_1 - \overset{s}{\mathbf{v}}). \quad (4.61)$$

Полагаем, что газовую среду можно считать смесью идеальных газов. В изотермических условиях химический потенциал растворителя в газовой смеси вычисляется по формуле

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1^\circ + c_R \theta \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right), \quad (4.62)$$

где  $\bar{\mu}_1^\circ$  — некоторая функция температуры. Для завершения постановки задачи необходимо конкретизировать вид функции  $\overset{s}{\eta}_1$ . Зададим ее с помощью выражения

$$\overset{s}{\eta}_1 = \frac{c_b - c_R \theta \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right)}{\varphi_1 c_\eta} \quad (4.63)$$

при ограничениях

$$c_\eta > 0, \quad c_b > 0, \quad c_b - c_R \theta \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right) > 0.$$

Выписанные неравенства необходимы для удовлетворения требования неотрицательности значения величины  $\overset{s}{\eta}_1$ . Формула (4.63) может быть использована для описания

свойств только в том случае, когда парциальное давление пара растворителя не превышает значение  $p_1^\circ \exp(c_b/c_R\theta)$

$$p_1 < p_1^\circ \exp\left(\frac{c_b}{c_R\theta}\right).$$

После подстановки выражений химических потенциалов диффундирующего компонента в газовой фазе (4.62) и полимерном растворе (4.57) в граничное условие (4.61) с учетом (4.63), получаем равенство

$$\begin{aligned} \frac{m_1^\circ}{\varphi_1 c_\eta} \left( c_b - c_R \theta \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right) \right) \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_1 - \overset{s}{\mathbf{v}}) = \mu_1^\varphi - \sigma_s v_1^\varphi + \\ + c_R \theta \left( \ln \varphi_1 + 1 - \varphi_1 + \chi (1 - \varphi_1)^2 \right) - \bar{\mu}_1^\circ - c_R \theta \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right). \end{aligned}$$

Нас интересует математическая постановка задачи, в которой отсутствуют молекулы растворителя в газовой среде. Предполагается, что газ занимает бесконечный объем пространства, и пар растворителя быстро уходит от поверхности раздела фаз. Поэтому, концентрация пара в газе практически равна нулю. Быстрый уход молекул растворителя от границы происходит за счет их высокой подвижности в газе и за счет конвективного уноса пара газовым потоком (ветром). Аналогичная ситуация возникает и при испарении растворителя из полимера в вакууме. В этом случае ничто не мешает молекулам растворителя быстро удаляться от границ полимерной среды. Удары о другие молекулы (изменение направления движения) практически невозможны. Устремив значение парциального давления пара к нулевому значению  $p_1 \rightarrow 0$ , приходим к условию на границе, сформулированному в виде зависимости

$$\frac{m_1^\circ}{\varphi_1 c_\eta} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_1 - \overset{s}{\mathbf{v}}) = 1. \quad (4.64)$$

Преобразуем равенство (4.64). Определим относительную скорость движения диффундирующего компонента в растворе из уравнения (4.58) с учетом формул (2.21), (4.55), (4.56), (4.59)

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_0 = - \frac{\varphi_1 (1 - \varphi_1)}{\eta_{11}^\rho v_1^\varphi (1 - \varphi_1^*)} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1^*} \mathbf{i}_1.$$

С помощью выражения химического потенциала растворителя (4.57) получаем зависимость

$$\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_0 = - \frac{c_R \theta}{\eta_{11}^\rho v_1^\varphi (1 - \varphi_1^*)} (1 - \varphi_1)^2 (1 - 2\chi\varphi_1) \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1^*} \mathbf{i}_1. \quad (4.65)$$

В рассматриваемой задаче нормаль к поверхности раздела фаз (внешняя по отношению к объему занимаемому раствором полимера) противоположна направлению первой оси декартовой системы координат.

$$\mathbf{n} = -\mathbf{i}_1.$$

Это означает, что требование (4.64) с учетом (4.65) и физического смысла скорости  $\overset{s}{\mathbf{v}}$

$$\mathbf{v}_0 = \overset{s}{\mathbf{v}}$$

определяется выражением

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1^*} = \frac{c_\varphi (1 - \varphi_1^*) \varphi_1}{(1 - \varphi_1)^2 (1 - 2\chi\varphi_1)},$$

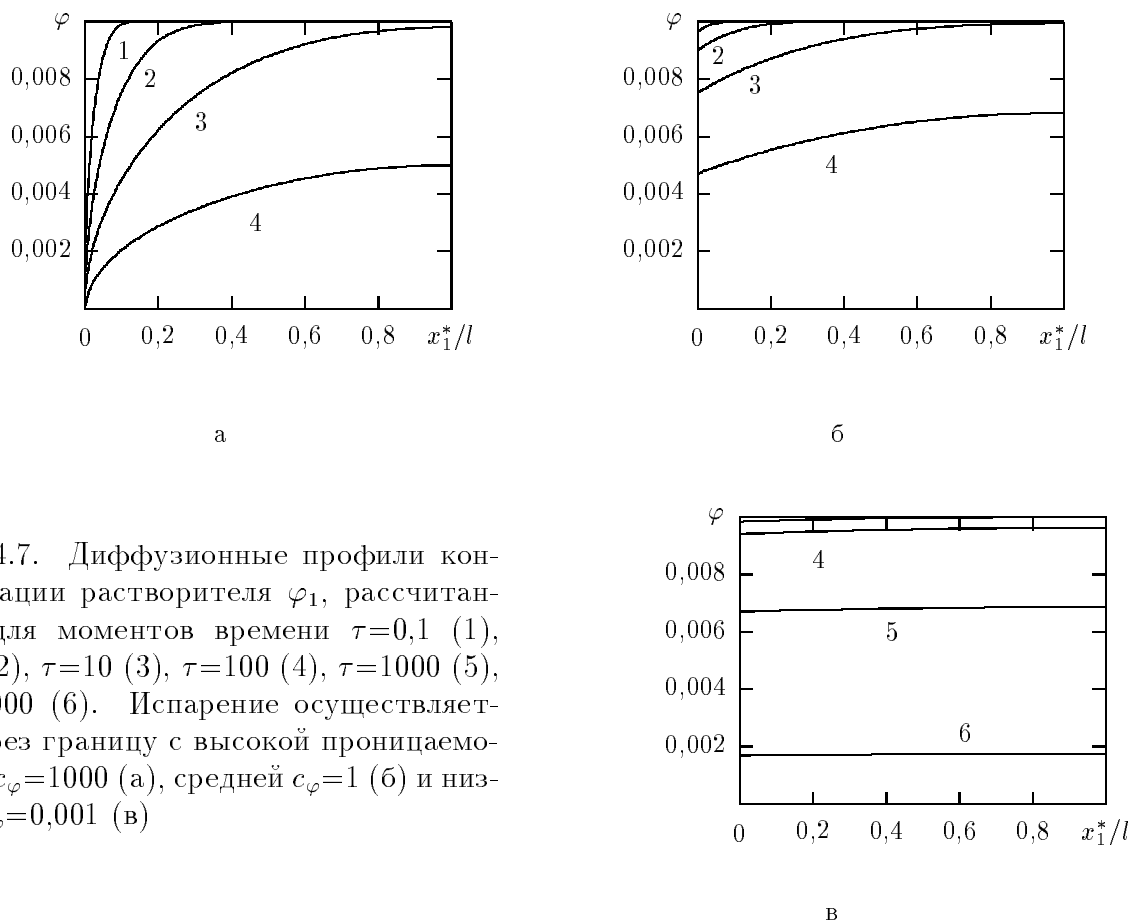


Рис. 4.7. Диффузионные профили концентрации растворителя  $\varphi_1$ , рассчитанные для моментов времени  $\tau=0,1$  (1),  $\tau=1$  (2),  $\tau=10$  (3),  $\tau=100$  (4),  $\tau=1000$  (5),  $\tau=10000$  (6). Испарение осуществляется через границу с высокой проницаемостью  $c_\varphi=1000$  (а), средней  $c_\varphi=1$  (б) и низкой  $c_\varphi=0,001$  (в)

где

$$c_\varphi = \frac{\eta_{11}^\rho v_1^\varphi c_\eta}{c_R \theta m_1^\circ}.$$

Необходимое для решения задачи граничное условие сформулировано в удобном для осуществления расчетов виде.

Результаты численного эксперимента показаны на рис. 4.7. В начальный момент времени объемная доля растворенного компонента имела значение  $\varphi(t=0) = \varphi_* = 0,01$  во всех точках смеси. Диффузионные профили концентрации растворителя (зависимости  $\varphi$  от координаты  $x_1^*$ ) показаны для безразмерных моментов времени  $\tau$ . Связь параметра  $\tau$  с реальным временем осуществляется с помощью перехода

$$\tau = \frac{c_R \theta}{l^2 \eta_{11}^\rho v_1^\varphi} t.$$

Нас интересуют массообменные процессы на временах от  $\tau=0,1$  до  $\tau=10000$ . Приведенные графики иллюстрируют три возможных режима испарения растворителя.

В системе с высокой проницаемостью границы (рис. 4.7, а) концентрация растворителя на поверхности раздела фаз быстро принимает малые значения. Диффузионные профили в растворе близки к профилям, получаемым при решении задачи с помощью уравнения Фика.

В противоположность этому, в системе со средней проницаемостью границы (рис. 4.7, б), на рассматриваемом масштабе времени можно наблюдать понижение концентрации растворителя около поверхности раздела фаз. Выход растворителя из полимера происходит медленнее.

Существенным отличием обладают системы с низкой проницаемостью границы (рис. 4.7, в). В них испарение идет очень медленно. Диффузионный процесс внутри полимера практически успевает выравнять концентрацию растворителя по его объему.

- *Учет проницаемости границ смесей диффундирующими компонентами позволяет моделировать испарение как хорошо летучих, так и слабо летучих растворителей. Нулевая проницаемость означает невозможность выхода растворителя в газовую фазу, несмотря на равенство в газе значения его химического потенциала минус бесконечности. Термодинамическое требование движения растворителя в среду, где ее химический потенциал ниже, компенсируется непроницаемостью границы раздела фаз.*

Важно отметить следующее.

- *Раствор полимера может иметь непроницаемую для растворителя границу при контакте с окружающей газовой средой и проницаемую границу при контакте с жидкой средой.*

Можно иллюстрировать приведенные на рис. 4.7, в зависимости следующим примером. Поместим в сосуд раствор полимера с очень большим содержанием растворителя. Пусть доля растворителя в среде  $\varphi_1$  велика, практически равна единице. Очень малое число полимерных молекул плавают в окружении очень большого числа молекул растворителя. Естественно, что мы имеем право рассмотреть такую среду как смесь и связать отсчетную конфигурацию с полимерным компонентом. В течение большого числа дней растворитель испарится из сосуда. На дне его останется только тонкая пленка чистого полимера. При высыхании раствора концентрация растворителя будет уменьшаться медленно, оставаясь практически одной и той же во всех точках смеси. Именно такое поведение системы показано на рис. 4.7, в.

### 4.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе диссертационной работы осуществлено следующее.

1. Показано, что требование эквивалентности эмпирических формулировок законов термодинамики для всего композитного изделия и формулировок, выведенных из законов термодинамики для составляющих его фаз, позволяет получить граничные условия для внутренних поверхностей раздела фаз на структурном уровне композитного изделия. В полученных уравнениях учитывается действие сил поверхностного натяжения, скачки теплового потока, импульсов и кинетической энергии движения диффундирующих компонентов.
2. Установлено, что для строгого учета явлений на границах раздела фаз композитного материала необходимо принимать во внимание условия на ограничивающих их линиях.
3. Предложена формулировка граничных условий для решения задачи об испарении из раствора полимера слабо-летучего и хорошо-летучего газа. На конкретном примере показана необходимость ее использования для правильного моделирования наблюдаемых явлений.



## **ГЛАВА 5.**

# **ПЕРЕХОД ОТ СТРУКТУРНОГО К МАКРОСКОПИЧЕСКОМУ УРОВНЮ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

### **5.1. ВЫЧИСЛЕНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ КОМПОЗИТА С ПОМОЩЬЮ ИНТЕГРАЛЬНОГО СГЛАЖИВАЮЩЕГО ОПЕРАТОРА**

Введение структурных уровней среды необходимо при анализе состояния эластомерного материала в связи с бессмысленностью постановки задачи получения информации об изделии в "полном" объеме. Шаг этот связан со "сжатием" информации, сглаживанием многочисленных пульсаций от структурных неоднородностей. В результате, вместо изделия с громадным числом включений, рассматривается поведение конструкции из однородного материала с некоторыми эффективными свойствами. Исследование состояния новой системы, с помощью моделей эффективного поведения среды, значительно проще. Результаты такого анализа оказываются полезными для многих практических приложений теории структурно-неоднородных сред.

Покажем, каким путем можно прийти к макроскопическому описанию процессов в изделии. Оно должно оперировать небольшим набором эффективных (макроскопических) параметров состояния и макроскопическими законами термодинамики сплошной среды. Все процессы на структурном уровне материала и особенности поведения около частиц наполнителя должны быть учтены с помощью эволюции нескольких интегральных параметров состояния композита.

#### **5.1.1. Необходимость изучения связи между параметрами состояния материала на структурном и макроскопическом уровнях**

Во многих работах переход к макроскопическим свойствам материала осуществляется нестрого. Используется гипотеза о макроскопической определенности. Заключается она в следующем. На макроскопическом уровне материал рассматривается как однородный, удовлетворяющий макроскопическим законам поведения термодинамики сплошной среды. При этом полагается, что каждой его точке может быть поставлен в соответствие макрообразец композитного материала в виде тела конечных размеров, находящийся в макроскопически однородном напряженно-деформированном состоянии. На нем могут быть изучены все процессы и определены все макроскопические свойства, которые имеют место в изображаемой макроскопической точке среды.

Недостатком подхода, в основе которого лежит гипотеза без строгой математической формулировки, являются трудности в определении границ его применимости. В практических приложениях могут встречаться ситуации, в которых непросто обосновать допустимость перехода к макроскопическому моделированию вместо полного описания процессов в изделии на структурном уровне материала. В качестве иллюстрации к сказанному можно привести следующие примеры.

### **Проблема моделирования условий появления кластеров поврежденности**

В эластомерных композитах с твердым зернистым наполнителем формирование одного или нескольких областей повышенной поврежденности как правило предшествует прохождению через изделие макротрещины. Эти области имеют отличие в упругих свойствах. Повреждения в них образуют кластер (скопление) взаимодействующих дефектов. Ими могут быть микроразрывы матрицы, отслоения связующего от частиц наполнителя и т. д. При этом очевидно, что появление нескольких повреждений на небольшом расстоянии друг от друга вовсе не означает переход на новый качественный уровень поведения изделия. Они могут существовать рядом и не вызывать прорастание макроскопического разрыва, поскольку эластомерное связующее не является хрупким материалом. Эта ситуация соответствует стадии рассеянного накопления повреждений в изделии.

В то же самое время появление большой поврежденной области должно привести к дальнейшему ее росту и формированию макроскопической трещины. Происходит локализация процесса разрушения. Поэтому, изучение вероятности появления заметного на макроскопическом уровне кластера поврежденности, его характеристик и возможности дальнейшей эволюции является актуальной задачей. Необходимо уметь определять, при каких условиях выделяется поврежденная область и становится, с точки зрения макроскопического описания, ослабленной областью материала. Математическая модель должна замечать появление макроскопических кластеров поврежденности и оценивать их опасность для дальнейшей эксплуатации изделия. Работа со строгим математическим оператором перехода со структурного к макроскопическому уровню позволяет осуществлять необходимый анализ.

### **Проблема учета в модели композита агломератов частиц наполнителя**

Обычно используемые в промышленности наполнители эластомеров имеют сложную структуру независимо от того, формируются они до приведения в контакт с полимером при изготовлении или вводятся в матрицу методом золь-гель технологии. Наилучшими механическими свойствами обладают материалы, размеры частиц у которых соизмеримы с расстоянием между концами полимерных цепей эластомера. Но они не могут существовать изолированно друг от друга на некотором удалении одна от другой. В реальном материале частицы образуют скопления соприкасающихся включений.

Примером могут служить сажи. В результате столкновений при неполном сгорании углеводородов в реакционной зоне и дальнейшем росте частицы сажи (близкие по форме к сферическим) образуют первичные агрегаты с фрактальной геометрией и прочными связями. Первичные агрегаты, соприкасаясь, формируют менее прочные вторичные — агломераты. Их используют для приготовления суспензий и дальнейшего смешения с латексом или раствором каучука. Аналогичная геометрия скоплений частиц наполнителя возникает и при образовании частиц твердой фазы с помощью

других технологий, например, при осаждении двуокиси кремния или силикатов металлов из растворов.

Учитывать в математических моделях в полном объеме сотни соединившихся в агломерат частиц невозможно. Тем более невозможно строго моделировать взаимодействия нескольких агломератов. Поэтому актуальной является задача замены агломератов частиц эффективными включениями, обоснованием условий, когда такая замена возможна и определения механических свойств этих эффективных включений. Подчеркнем еще раз, в агломерате частицы распределены неравномерно. Их плотность убывает при удалении от центра по фрактальному закону. Строгие математические переходы на эффективные механические характеристики дают возможность провести необходимые исследования. Но пока это еще нерешенная задача.

### **Проблема моделирования явлений у границ изделия из композитного материала**

У поверхности изделия из композитного материала при изготовлении и эксплуатации могут происходить процессы, по своей интенсивности существенно большие, чем в объеме на значительном удалении от нее. Механические свойства и поврежденность могут заметно отличаться в граничной области от средних показателей по объему. Появление и рост макроскопического разрыва идет как правило от поверхности внутрь конструкции.

Чтобы понять особенности физико-механических процессов у границы тела, необходимо моделировать их на структурном уровне материала. При этом следует точно описывать явления в интересующей нас области непосредственно у поверхности изделия и моделировать остальной материал упрощенно с помощью описания в терминах эффективных характеристик. Особенностью задачи является учет того факта, что рассматриваемая часть материала с одной стороны окружена сходными элементами композитного материала, с другой стороны — внешней средой. Никаких условий периодичности быть не может. Формулировка граничных условий на структурном уровне материала с внешней средой требует конкретизации. Возникает вопрос, как проще и с удовлетворительной точностью построить интересующую нас математическую модель.

### **Требование классического описания свойств композита на макроскопическом уровне**

Для моделирования свойств эластомерного связующего и свойств частиц наполнителя на структурном уровне композита используется математический аппарат механики сплошной среды. Естественно предположить, что его можно применять и для описания свойств композитного материала на макроскопическом уровне. В линейных равновесных задачах возможность построения такой замкнутой системы определений рассмотрена во многих работах. Но нас интересует поведение существенно нелинейных материалов в неравновесных условиях.

Если идти по пути введения макроскопических величин с помощью осреднения соответствующих структурных параметров (напряжений, деформаций, температуры, концентраций жидких компонентов, плотности внутренней и кинетической энергии, энтропии и т. д.), то получаемые макроскопические величины не будут удовлетворять привычным формулировкам законов термодинамики. Связано это с нелинейностью рассматриваемых величин. Например, осредненная плотность кинетической

энергии компонентов материала не равна половине произведения осредненной массовой плотности на квадрат осредненной скорости движения соответствующего компонента. Однако, по мнению автора, формулировки законов термодинамики для макрокопического уровня должны быть эквивалентны по форме записи соответствующим законам для структурного уровня. Поэтому логика связи между уровнями композита должна быть построена другим путем.

- *Переход от структурного к макрокопическому описанию в существенно нелинейном конечнодеформируемом материале должен приводить к хорошо известным записям законов неравновесной термодинамики, сформулированным на макрокопическом уровне. Предлагаемая ниже связь между структурным и макрокопическим уровнями позволяет делать это.*

### 5.1.2. Оператор вычисления макрокопических параметров состояния материала

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Оператором вычисления макрокопической характеристики  $\hat{a}(t, \hat{\mathbf{x}})$  композитного материала в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем оператор, 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. Его элемент  $dV$  имеет вид

$$dV = dx^1 dx^2 dx^3,$$

где  $\mathbf{x} = x^i \mathbf{i}_i$ ;  $\hat{\mathbf{x}} = \hat{x}^i \mathbf{i}_i$ ;  $x^i$ ,  $\hat{x}^i$  и  $\mathbf{i}_i$  — координаты и базисные векторы прямоугольной декартовой системы координат ( $x^i \in (-\infty, \infty)$ , актуальная конфигурация). Ядро интеграла должно обращаться в ноль при удалении от точки  $\hat{\mathbf{x}}$  на расстояние, превышающее величину  $a_\Phi$ .

$$\Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) = 0 \quad \text{при} \quad \sqrt{(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \cdot (\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})} \geq a_\Phi.$$

Кроме того, ядро  $\Phi$  является неотрицательной

$$\Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \geq 0$$

непрерывной дифференцируемой функцией, удовлетворяющей условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x^1 \mathbf{i}_1 + x^2 \mathbf{i}_2 + x^3 \mathbf{i}_3) dx^1 dx^2 dx^3 = 1, \quad (5.1)$$

и требованию независимости от ориентации базисных векторов в пространстве

$$\Phi(x^1 \mathbf{i}_1 + x^2 \mathbf{i}_2 + x^3 \mathbf{i}_3) = \Phi(\mathbf{Q} \cdot (x^1 \mathbf{i}_1 + x^2 \mathbf{i}_2 + x^3 \mathbf{i}_3)), \quad (5.2)$$

где  $\mathbf{Q}$  — произвольный тензор поворота.

Отметим сразу важные следствия. Из сформулированного выше вида ядра  $\Phi$  оператора вычисления макроскопической характеристики композиционного материала следует равенство

$$\nabla \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) = -\hat{\nabla} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}), \quad (5.3)$$

где операторы  $\nabla$ ,  $\hat{\nabla}$  определяются выражениями

$$\nabla \dots = \sum_{i=1}^3 \mathbf{i}_i \frac{\partial}{\partial x^i} \dots, \quad \hat{\nabla} \dots = \sum_{i=1}^3 \mathbf{i}_i \frac{\partial}{\partial \hat{x}^i} \dots$$

Равенство нулю ядра  $\Phi$  на удалении от точки  $\hat{\mathbf{x}}$  и его непрерывность означает справедливость условия

$$\int_V b \Phi \nabla \cdot \mathbf{c} \, dV = - \int_V \mathbf{c} \cdot \nabla (b \Phi) \, dV,$$

$\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ ,  $b = b(t, \mathbf{x})$ ,  $\mathbf{c} = \mathbf{c}(t, \mathbf{x})$  — непрерывные гладкие скалярная и векторная функции. Для кусочно-непрерывных функций  $b$  и  $\mathbf{c}$  это выражение принимает вид

$$\int_V b \Phi \nabla \cdot \mathbf{c} \, dV = - \int_V \mathbf{c} \cdot \nabla (b \Phi) \, dV + \int_{\bar{S}} \Phi \mathbf{n} \cdot (b \mathbf{c} - \bar{b} \bar{\mathbf{c}}) \, d\bar{S}, \quad (5.4)$$

Интегрирование по поверхности  $\bar{S}$  означает вычисление суммы интегралов по всем внутренним поверхностям в изделии (смотри формулу (4.2) в предыдущей главе). Надчерк над символами означает, что соответствующие параметры 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.

Физический смысл оператора вычисления макроскопической характеристики сводится к пространственному осреднению соответствующего структурного параметра с заданным весовым коэффициентом. Значение этого коэффициента зависит от расстояния между точкой вычисления подинтегральной функции и точкой, для которой определяется значение макроскопического параметра. Непрерывность и дифференцируемость функции  $\Phi$  необходима для того, чтобы макроскопические характеристики композитного материала оказались в результате действия оператора непрерывными и дифференцируемыми. Это позволит на макроскопическом уровне композитного материала построить уравнения термодинамики сплошной среды, оперирующие макроскопическими величинами.

### 5.1.3. Макроскопический закон сохранения энергии

Применим оператор вычисления макроскопических характеристик композитного материала к первому закону термодинамики, сформулированному для структурного уровня. При этом будем рассматривать внутренние макроскопические точки изделия, т. е. точки  $\hat{\mathbf{x}}$ , отстоящие от внешней границы изделия  $S_c$  на расстояние, большее  $a_\Phi$ . Поэтому при вычислении макроскопических параметров состояния среды границы изделия не будут учитываться. Они расположены достаточно далеко от рассматриваемой макроскопической точки, где ядро интегрального оператора  $\Phi$  имеет нулевое

значение.

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

Используя независимость ядра  $\Phi$  интегрального оператора от времени и свойство (5.4), получаем

$$\begin{aligned} & \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left( \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV - \\ & - \int_V \nabla \Phi \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV + \\ & + \int_{\bar{S}} \Phi \mathbf{n} \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i e_i \mathbf{v}_i - \bar{\rho}_i \bar{e}_i \bar{\mathbf{v}}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i - \right. \\ & \left. - \bar{\rho}_i (\bar{\mathbf{v}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i) \bar{\mathbf{v}}_i) - \sum_{i=0}^{N+M} (\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i) + (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) \right) d\bar{S} = 0. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Производная по времени от объемного интеграла, в области интегрирования которого находятся поверхности со скачком подынтегральной функции, определяется с помощью следующего выражения

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \Big|_{\mathbf{x}} = \\ & = \int_V \frac{\partial}{\partial t} \left( \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \\ & + \int_{\bar{S}} \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i e_i - \bar{\rho}_i \bar{e}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) - \bar{\rho}_i (\bar{\mathbf{v}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i)) \right) \mathbf{n} \cdot \overset{\circ}{\mathbf{v}} d\bar{S}. \end{aligned}$$

Изменение во времени объемного интеграла от кусочно-непрерывной функции равно объемному интегралу от производной по времени подынтегральной функции и интегралам по поверхностям разрыва функции с учетом величины скачка и скорости движения поверхностей разрыва в пространстве. При этом в записи уравнения учтено, что на удалении от точки  $\hat{\mathbf{x}}$  в объеме  $V$  подынтегральная функция равна нулю. С

помощью сформулированного равенства перепишем выражение (5.5)

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \right|_{\mathbf{x}} - \\
& - \int_V \nabla \Phi \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV + \\
& + \int_{\bar{S}} \Phi \mathbf{n} \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \left( \rho_i e_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\rho}_i \bar{e}_i (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \left( \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\rho}_i (\bar{\mathbf{v}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i) (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \right. \\
& \quad \left. - \sum_{i=0}^{N+M} (\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i) + (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) \right) d\bar{S} = 0. \tag{5.6}
\end{aligned}$$

Для дальнейших преобразований необходимо использовать шесть равенств. Первое из них получается на основании условия (4.16)

$$\int_{\bar{S}} \Phi \left( \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) (\mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}}_i) - \mathbf{n} \cdot (\mathbf{T} - \bar{\mathbf{T}}) + \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{T}} \right) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} = 0.$$

Второе формулируется с помощью зависимости (4.41)

$$\begin{aligned}
& \int_{\bar{S}} \Phi \left[ \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{n} \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) \left( e_i - \bar{e}_i + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) - \right. \\
& \quad \left. - \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} \left( \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) - \bar{\mathbf{T}}_i \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \right) + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{h} - \bar{\mathbf{h}}) - \right. \\
& \quad \left. - \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \right|_{\mathbf{x}} - \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + (f \overset{s}{\mathbf{I}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T + (2\overset{s}{\eta} \overset{s}{\mathbf{D}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^T \Big] d\bar{S} = 0.
\end{aligned}$$

Третье и четвертое представляют собой тождества

$$\begin{aligned}
\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i &= (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\mathbf{v}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) + 2 \mathbf{v}_i \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \overset{s}{\mathbf{v}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}, \\
\bar{\mathbf{v}}_i \cdot \bar{\mathbf{v}}_i &= (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) \cdot (\bar{\mathbf{v}}_i - \overset{s}{\mathbf{v}}) + 2 \bar{\mathbf{v}}_i \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \overset{s}{\mathbf{v}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}.
\end{aligned}$$

Еще два являются расшифровкой понятий тензоров  $\mathbf{T}$  и  $\bar{\mathbf{T}}$

$$\mathbf{T} = \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i, \quad \bar{\mathbf{T}} = \sum_{i=0}^{N+M} \bar{\mathbf{T}}_i.$$

Используя их и зависимости (4.13), (4.15), преобразуем выражение (5.6)

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \right|_{\dot{\mathbf{x}}} - \\
& - \int_V \nabla \Phi \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV + \\
& + \int_{\bar{S}} \Phi \left( -(\overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{T}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + \left. \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \right|_{\dot{\mathbf{x}}} + \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} - \right. \\
& \left. - (\overset{s}{f} \overset{s}{\mathbf{I}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} - (2\overset{s}{\eta} \overset{s}{\mathbf{D}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} \right) d\bar{S} = 0.
\end{aligned}$$

С помощью связи, полученной на основании определений (4.28)–(4.30)

$$(\overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{T}}) \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} + (\overset{s}{f} \overset{s}{\mathbf{I}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} + (2\overset{s}{\eta} \overset{s}{\mathbf{D}}) : (\overset{s}{\nabla} \overset{s}{\mathbf{v}})^{\text{T}} = \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}})$$

и свойства ядра интегрального оператора (5.3), приходим к условию

$$\begin{aligned}
& \left. \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \right|_{\dot{\mathbf{x}}} + \\
& + \overset{s}{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV + \\
& + \int_{\bar{S}} \Phi \left( -\overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}) + \left. \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \right|_{\dot{\mathbf{x}}} + \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} \right) d\bar{S} = 0. \tag{5.7}
\end{aligned}$$

Однако, его нельзя использовать в такой формулировке для анализа путей перехода к макроскопической модели. Необходимо уточнить вид последнего слагаемого.

Остановимся на анализе интеграла по внутренним поверхностям в выражении (5.7). Преобразовать его помогут два равенства. Выпишем их. Отметим, что входящий в интеграл член с тензором поверхностных напряжений можно представить разностью двух функций

$$\int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}) d\bar{S} = \int_{\bar{S}} \overset{s}{\nabla} \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}) d\bar{S} - \int_{\bar{S}} \overset{s}{\nabla} \Phi \cdot \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S}.$$

и преобразовать первую из них с помощью теоремы Гаусса — Остроградского.

$$\int_{\bar{S}} \overset{s}{\nabla} \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}) d\bar{S} = \int_L \overset{s}{\mathbf{n}} \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}) dL,$$

где  $L$  — множество адгезионных и когезионных линий

$$\int_L \dots dL = \sum_k \int_{L_k^A} \dots dL_k^A + \sum_j \int_{L_j^C} \dots dL_j^C.$$



Кроме того, из равенства

$$\Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x} - \Delta\mathbf{x}) - \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) = \Delta\mathbf{x} \cdot \nabla \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) + \dots = \Delta\mathbf{x} \cdot \overset{s}{\nabla} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) + \dots,$$

при условии, что  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x}$  лежат на поверхности  $\bar{S}$  и  $\Delta\mathbf{x}$  — малая величина (многообразием обозначены выражения второго порядка малости), следует возможность замены поверхностного оператора  $\overset{s}{\nabla}$  на объемный  $\nabla$ . Это вытекает из определения операторов набла, задаваемых с помощью требования удовлетворения равенств

$$\lim_{|\Delta\mathbf{x}| \rightarrow 0} \frac{|\Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x} - \Delta\mathbf{x}) - \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) - \Delta\mathbf{x} \cdot \overset{s}{\nabla} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})|}{|\Delta\mathbf{x}|} = 0,$$

$$\mathbf{x} \in \bar{S}, \quad \Delta\mathbf{x} \in \bar{S}$$

и

$$\lim_{|\Delta\mathbf{x}| \rightarrow 0} \frac{|\Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x} - \Delta\mathbf{x}) - \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) - \Delta\mathbf{x} \cdot \nabla \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})|}{|\Delta\mathbf{x}|} = 0.$$

С учетом свойства ядра интегрального оператора (5.3) приходим к зависимости

$$\int_{\bar{S}} \overset{s}{\nabla} \Phi \cdot \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} = -\hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S}.$$

В итоге получаем интересующую нас запись

$$\int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\nabla} \cdot (\overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}) d\bar{S} = \int_L \overset{s}{\mathbf{n}} \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}) dL + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S}. \quad (5.8)$$

Это первое из необходимых нам равенств. Рассмотрим теперь вывод второго.

Еще раз обратим внимание на последнее слагаемое в выражении (5.7). Входящие в него члены с поверхностной внутренней энергией можно преобразовать, используя выражение производной по времени от поверхностного интеграла

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} &= \int_{\bar{S}} \frac{\partial}{\partial t} \left( \Phi \overset{s}{e} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} d\bar{S} + \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} + \\ &+ \int_{L_A} \Phi \left( \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{e}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) \right) dL_A + \\ &+ \int_{L_C} \Phi \left( \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) \right) dL_C. \end{aligned}$$

Рост поверхностей внутри выделенной с помощью ядра  $\Phi$  области при движении их границ принимается во внимание соответствующими интегралами по адгезионным и когезионным линиям. Учитывая возможность перехода от координат  $\hat{\mathbf{x}}$  (фиксирующих точки на поверхности  $\bar{S}$  на интервале  $[t, t + \Delta t]$ ) к координатам  $\mathbf{x}$  при вычислении производной от ядра  $\Phi$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} = \frac{\partial \Phi}{\partial t} \Big|_{\mathbf{x}} + \overset{s}{\mathbf{v}} \cdot \nabla \Phi = \overset{s}{\mathbf{v}} \cdot \nabla \Phi \quad (5.9)$$

и возможность замены на поверхности  $\bar{S}$  набла-операторов  $\overset{s}{\nabla}$  и  $\nabla$  на  $-\hat{\nabla}$  перед функцией  $\Phi$ , данное выражение перепишем в виде

$$\begin{aligned} & \int_{\bar{S}} \Phi \frac{\partial \overset{s}{e}}{\partial t} \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} d\bar{S} + \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} d\bar{S} \right) \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} + \int_{\bar{S}} \hat{\nabla} \Phi \cdot \overset{s}{e} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} - \\ & - \int_{L_A} \Phi \left( \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{e}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) \right) dL_A - \\ & - \int_{L_C} \Phi \left( \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) \right) dL_C. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Полученные равенства (5.8) и (5.10) позволяют записать нам условие (5.7) в нужном виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} + \\ & + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV + \\ & + \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} d\bar{S} \right) \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} - \\ & - \int_{L_A} \Phi \left( \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{e}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) \right) dL_A - \\ & - \int_{L_C} \Phi \left( \overset{s}{e}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{e}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) \right) dL_C - \\ & - \int_{L_A} \left( \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}}_c \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_c) \right) dL_A - \\ & - \int_{L_C} \left( \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}}_a \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\Phi \overset{s}{\mathbf{T}}_b \cdot \overset{s}{\mathbf{v}}_b) \right) dL_C = 0. \end{aligned}$$

Условия баланса (4.31)–(4.32) и (4.34)–(4.35) на адгезионных и когезионных линиях позволяют получить окончательную формулировку макроскопического закона сохранения энергии

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \Big|_{\overset{s}{\mathbf{x}}} - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} + \\ & + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV + \end{aligned}$$

$$+ \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \dot{e}^s d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \dot{e}^s \dot{\mathbf{v}} d\bar{S} = 0. \quad (5.11)$$

В него входят осредненные структурные величины и используется макроскопический набла-оператор. Для построения макроскопической модели и введения понятий макроскопических параметров состояния необходимо определить макроскопическую формулировку закона изменения энтропии.

#### 5.1.4. Макроскопический закон изменения энтропии

Отметим еще раз, что нас интересуют макроскопические точки среды  $\hat{\mathbf{x}}$ , удаленные от границы изделия на расстояние, большее величины  $a_\Phi$ . Поэтому внешняя граница никак не отразится в рассматриваемых ниже уравнениях. Применим оператор вычисления макроскопических характеристик композитного материала ко второму закону термодинамики, сформулированному для структурного уровня

$$\int_V \Phi \left( \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} + \nabla \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i \right) + \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) \right) dV \geq 0.$$

Используя связи

$$\Phi \nabla \cdot (\rho_i s_i \mathbf{v}_i) = \nabla \cdot (\Phi \rho_i s_i \mathbf{v}_i) - \nabla \Phi \cdot (\rho_i s_i \mathbf{v}_i),$$

$$\Phi \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) = \nabla \cdot \left( \frac{\Phi \mathbf{h}}{\theta} \right) - \nabla \Phi \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right)$$

и теорему Остроградского — Гаусса, приходим к зависимости

$$\begin{aligned} & \int_V \Phi \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \int_{\bar{S}} \Phi \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i s_i \mathbf{v}_i - \bar{\rho}_i \bar{s}_i \bar{\mathbf{v}}_i) d\bar{S} - \\ & - \int_V \nabla \Phi \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i + \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) dV + \int_{\bar{S}} \Phi \mathbf{n} \cdot \left( \frac{\mathbf{h}}{\theta} - \frac{\bar{\mathbf{h}}}{\bar{\theta}} \right) d\bar{S} \geq 0. \end{aligned}$$

С учетом условий на потоки деформируемых (4.13) и жидких (4.15) компонентов смеси, равенства температур (4.39) на поверхности раздела фаз, неотрицательности функции  $\Phi$  и ограничения на скорость изменения поверхностной энтропии (4.40) получаем выражение

$$\begin{aligned} & \int_V \Phi \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \int_{\bar{S}} \Phi \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i s_i - \bar{\rho}_i \bar{s}_i) \dot{\mathbf{v}} d\bar{S} - \\ & - \int_V \nabla \Phi \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i + \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) dV + \\ & + \int_{\bar{S}} \Phi \left( \frac{\partial \dot{s}}{\partial t} \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \dot{s} \hat{\nabla} \cdot \dot{\mathbf{v}} \right) d\bar{S} \geq 0. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Для выявления физического смысла неравенства (5.12) необходимо осуществить переход к производным по времени от объемного

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} &= \int_V \Phi \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \right) \Big|_{\mathbf{x}} dV + \\ &+ \int_{\bar{S}} \Phi \mathbf{n} \cdot \sum_{i=0}^{N+M} (\rho_i s_i - \bar{\rho}_i \bar{s}_i) \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

и поверхностного интегралов

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{s} d\bar{S} \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} &= \int_{\bar{S}} \left( \frac{\partial}{\partial t} \left( \Phi \overset{s}{s} \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} + \Phi \overset{s}{s} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} \right) d\bar{S} + \\ &+ \int_{L_A} \Phi \left( \overset{s}{s}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{s}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) + \overset{s}{s}_c \overset{s}{\mathbf{n}}_c \cdot (\mathbf{v}_{L_A} - \overset{s}{\mathbf{v}}_c) \right) dL_A + \\ &+ \int_{L_C} \Phi \left( \overset{s}{s}_a \overset{s}{\mathbf{n}}_a \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_a) + \overset{s}{s}_b \overset{s}{\mathbf{n}}_b \cdot (\mathbf{v}_{L_C} - \overset{s}{\mathbf{v}}_b) \right) dL_C. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Они фиксируют скорость изменения энтропии в объеме изделия и на внутренних границах (с учетом производства внутренних поверхностей при нагружении). Принимая во внимание равенство (5.9) и энтропийные ограничения на адгезионных (4.33) и когезионных (4.36) линиях, запишем условие (5.14) в форме

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{s} d\bar{S} \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} \geq \int_{\bar{S}} \left( \Phi \frac{\partial \overset{s}{s}}{\partial t} \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} + \overset{s}{s} \overset{s}{\mathbf{v}} \cdot \overset{s}{\nabla} \Phi + \Phi \overset{s}{s} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} \right) d\bar{S},$$

т. е.

$$\begin{aligned} \int_{\bar{S}} \Phi \left( \frac{\partial \overset{s}{s}}{\partial t} \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} + \overset{s}{s} \overset{s}{\nabla} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} \right) d\bar{S} &\leq \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{s} d\bar{S} \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} - \\ &- \int_{\bar{S}} \overset{s}{\nabla} \Phi \cdot \overset{s}{s} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

С помощью выражений (5.13) и (5.15) интересующее нас неравенство (5.12) представляется в виде ограничения

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} &- \int_V \nabla \Phi \cdot \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i + \frac{\mathbf{h}}{\theta} \right) dV + \\ &+ \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{s} d\bar{S} \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} - \int_{\bar{S}} \overset{s}{\nabla} \Phi \cdot \overset{s}{s} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} \geq 0. \end{aligned}$$

Используя возможность замены набла-операторов  $\overset{s}{\nabla}$ ,  $\nabla$  и  $-\hat{\nabla}$  перед функцией  $\Phi$  на внутренних поверхностях, сформулируем зависимость в окончательном виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV \right) \Big|_{\dot{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i dV + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \frac{\mathbf{h}}{\theta} dV +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi^{\dot{s}} d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi^{\dot{s}} \dot{\mathbf{v}} d\bar{S} \geq 0. \quad (5.16)$$

В нее входят осредненные структурные величины, на которые действуют макроскопические операторы. Это не что иное, как макроскопическая формулировка второго закона термодинамики.

### 5.1.5. Определение макроскопических величин

Законы термодинамики должны выполняться на макроскопическом уровне в любой инерциальной системе отсчета. Используемые на макроскопическом уровне понятия должны быть объективными. Добавление равномерного поступательного движения всем точкам изделия не должно приводить к изменению формулировки макроскопических законов термодинамики и определений макроскопических величин. Основываясь на этих посылках, установим их конкретный вид.

Используя формулировку макроскопического закона сохранения энергии (5.11), выпишем следующее математическое выражение. Потребуем для любого, постоянного вектора  $\mathbf{v}$  выполнение равенства

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i^\diamond \cdot \mathbf{v}_i^\diamond) \right) dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}^\diamond} - \hat{\nabla}^\diamond \cdot \int_{\bar{S}} \Phi^{\dot{s}} \mathbf{T} \cdot \dot{\mathbf{v}}^\diamond d\bar{S} + \\ & + \hat{\nabla}^\diamond \cdot \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i^\diamond + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i^\diamond \cdot \mathbf{v}_i^\diamond) \mathbf{v}_i^\diamond - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i^\diamond + \mathbf{h} \right) dV + \\ & + \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi^{\dot{s}} d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}^\diamond} + \hat{\nabla}^\diamond \cdot \int_{\bar{S}} \Phi^{\dot{s}} \dot{\mathbf{v}}^\diamond d\bar{S} = 0, \end{aligned} \quad (5.17)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i^\diamond &= \mathbf{v}_i + \mathbf{v}, & \dot{\mathbf{v}}^\diamond &= \dot{\mathbf{v}} + \mathbf{v}, & \hat{\mathbf{x}}^\diamond &= \hat{\mathbf{x}} + \mathbf{v}t, \\ \hat{\nabla}^\diamond \dots &= \sum_{i=1}^3 \mathbf{i}_i \frac{\partial}{\partial \hat{x}_i^\diamond} \dots, & \hat{\mathbf{x}}^\diamond &= \sum_{i=1}^3 \hat{x}_i^\diamond \mathbf{i}_i. \end{aligned}$$

Как и раньше, в выписанной формуле параметры  $\rho_i$ ,  $e_i$ ,  $\dot{e}^s$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\dot{\mathbf{v}}^s$ ,  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{T}_i$ ,  $\mathbf{h}$  являются функциями аргументов  $t$  и  $\mathbf{x}$ . Используются обозначения  $\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ ,  $dV = dx^1 dx^2 dx^3$ .

Нетрудно определить физический смысл входящих в зависимость (5.17) слагаемых. Поскольку интегрирование в объемных интегралах осуществляется по всему объему евклидова пространства, выполняется связь

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

С помощью ядра интегрального оператора  $\Phi(\hat{\mathbf{x}}^\diamond - \mathbf{x})$  происходит вычисление макроскопического параметра, который является образом структурного поля  $a = a(t, \mathbf{x} + t\mathbf{v})$ .

Это поле получается при добавлении поступательного движения с постоянной скоростью  $\mathbf{v}$  структурному полю  $a = a(t, \mathbf{x})$ . Преобразование поверхностных интегралов дает аналогичный результат

$$\int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) d\bar{S} = \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}}^\circ - t\mathbf{v} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) d\bar{S} = \int_{\bar{S}_\circ} \Phi(\hat{\mathbf{x}}^\circ - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x} + t\mathbf{v}) d\bar{S}_\circ.$$

Множество внутренних поверхностей  $\bar{S}_\circ$  получается с помощью множества  $\bar{S}$  путем добавления его точкам равномерного поступательного движения со скоростью  $\mathbf{v}$ . В начальный момент времени множества  $\bar{S}_\circ$  и  $\bar{S}$  совпадают.

По своему физическому смыслу зависимость (5.17) представляет собой обобщение закона (5.11) на случай наложения на точки системы дополнительного равномерного поступательного движения. Мы имеем дело со следующим утверждением. Изменение во времени внутренней, кинетической и поверхностной энергий в системе определяется соответствующими переходами их друг в друга и переносами их по пространству потоками энергий, изменениями за счет подвода или отвода тепла, работой внешних сил. Требуется выполнение этого закона при любом выборе скорости  $\mathbf{v}$ . Рассмотрим следствия, получаемые из этой посылки.

Поступательное движение учитывается при взятии производной от объемного интеграла функции  $a(t, \mathbf{x})$  следующим образом

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}^\circ} &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}}^\circ - t\mathbf{v} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}^\circ} = \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} - \mathbf{v} \cdot \hat{\nabla} \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) dV. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Аналогичное равенство справедливо и для производной от поверхностного интеграла

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}^\circ} &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}) d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} - \\ &- \mathbf{v} \cdot \hat{\nabla} \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) a(t, \mathbf{x}) d\bar{S}, \end{aligned} \quad (5.19)$$

Для набла-оператора выполняется зависимость

$$\hat{\nabla}^\circ \dots = \hat{\nabla} \dots$$

Это означает, что закон (5.17) имеет вид

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \left( (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \right) dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \\ &+ \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \left( (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) \right) \mathbf{v}_i \right) dV + \\ &+ \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot (\overset{s}{\mathbf{v}} + \mathbf{v}) d\bar{S} + \end{aligned}$$

$$+ \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}) + \mathbf{h} \right) dV = 0. \quad (5.20)$$

Сгруппируем слагаемые при одинаковых степенях вектора  $\mathbf{v}$ .

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i dV \right] (\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) + \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i dV - \right. \\ & \quad \left. - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} d\bar{S} - \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i dV \right] \cdot \mathbf{v} + \\ & + \left[ \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \right. \\ & \quad + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right) dV + \\ & \quad + \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{e} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} \cdot \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} + \\ & \quad \left. + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV \right] = 0. \quad (5.21) \end{aligned}$$

Выполнение равенства возможно при любом значении вектора  $\mathbf{v}$  только при условии равенства нулю выражения в первой

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i dV = 0. \quad (5.22)$$

второй

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i dV - \\ & \quad - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} d\bar{S} - \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i dV = 0. \quad (5.23) \end{aligned}$$

и третьей квадратных скобках в уравнении (5.21)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \right) dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} +$$

$$\begin{aligned}
& + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{e}_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right) dV + \\
& + \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \dot{\mathbf{e}} \, d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \dot{\mathbf{e}} \dot{\mathbf{v}} \, d\bar{S} - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \dot{\mathbf{T}} \cdot \dot{\mathbf{v}} \, d\bar{S} + \\
& + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \left( - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV = 0. \tag{5.24}
\end{aligned}$$

Рассмотрим полученные зависимости. Первое из них (5.22), в соответствии с физическим смыслом слагаемых, разумно использовать для введения понятий макроскопической массовой плотности и макроскопической скорости движения компонентов.

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Макроскопической массовой плотностью жидкого компонента материала  $\hat{\rho}_n$  ( $n=1, \dots, N$ ) в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем величину, определяемую выражением

$$\hat{\rho}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \rho_n(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV, \quad n = 1, \dots, N. \tag{5.25}$$

Под макроскопической массовой плотностью деформируемого компонента смеси будем понимать величину, задаваемую с помощью равенства

$$\hat{\rho}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \left( \rho_0(t, \mathbf{x}) + \sum_{i=N+1}^{N+M} \rho_i(t, \mathbf{x}) \right) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV. \tag{5.26}$$

Макроскопическая плотность жидкого компонента материала  $\hat{\rho}_n$  ( $n=1, \dots, N$ ) представляет собой плотность на структурном уровне описания, осредненную по объему шаровой окрестности точки евклидова пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  с радиусом  $a_\Phi$ . При осреднении используется весовой коэффициент (ядро оператора  $\Phi$ ), учитывающий удаленность от рассматриваемой точки  $\hat{\mathbf{x}}$ . При введении понятия макроскопической массовой плотности деформируемого компонента смеси  $\hat{\rho}_0$  осуществляется суммирование на структурном уровне по всем твердым компонентам композитного материала. В качестве твердых компонентов выступают эластомерное связующее и все  $M$  видов частиц наполнителя.

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Макроскопической скоростью движения жидкого компонента материала  $\hat{\mathbf{v}}_n$  ( $n=1, \dots, N$ ) в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем вектор, определяемый выражением

$$\hat{\rho}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) \hat{\mathbf{v}}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \rho_n(t, \mathbf{x}) \mathbf{v}_n(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV, \quad n = 1, \dots, N. \tag{5.27}$$

Введем понятие макроскопической скорости движения деформируемого компонента смеси с помощью равенства

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) \hat{\mathbf{v}}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) &= \int_V \left( \rho_0(t, \mathbf{x}) \mathbf{v}_0(t, \mathbf{x}) + \right. \\
& \left. + \sum_{i=N+1}^{N+M} \rho_i(t, \mathbf{x}) \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}) \right) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV. \tag{5.28}
\end{aligned}$$



Таким образом, макроскопические скорости вычисляются с помощью структурных импульсов соответствующих компонентов материала, осредненных по объему шаровой окрестности точки евклидова пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  с радиусом  $a_\Phi$ . При этом для макроскопического деформируемого компонента смеси осуществляется суммирование соответствующих осредненных импульсов деформируемых компонентов материала. Физический смысл определений сводится к следующему. Макроскопические скорости представляют собой скорости движения центров масс соответствующих компонентов материала в окрестности рассматриваемой точки евклидова пространства.

В соответствии с принятыми определениями макроскопический закон сохранения массы (5.22) имеет вид

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

Для представления об особенностях состояния смеси на макроскопическом уровне необходимо использовать понятия макроскопического радиус-вектора ее деформируемого компонента. В соответствии с определением (5.28) его следует вычислять по формуле

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

где  $\hat{\mathbf{x}}_*$  — макроскопический радиус-вектор точек деформируемого континуума, который представляет собой композитный материал, в отсчетный момент времени  $t_*$ . В отличие от вводимых ранее величин макроскопический радиус-вектор вычисляется не путем осреднения соответствующего вектора на структурном уровне по какой-либо области пространства, а отслеживанием во времени изменений положения точек соответствующего макроскопического континуума с помощью соответствующего поля макроскопических скоростей. Из сказанного следует вывод.

- *Макроскопический деформационный градиент должен определяться естественным образом с помощью векторов  $\hat{\mathbf{x}}$  и  $\hat{\mathbf{x}}_*$ .*

$$\hat{\mathbf{F}} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}(t, \hat{\mathbf{x}}_*)}{\partial \hat{\mathbf{x}}_*}.$$

Второе из полученных зависимостей (5.23) необходимо для формулировки понятий макроскопических тензоров истинных напряжений  $\hat{\mathbf{T}}_i$  (тензоров Коши) компонентов смеси. Потребуем, чтобы они удовлетворяли равенству

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{\mathbf{v}}_i \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \hat{\rho}_i \hat{\mathbf{v}}_i \hat{\mathbf{v}}_i \right) - \hat{\nabla} \cdot \left( \sum_{i=0}^N \hat{\mathbf{T}}_i \right) = \\ & = \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i dV - \\ & - \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{\mathbf{T}} d\bar{S} - \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i dV, \end{aligned}$$

т. е. чтобы макроскопический закон движения смеси имел вид

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

Вытекающая из выражений (5.25)–(5.28) зависимость

$$\int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) dV = \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i \mathbf{v}_i (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) dV$$

и связь

$$\mathbf{v}_i \mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i \hat{\mathbf{v}}_i + \mathbf{v}_i (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i)$$

позволяет определить интересующие нас понятия следующим образом.

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Макроскопическими тензорами напряжений  $\hat{\mathbf{T}}_n$  в материале в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем тензоры, удовлетворяющие условию

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N \hat{\mathbf{T}}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) &= - \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i(t, \mathbf{x}) \Delta \mathbf{v}_i \Delta \mathbf{v}_i dV + \\ &+ \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \overset{\circ}{\mathbf{T}}(t, \mathbf{x}) d\bar{S} + \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i(t, \mathbf{x}) dV, \end{aligned} \quad (5.29)$$

где

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

Для конкретизации вида каждого из них нужны дополнительные модельные представления.

Равенство (5.29) говорит о том, что сумма макроскопических тензоров напряжений, составляющих смесь континуумов, равна сумме осредненных структурных напряжений компонентов смеси, осредненного дополнительного импульсного вклада и осредненных поверхностных тензоров напряжений.

Третья полученная зависимость (5.24) необходима для введения макроскопических плотностей внутренней энергии компонентов смеси  $\hat{e}_i$  и макроскопического потока тепла  $\hat{\mathbf{h}}$ . Группируя выражения, на которые действует оператор дифференцирования по времени и макроскопический набла-оператор, учитывая тождество

$$\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i = (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) \cdot (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) + 2 \mathbf{v}_i \cdot \hat{\mathbf{v}}_i - \hat{\mathbf{v}}_i \cdot \hat{\mathbf{v}}_i$$

и определения (5.25)–(5.28), приходим к выводу о разумности введения следующих понятий.

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Макроскопическими массовыми плотностями внутренней энергии компонентов материала  $\hat{e}_n$  в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем величины, удовлетворяющие условию

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n \hat{e}_n &= \int_{\bar{S}} \Phi \overset{\circ}{e} d\bar{S} + \\ &+ \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) \cdot (\mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{v}}_i) \right) dV, \end{aligned} \quad (5.30)$$

где величины  $\hat{\rho}_n$ ,  $\hat{e}_n$ ,  $\hat{\mathbf{v}}_n$  являются функциями аргументов  $t$  и  $\hat{\mathbf{x}}$ ; параметры  $\rho_i$ ,  $e_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\hat{e}$  представляют собой функции аргументов  $t$  и  $\mathbf{x}$ ,  $\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ . Для однозначного определения каждой из макроскопических плотностей внутренней энергии компонентов смеси  $\hat{e}_n$  нужны дополнительные модельные представления.

Сумма макроскопических объемных плотностей внутренних энергий компонентов среды представляет собой сумму соответствующих осредненных структурных величин, осредненного дополнительного вклада от кинетических энергий движения компонентов и осредненную поверхностную энергию материала. Однозначно определить каждую из макроскопических внутренних энергий  $\hat{e}_n$  в общем случае невозможно. Нужны конкретные модельные представления. В пористом материале движение жидких компонентов может осуществляться по каналам в соответствии с законом Дарси. В композите без пор массообмен жидких компонентов осуществляется по диффузионному механизму. Все это должно отразиться на конкретном виде выражений  $\hat{e}_n$ .

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ.** Макроскопическим потоком тепла  $\hat{\mathbf{h}}$  в материале в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем вектор, определяемый с помощью равенства

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n \hat{e}_n \hat{\mathbf{v}}_n + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n (\hat{\mathbf{v}}_n \cdot \hat{\mathbf{v}}_n) \hat{\mathbf{v}}_n - \sum_{n=0}^N \hat{\mathbf{T}}_n \cdot \hat{\mathbf{v}}_n + \hat{\mathbf{h}} = \\ & = \int_V \Phi \left( \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{v}_i \right) dV + \int_{\bar{S}} \Phi \hat{e} \hat{\mathbf{v}} d\bar{S} - \\ & - \int_{\bar{S}} \Phi \hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{v}} d\bar{S} + \int_V \Phi \left( - \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{v}_i + \mathbf{h} \right) dV, \end{aligned} \quad (5.31)$$

где величины  $\hat{\rho}_n$ ,  $\hat{e}_n$ ,  $\hat{\mathbf{v}}_n$ ,  $\hat{\mathbf{T}}_n$ ,  $\hat{\mathbf{h}}$  являются функциями аргументов  $t$  и  $\hat{\mathbf{x}}$ ; параметры  $\rho_i$ ,  $e_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\mathbf{T}_i$ ,  $\mathbf{h}$ ,  $\hat{e}$ ,  $\hat{\mathbf{v}}$ ,  $\hat{\mathbf{T}}$  представляют собой функции аргументов  $t$  и  $\mathbf{x}$ ;  $\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ .

Сумма потоков макроскопических внутренней и кинетической энергий, работы, совершаемой внешними макроскопическими силами над компонентами системы, и макроскопический поток тепла равен сумме соответствующих осредненных потоков. Равенство (5.31) позволяет определить макроскопический поток  $\hat{\mathbf{h}}$  с помощью уже введенных понятий макроскопических величин и осредненных структурных выражений. По своему физическому смыслу это макроскопический обмен энергией с окружающим материалом, не связанный с переносом макроскопической внутренней и кинетической энергии двигающимися массами и не связанный с совершением работы макроскопическими силами.

Добавим поступательное движение точкам области и рассмотрим, как изменится неравенство (5.16). С учетом особенностей преобразования производных по времени от объемного и поверхностного интегралов (5.18), (5.19) убеждаемся в инвариантности вида его записи

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}^\diamond} + \hat{\mathbf{v}}^\diamond \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i^\diamond dV + \hat{\mathbf{v}}^\diamond \cdot \int_V \Phi \frac{\mathbf{h}}{\theta} dV + \\ & + \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \hat{e} d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}^\diamond} + \hat{\mathbf{v}}^\diamond \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \hat{e} \hat{\mathbf{v}}^\diamond d\bar{S} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i dV \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i dV + \hat{\nabla} \cdot \int_V \Phi \frac{\mathbf{h}}{\theta} dV + \\
&\quad + \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{s} d\bar{S} \right) \Big|_{\hat{\mathbf{x}}} + \hat{\nabla} \cdot \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{s} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S} \geq 0.
\end{aligned}$$

Группируя выражения, на которые действует оператор дифференцирования по времени и макроскопический набла-оператор, приходим к выводу о разумности введения следующих понятий.

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Макроскопическими массовыми плотностями энтропии компонентов материала  $\hat{s}_n$  в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем величины, удовлетворяющие условию

$$\begin{aligned}
\sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) \hat{s}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) &= \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \overset{s}{s}(t, \mathbf{x}) d\bar{S} + \\
&\quad + \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i(t, \mathbf{x}) s_i(t, \mathbf{x}) dV.
\end{aligned} \tag{5.32}$$

Для однозначного определения каждой из макроскопических плотностей энтропии компонентов смеси  $\hat{s}_n$  нужны дополнительные модельные представления.

По своему физическому смыслу это равенство означает соответствие суммы макроскопических объемных плотностей энтропии компонентов среды сумме осредненных объемных и поверхностных структурных плотностей энтропии. При этом определение каждой из макроскопических плотностей энтропии  $\hat{s}_n$  в общем случае невозможно. Нужна дополнительная конкретная информация о структуре и процессах на структурном уровне композита.

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Макроскопическим потоком энтропии материала  $\hat{\mathbf{s}}$  в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем величину, определяемую выражением

$$\begin{aligned}
\sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n \hat{s}_n \hat{\mathbf{v}}_n + \hat{\mathbf{s}} &= \int_V \Phi \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i s_i \mathbf{v}_i dV + \\
&\quad + \int_V \Phi \frac{\mathbf{h}}{\theta} dV + \int_{\bar{S}} \Phi \overset{s}{s} \overset{s}{\mathbf{v}} d\bar{S},
\end{aligned} \tag{5.33}$$

где величины  $\hat{\rho}_n$ ,  $\hat{s}_n$ ,  $\hat{\mathbf{v}}_n$ ,  $\hat{\mathbf{s}}$  являются функциями аргументов  $t$  и  $\hat{\mathbf{x}}$ ; параметры  $\rho_i$ ,  $s_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\overset{s}{s}$ ,  $\overset{s}{\mathbf{v}}$ ,  $\mathbf{h}$  представляют собой функции аргументов  $t$  и  $\mathbf{x}$ ;  $\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ .

Макроскопический обмен энтропии между частями материала осуществляется за счет переноса ее двигающимися массами и за счет макроскопического потока энтропии  $\hat{\mathbf{s}}$ , который определяется с помощью равенства (5.33).

Последним понятием, которое необходимо ввести, является макроскопическая температура  $\hat{\theta}$ . Одним из способов ее определения является путь простого осреднения по шаровой окрестности точки евклидова пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  в момент  $t$ . Возможны и другие варианты введения этого понятия. Мы будем использовать следующее.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ.** *Макроскопической температурой материала  $\hat{\theta}$  в момент времени  $t$  в точке пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  назовем величину, определяемую выражением*

$$\hat{\theta}(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \theta(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV. \quad (5.34)$$

### Макроскопические законы термодинамики

Сформулированные выше определения (5.25)–(5.34) позволяют переписать условия (5.11) и (5.16) в терминах макроскопических характеристик. Получаем сформулированные для макроскопического уровня сплошной среды первый

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

и второй законы термодинамики

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

Дальнейшее их использование для построения модели поведения материала на макроскопическом уровне осуществляется обычными методами. Полученные в данной главе результаты представлены в табл. 5.1–5.3.

### 5.1.6. Связь между структурным и макроскопическим уровнями в случае квазистатического приближения в деформируемом материале без растворителя

Чаще всего при решении практических задач интересуются упругим поведением изделий из композитного материала, не содержащих жидких компонентов. При этом допустимо бывает квазистатическое приближение, когда в окрестности

$$\sqrt{(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \cdot (\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})} \leq a_\phi.$$

любой произвольно выбранной точки пространства  $\hat{\mathbf{x}}$  в любой момент времени  $t$  движение всех компонентов материала можно приближенно рассматривать как движение абсолютно твердого тела

$$\mathbf{v}_i \approx \hat{\mathbf{v}} \approx \hat{\mathbf{v}}_0 \approx \text{const}.$$

В рассматриваемом случае оно позволяет однозначно определять макроскопические параметры путем прямого осреднения соответствующих величин на структурном уровне описания процессов в изделии.

Таблица 5.1

## Равенства, определяющие макроскопические свойства

1. Макроскопическая массовая плотность жидкой

$$\hat{\rho}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \rho_n(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV, \quad n = 1, \dots, N$$

и деформируемого компонента материала

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

2. Макроскопическая скорость движения жидкой

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

и деформируемого компонента материала

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) \hat{\mathbf{v}}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) = & \int_V \left( \rho_0(t, \mathbf{x}) \mathbf{v}_0(t, \mathbf{x}) + \right. \\ & \left. + \sum_{i=N+1}^{N+M} \rho_i(t, \mathbf{x}) \mathbf{v}_i(t, \mathbf{x}) \right) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV. \end{aligned}$$

3. Макроскопический радиус-вектор точек деформируемого компонента смеси

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

4. Макроскопический деформационный градиент

$$\hat{\mathbf{F}} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}(t, \hat{\mathbf{x}}_*)}{\partial \hat{\mathbf{x}}_*}.$$

5. Макроскопические тензоры напряжений  $\hat{\mathbf{T}}_n$ 

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N \hat{\mathbf{T}}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) = & - \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i(t, \mathbf{x}) \Delta \mathbf{v}_i \Delta \mathbf{v}_i dV + \\ & + \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \overset{s}{\mathbf{T}}(t, \mathbf{x}) d\bar{S} + \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \sum_{i=0}^{N+M} \mathbf{T}_i(t, \mathbf{x}) dV, \end{aligned}$$

где

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

Таблица 5.2

## Равенства, определяющие макроскопические свойства

6. Макроскопические массовые плотности внутренней энергии компонентов материала  $\hat{e}_n$

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

где величины  $\rho_i$ ,  $e_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\overset{s}{e}$  являются функциями аргументов  $t$  и  $\mathbf{x}$ ,  $\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ .

7. Макроскопическая температура материала

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

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

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

где величины  $\rho_i$ ,  $e_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\mathbf{T}_i$ ,  $\mathbf{h}$ ,  $\overset{s}{e}$ ,  $\overset{s}{\mathbf{v}}$ ,  $\overset{s}{\mathbf{T}}$  являются функциями аргументов  $t$  и  $\mathbf{x}$ ;  $\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ .

9. Макроскопические массовые плотности энтропии  $\hat{s}_n$

$$\sum_{n=0}^N \hat{\rho}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) \hat{s}_n(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_{\bar{S}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \overset{s}{s}(t, \mathbf{x}) d\bar{S} + \\ + \int_V \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \sum_{i=0}^{N+M} \rho_i(t, \mathbf{x}) s_i(t, \mathbf{x}) dV.$$

10. Макроскопический поток энтропии  $\hat{\mathbf{s}}$

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

где величины  $\rho_i$ ,  $s_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $\overset{s}{s}$ ,  $\overset{s}{\mathbf{v}}$ ,  $\mathbf{h}$  являются функциями аргументов  $t$  и  $\mathbf{x}$ ;  $\Phi = \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ .

## Макроскопические уравнения

1. Закон сохранения массы

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

2. Уравнение движения

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

3. Закон сохранения энергии

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

4. Второй закон термодинамики

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

Учтем, что число  $N$  (количество жидких компонентов) равно нулю. Композит состоит из связующего и  $M$  твердых наполнителей. Поэтому справедливы следующие формулы определения макроскопической плотности

$$\hat{\rho}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \sum_{i=0}^M \rho_i(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV,$$

массовой плотности энергии

$$\hat{\rho}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) \hat{e}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \sum_{i=0}^M \rho_i(t, \mathbf{x}) e_i(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV + \int_{\bar{S}} \hat{e}^s(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) d\bar{S},$$

массовой плотности энтропии

$$\hat{\rho}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) \hat{s}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \sum_{i=0}^M \rho_i(t, \mathbf{x}) s_i(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV + \int_{\bar{S}} \hat{s}^s(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) d\bar{S},$$

напряжений

$$\hat{\mathbf{T}}_0(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \sum_{i=0}^M \mathbf{T}_i(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV + \int_{\bar{S}} \hat{\mathbf{T}}^s(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) d\bar{S},$$



температуры

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

и потока энтропии

$$\hat{\mathbf{s}}(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_V \frac{\mathbf{h}(t, \mathbf{x})}{\theta(t, \mathbf{x})} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV.$$

Они имеют привычный вид, удобны для решения конкретных задач. Однако, их нельзя использовать в общем случае в качестве исходных посылок для построения макроуровневой модели поведения материала. В нашем изложении получены они только в качестве следствий для материала без жидких компонентов и только в случае квазистатического приближения.

### 5.1.7. Гипотеза сокращенного описания свойств композита с помощью макроскопических параметров состояния

Введение макроскопических параметров состояния имеет смысл только в том случае, когда с их помощью удастся построить замкнутую систему определяющих уравнений. Это означает, что макроскопический набор параметров состояния должен быть полным, состоять из зависимых и независимых величин. Зависимые величины должны быть функциями независимых (макроскопические напряжения определяться макроскопическими деформациями, макроскопической температурой и т. д.). Макроскопические уравнения движения, теплопроводности, массообмена, эволюции макроскопических переменных должны доопределять систему, делать ее разрешимой.

Основная цель введения макроскопических параметров состоит в огрублении описания, отказа от учета ненужных подробностей на структурном уровне материала. В результате должна появляться более простая картина эффективной работы изделия, способная отвечать на ряд важных практических вопросов (анализировать изменение эффективной геометрии, эффективных нагрузок и т. д.). Естественно, что не в любом случае это возможно. **Необходимо такое распределение на структурном уровне параметров состояния материала и такой выбор области осреднения (т. е. величины  $a_\Phi$ ), которые позволят установить функциональные связи между макроскопическими параметрами среды, сформулировать их в виде соответствующих макроскопических свойств материала.**

Слишком малый выбор области осреднения (недостаточное значение параметра  $a_\Phi$ ) приведет к большим пульсациям на макроскопическом уровне величин и не позволит выявить между ними функциональную связь (макроскопические свойства материала). С другой стороны, слишком большая область осреднения (большое значение  $a_\Phi$ ) приведет к чересчур сильному сглаживанию параметров состояния, в результате которого исчезнут особенности эффективного поведения изделия на уровне больших макроскопических областей. Задача потеряет смысл. В конкретных приложениях может встретиться ситуация, когда ни при каких значениях величины  $a_\Phi$  описание поведения изделия в терминах макроскопических величин будет невозможно.

*ГИПОТЕЗА СОКРАЩЕННОГО ОПИСАНИЯ. Полагаем, что в композите на рассматриваемом интервале времени и интересующем нас классе внешних воздействий*

*со стороны окружающей среды можно указать такое значение характерного размера  $a_f$  в операторе вычисления макроскопических характеристик, которое позволяет осуществить переход к макроскопическим параметрам состояния, отвечающим требованию замкнутости макроскопического описания. Это означает, что для полученных макроскопических параметров состояния могут быть установлены с удовлетворяющей нас точностью функциональные связи, которые позволяют получить замкнутую на макроскопическом уровне систему уравнений и макроскопических граничных условий для них. Найденные функциональные связи называются макроскопическими уравнениями состояния среды.*

В результате перехода к макроскопическому описанию процессов в изделии исчезают из рассмотрения многочисленные пространственные пульсации структурных величин около включений. Вместо связующего и  $M$  твердых наполнителей рассматривается один деформируемый континуум. При этом требуется убедиться в том, что макроскопические параметры состояния находятся в функциональной связи друг с другом, и найти их.

## **5.2. ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПЕРАТОРА ОСРЕДНЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА МАКРОСКОПИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЫ**

При решении конкретных практических задач могут встречаться следующие ситуации. Наиболее ответственные части конструкции могут быть укреплены определенным образом уложенными волокнами или усилены введением в эти части мелкодисперсного наполнителя. Приходится иметь дело с изделиями, часть которого является структурно-неоднородной средой, другая часть представляет собой однородный материал. Похожая ситуация возникает, когда в части конструкции появляются области с высокой поврежденностью. Они имеют другие механические свойства. В такой ситуации естественным кажется исследование рассматриваемой системы на макроскопическом уровне путем замены структурно-неоднородной части изделия однородным материалом с эффективными свойствами соответствующей структурно-неоднородной среды.

Пояснить это можно на следующем примере. Ограничимся для простоты анализом плоской задачи. При решении трехмерных задач будут получаться аналогичные результаты, только осуществление расчетов будет сложнее. Пусть нас интересуют поля напряжений в бесконечной матрице на некотором удалении от ансамбля включений, показанном на рис. 5.1. Возникает желание заменить область, занимаемую ансамблем включений в бесконечной матрице эффективным круглым включением, радиус которого показан пунктирной линией. Рассмотрим далее, что может из этого получиться.

Рис. 5.1. Геометрия плоской системы, состоящей из девятидесяти одного круглого включения одинакового радиуса с центрами в узлах правильной гексагональной решетки. Объемная доля наполнителя в ансамбле включений равна 0,5. Пунктирной линией показана предполагаемая макроскопическая область пространства, занимаемая ансамблем включений

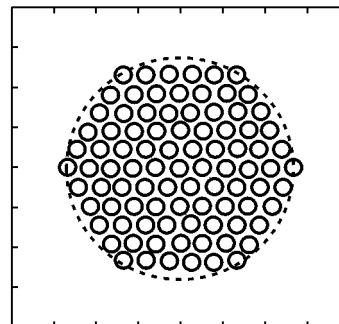
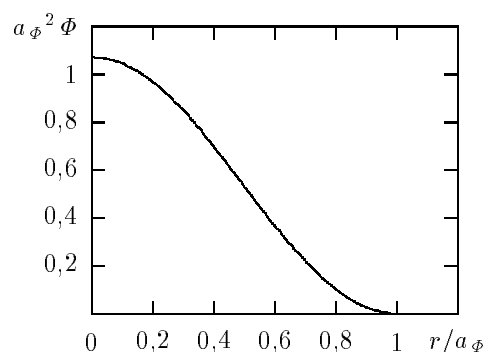


Рис. 5.2. Зависимость ядра интегрального оператора, используемого при вычислении макроскопических параметров состояния в ансамбле включений, от его аргумента



### 5.2.1. Вычисление макроскопической плотности массы ансамбля включений

Выберем в качестве ядра оператора осреднения  $\Phi$  следующую функцию

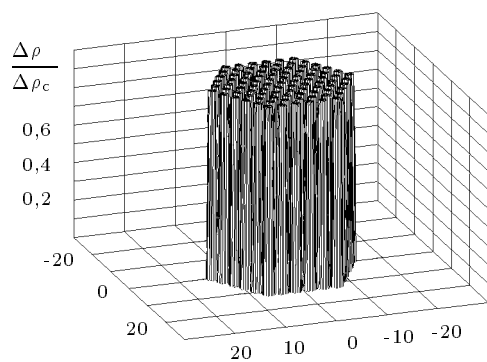
$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{\gamma}{2a_\phi^2} \left( 1 + \cos \left( \frac{\pi r}{a_\phi} \right) \right), & r < a_\phi; \\ 0, & r \geq a_\phi, \end{cases}$$

где

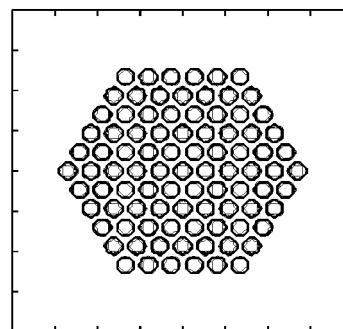
$$r = \sqrt{(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) \cdot (\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})}.$$

Значение параметра  $\gamma$  определяется из условия нормировки (5.1). Функция  $\Phi(r)$  имеет максимальное значение при нулевом значении аргумента. Далее происходит плавный переход до нуля (рис. 5.2). Поэтому точки евклидова пространства, находящиеся около границы действия интегрального оператора (для которых  $r \approx a_\phi$ ), практически не принимают участие в формировании значения макроскопической величины. Чем ближе точка евклидова пространства к рассматриваемой макроскопической точке с радиус-вектором  $\hat{\mathbf{x}}$ , тем весомее ее вклад в формирование значения макроскопического параметра.

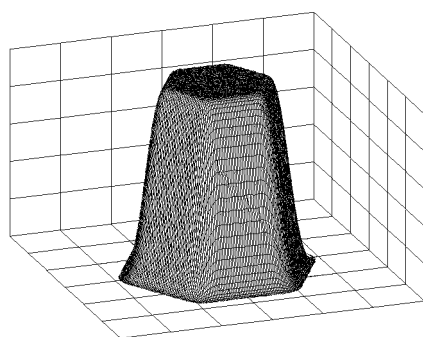
Вычислим макроскопическую плотность массы, макроскопические средние напряжения и интенсивность напряжений в системе, образованной 91 круглым включением одинакового радиуса в бесконечной матрице (рис. 5.1). Их центры расположены в



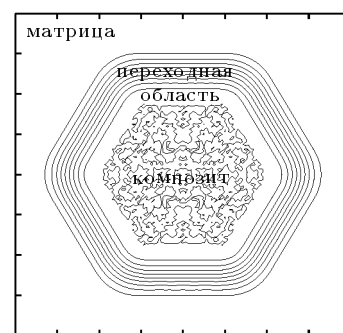
а



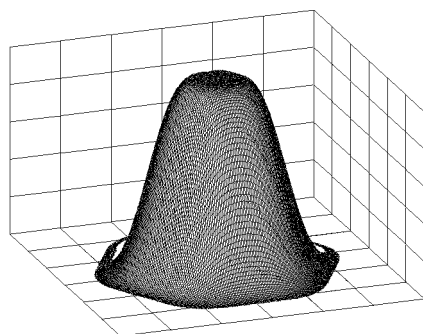
б



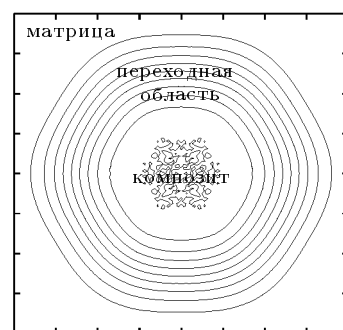
в



г



д



е

Рис. 5.3. Отличие плотности материала на макроскопическом уровне от плотности матрицы в двумерной системе, содержащей девяносто одно круглое включение. Расчет выполнен для значений параметра  $a_{\phi}$  равных 0,1 (а, б), 5 (в, г) и 10 (д, е). На рисунках показан общий вид функции (а, в, д), и линии постоянного уровня (б, г, е), проведенные на интервале от 0,1 до 1,0 (б) и от 0,05 до 0,5 (г, е) с шагом 0,1 (б) и 0,05 (г, е)

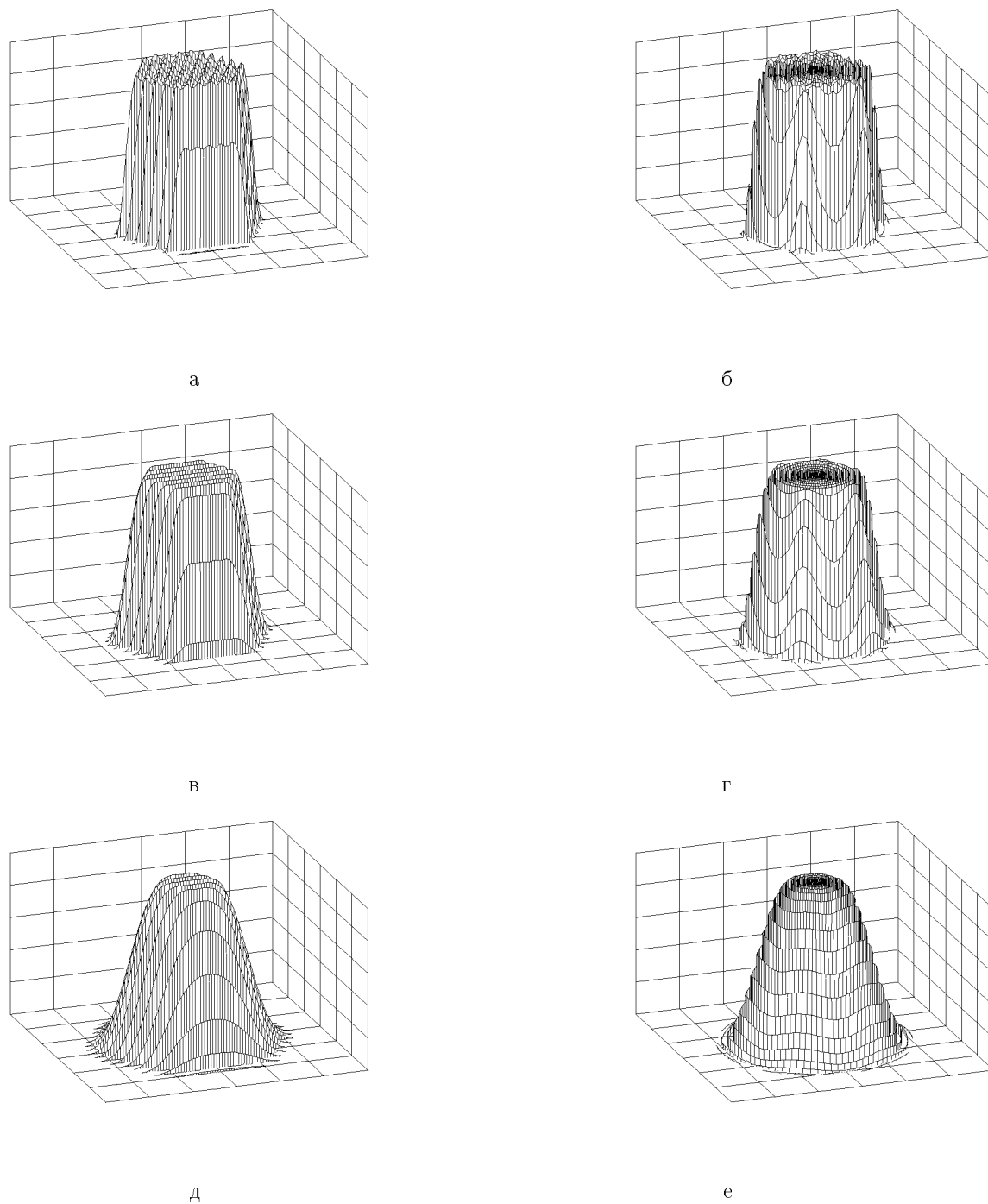


Рис. 5.4. Отличие плотности материала на макроскопическом уровне от плотности матрицы в двумерной системе, содержащей девяносто одно круглое включение. Расчет выполнен для значений параметра  $a_\phi$  равных 3 (а, б), 5 (в, в), 10 (д, е). Показаны сечения функции плоскостями  $x_2 = \text{const}$  (а, в, д) и цилиндрами  $x_1^2 + x_2^2 = \text{const}$  (б, в, г, е)

узлах правильной гексагональной решетки. Объемная доля наполнителя в ансамбле равна 0,5. Радиусы включений  $r_{\text{pat}}$  равны единице. Пунктирной линией показана предполагаемая макроскопическая область пространства, которую, по-видимому, можно заменить областью с эффективными свойствами композиционного материала. На первый взгляд такая замена кажется разумной. Однако, используемая теория приводит к другому выводу. Резкой границы между композитной областью и чистой матрицей быть не должно.

Представление результатов распределения макроскопической плотности  $\hat{\rho}$  в евклидовом пространстве удобнее всего осуществлять с помощью функции  $z = z(x_1, x_2)$ , дающей представление об отличии искомой макроскопической плотности от плотности матрицы  $\rho_{\text{bin}}$

$$z = \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_c},$$

где

$$\Delta\rho = \hat{\rho} - \rho_{\text{bin}}, \quad \Delta\rho_c = \rho_{\text{inc}} - \rho_{\text{bin}}.$$

Здесь для обезразмеривания результата вычисления будет использоваться разность  $\Delta\rho_c$  плотностей наполнителя  $\rho_{\text{inc}}$  и матрицы  $\rho_{\text{bin}}$ . Поскольку рассматривается ансамбль включений, объемная доля наполнителя в котором равна 0,5, то и значение функции  $z$  тоже должно равняться в ансамбле 0,5. Это число является контрольным для проверки получаемого решения.

Использование оператора осреднения требует знания параметра  $a_\phi$ . Определим, при каких значениях  $a_\phi$  макроскопическая плотность материала в рассматриваемом ансамбле определяется с удовлетворительной точностью. На рис. 5.3 показана функция  $z = (x_1, x_2)$  и соответствующие ей линии постоянного уровня. Вычисления осуществлены с помощью интегрального оператора, в котором значение параметра  $a_\phi$  выбрано равным 0,1 (а, б), 5 (в, г), 10 (д, е). Говорят они о следующем.

1. В первом случае область действия интегрального оператора существенно меньше радиуса включения. Поэтому, на поверхности функции и линиях постоянного уровня хорошо различимо каждое включение.
  2. При значении параметра  $a_\phi$ , равного пяти (рис. 5.3, в), на поверхности  $z$  видна область с эффективной плотностью массы ансамбля. Значение функции в ней практически совпадает со значением 0,5. Картину уточняют линии постоянного уровня (рис. 5.3, г). Между областью с эффективной макроскопической плотностью ансамбля частиц и матрицей находится переходная область, обеспечивающая плавный переход свойств.
  3. Графики функции, полученной при значении параметра  $a_\phi$ , равного десяти, напоминают результаты счета при  $a_\phi=5$ . Отличие состоит в том, что область с эффективными свойствами ансамбля стала меньше, в то время как область с переходными свойствами существенно выросла. По своей геометрии линии постоянного уровня стали больше напоминать круги, а не правильные шестиугольники.
- *Использование интегрального оператора осреднения для получения макроскопических свойств ансамбля включений приводит к выводу о существовании переходной области, обеспечивающей плавный переход характеристик матрицы к эффективным характеристикам ансамбля.*

Сечения функции  $z = (x_1, x_2)$  плоскостями  $x_2 = \text{const}$  и  $x_1^2 + x_2^2 = \text{const}$  показаны на рис. 5.4. Преобразование структурной плотности в макроскопическую оператором с параметром  $a_\phi=3$  дает колеблющееся значение макроскопической плотности

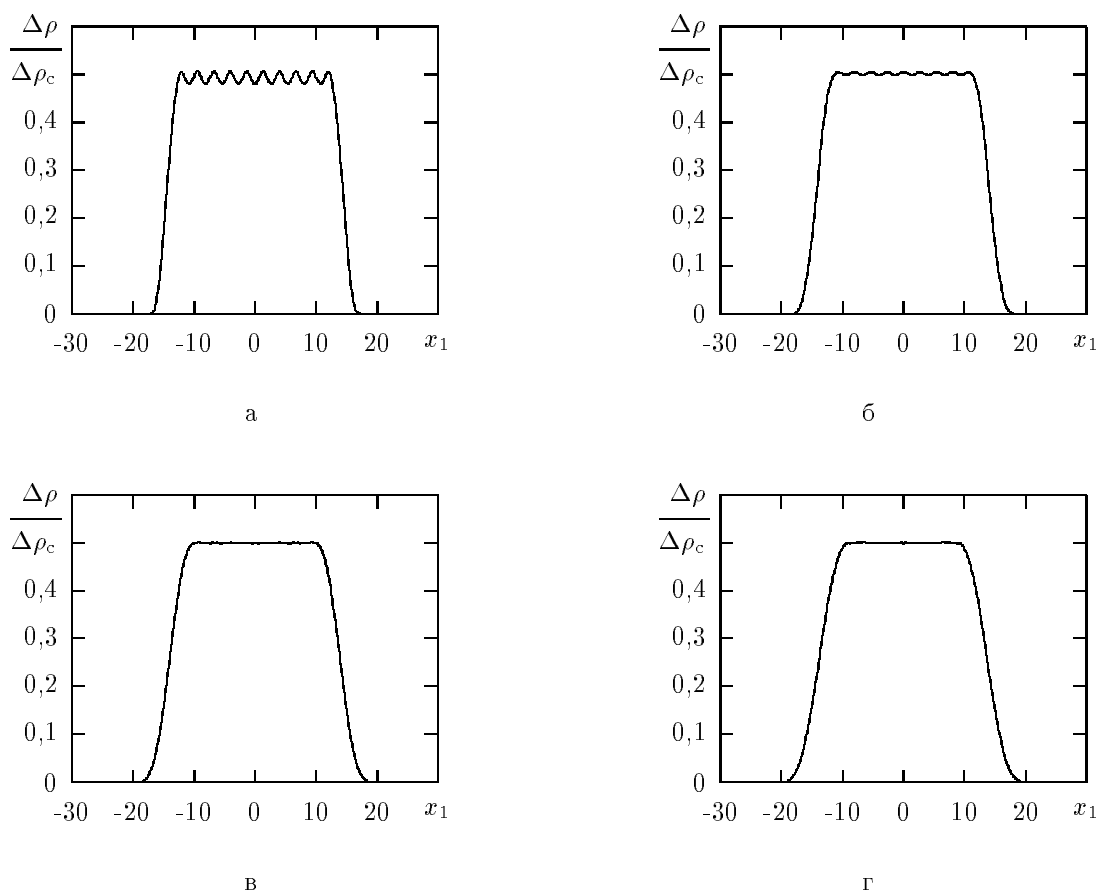


Рис. 5.5. Отличие плотности материала на макроскопическом уровне от плотности матрицы в двумерной системе, содержащей девяносто одно круглое включение. Расчет выполнен для значений параметра  $a_\phi$  равных 3 (а), 4 (б), 5 (в), 6 (г). Показаны сечения функции поверхностью  $x_2 = 0$

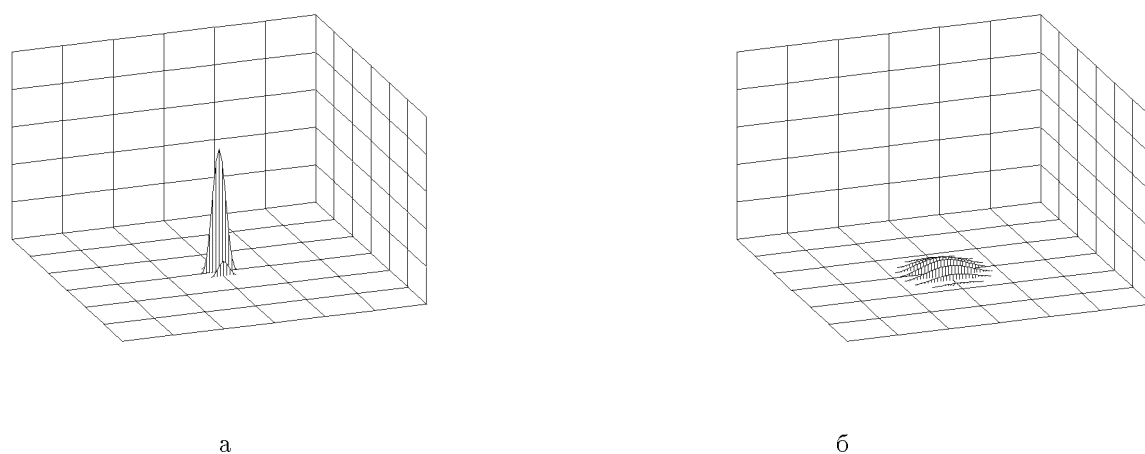
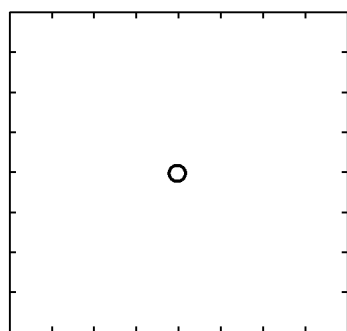
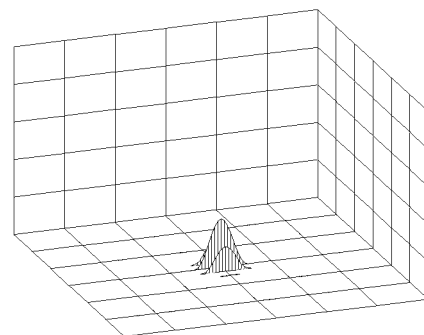


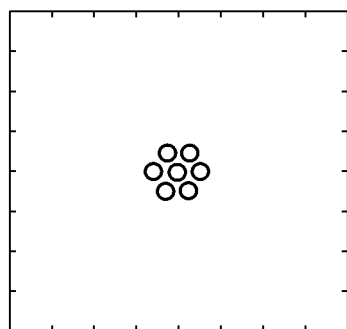
Рис. 5.6. Отличие плотности материала на макроскопическом уровне от плотности матрицы в двумерной системе, содержащей одно круглое включение. Расчет выполнен для значений параметра  $a_\phi$  равных 3 (а) и 10 (б). Показаны сечения функции плоскостями  $x_2 = \text{const}$



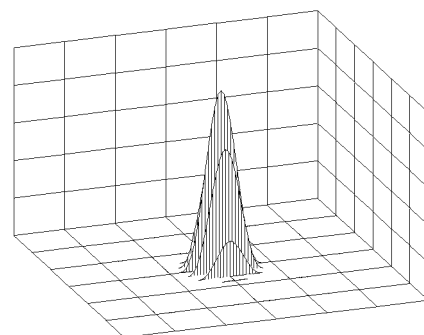
а



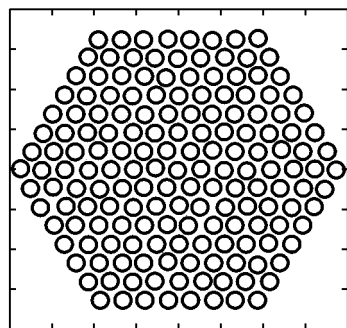
б



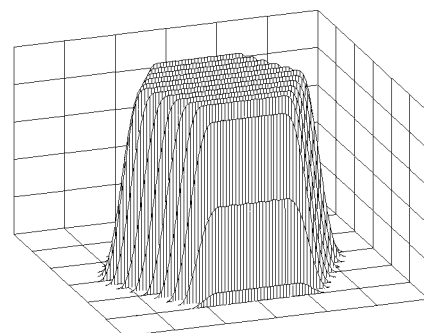
в



г



д



е

Рис. 5.7. Расположение включений (а), (в), (д) и соответствующие им сечения функций  $\Delta\rho/\Delta\rho_c$  (б), (г), (е) в системе, содержащей одно (а), (б), семь (в), (г) и сто шестьдесят девять (д), (е) круглых включений. Расчет выполнен для значения  $a_\phi = 5$



в ансамбле. Удовлетворительного сглаживания структурных пульсаций не происходит. Этому дефекта лишены преобразования с параметрами  $a_\phi=5$  и  $a_\phi=10$ . Причем, в последнем случае, на цилиндрических сечениях видно существенное приближение макроскопической плотности к осесимметричному распределению в пространстве.

Более детально на рис. 5.5 показаны центральные сечения плоскостью  $x_2 = \text{const}$  для функций  $z$ , построенных при разных значениях параметра  $a_\phi$ . Из них следует, что с достаточно высокой точностью макроскопическая плотность в ансамбле включений определяется при значениях  $a_\phi > 5$ . Ее малые отклонения от значения 0,5 практически не различимы на графике (меньше 0,01).

Понятия макроскопических параметров состояния и эффективных характеристик материала используют при описании большого числа включений. Но можно поставить и другой вопрос. Как отражается на макроскопических свойствах присутствие только одной частицы наполнителя? Ответом на него служат графики, показанные на рис. 5.6. В месте расположения включения появляется отклонение свойств от свойств чистой матрицы. При этом отклонение тем ярче, чем меньше значение параметра  $a_\phi$ . При использовании масштабного уровня осреднения, сравнимого с размером частицы наполнителя ( $a_\phi < r_{\text{pat}}$ ), контуры ее и свойства будут хорошо видны на макроскопических полях характеристик материала. И, наоборот, при выборе большого масштабного уровня осреднения ( $a_\phi \gg r_{\text{pat}}$ ) одно включение практически не отражается на макроскопическом уровне материала.

Зафиксируем теперь значение параметра  $a_\phi$  и будем изменять количество включений в ансамбле (рис. 5.7). При достижении определенного характерного размера ансамбля (большого характерного размера области осреднения  $a_\phi$ ) на макроскопической картине свойств появляется участок с эффективным значением плотности массы. Его окружает область плавного перехода к свойствам связующего. Рост размеров ансамбля за счет увеличения количества частиц наполнителя приводит к росту области эффективных свойств при сохранении толщины переходной области.

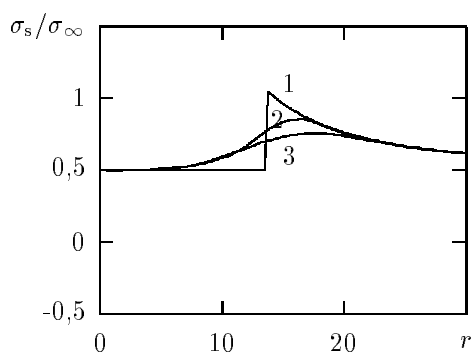
### 5.2.2. Вычисление макроскопических полей напряжений ансамбля включений

Рассмотрим макроскопические поля напряжений в ансамбле 91 включения (рис. 5.1). Решаем задачу в рамках теории малых деформаций. Материал матрицы и включений будем считать изотропным несжимаемым. Включения имеют модуль сдвига  $c_g^{\text{pat}}$ , во много раз превышающий модуль сдвига матрицы  $c_g$ . Возьмем их отношение, равное  $c_g^{\text{pat}}/c_g = 10000$ . Нагрузим на бесконечности систему однородным полем

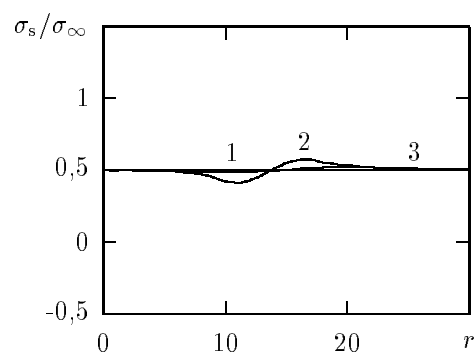
$$\mathbf{T} = \sigma_\infty \mathbf{i}_1 \mathbf{i}_1.$$

Решение задачи, показанное на рисунках в данном подразделе диссертационной работы, получено Евлампиевой С. Е. с помощью теории функций комплексной переменной [247]. Для построения эффективного алгоритма применялся итерационный метод последовательного нахождения возмущений от включений [225, 248]. Эффективный модуль сдвига ансамбля и эффективный радиус, занимаемой ансамблем области пространства, определялся по реакции внешнего поля [249]. В рассматриваемой задаче они оказались равными  $r_{\text{ef}} = 13,6r_{\text{pat}}$  и  $c_g^{\text{ef}} = 3,6c_g$ .

Результаты расчета макроскопических средних напряжений, вычисленные в полярных координатах вдоль оси  $r$ , проведенной под углами  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $90^\circ$  к оси  $x_1$ , показаны на рис. 5.8. Для сравнения на графиках приводится зависимость средних напряжений

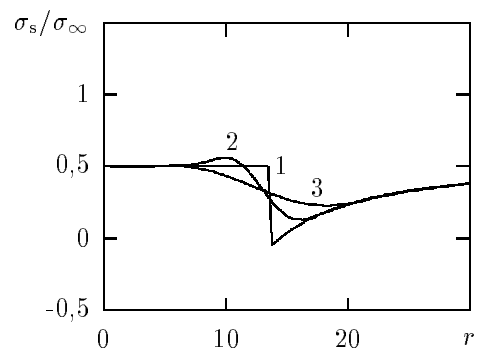


а



б

Рис. 5.8. Распределение средних напряжений около круглого включения, имеющего эффективный радиус и эффективные упругие свойства ансамбля включений (1) и макроскопические средние напряжения ансамбля включений (2, 3), вычисленные в полярных координатах вдоль оси  $r$ , проведенной под углом  $0^\circ$  (а),  $45^\circ$  (б) и  $90^\circ$  (в). Характерный размер области осреднения  $a_\phi=5$  (2) и  $a_\phi=10$  (3)



в

от координаты  $r$  около круглого включения, радиус и модуль сдвига которого равны эффективному радиусу и модулю ансамбля. Аналогичные зависимости для интенсивностей макроскопических напряжений показаны на рис. 5.9.

Сравним кривые для одного эффективного включения и для макроскопических напряжений в системе с ансамблем включений, полученные при значении радиуса осреднения  $a_\phi=10$ . Можно утверждать, что в окрестности начала координат и на большом удалении от него (при  $r < 5r_{\text{pat}}$  и  $r > 25r_{\text{pat}}$ ) одно эффективное включение создает поле напряжений, близкое к эффективному полю ансамбля включений. Это хорошо видно не только на кривых, показанных на рис. 5.8 и рис. 5.9, но и на трехмерных изображениях соответствующих функций и на линиях постоянного уровня (рис. 5.10–рис. 5.13). В противоположность этому на интервале значений  $5r_{\text{pat}} < r < 25r_{\text{pat}}$  имеется существенное отличие в макроскопических полях напряжений в системах с одним эффективным включением и с ансамблем включений. В первом случае присутствуют ярко выраженные пики и провалы макроскопических напряжений на границе эффективной частицы наполнителя, во втором случае происходит плавный переход от полей в композитной области системы к полям в ее однородной области. Можно сделать следующее заключение.

- Замена композитной области изделия, содержащей частицы наполнителя, материалом с эффективными свойствами оправдана только в том случае, когда для нас не представляют интереса макроскопические поля напряжений на границе композитной области.

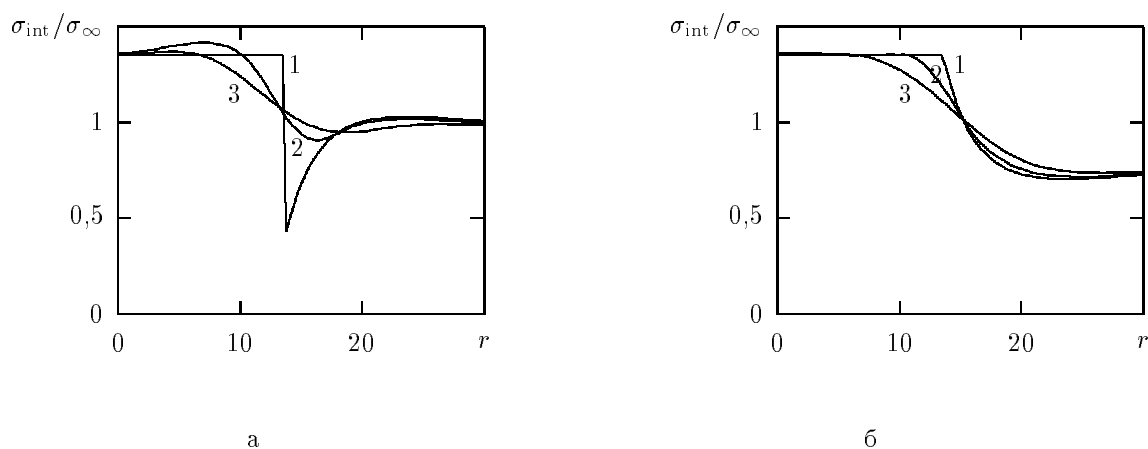
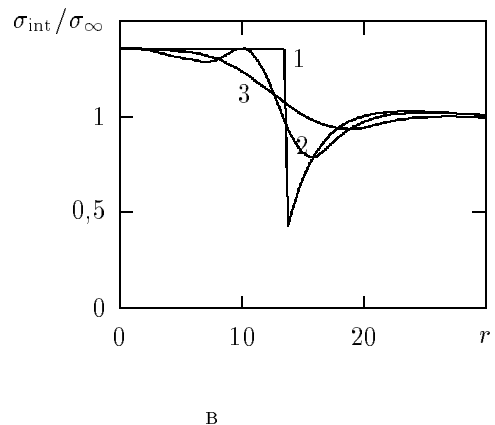


Рис. 5.9. Распределение интенсивности напряжений около круглого включения, имеющего эффективный радиус и эффективные упругие свойства ансамбля включений (1) и интенсивность макроскопических напряжений ансамбля включений (2, 3), вычисленные в полярных координатах вдоль оси  $r$ , проведенной под углом  $0^\circ$  (а),  $45^\circ$  (б) и  $90^\circ$  (в). Характерный размер области осреднения  $a_\phi=5$  (2) и  $a_\phi=10$  (3)



Если сравнить зависимости на рис. 5.8 и рис. 5.9, то бросается в глаза существенное расхождение между интенсивностью напряжений около одного эффективного включения и интенсивностью макроскопических напряжений, полученной при значениях радиуса осреднения  $a_\phi=5$ . Замена ансамбля эффективным круглым включением в данном случае не оправдана. Это связано с некорректностью выбора геометрии эффективного включения. Более правильным было бы использовать включение шестиугольной формы с закругленными вершинами. На полях интенсивности макроскопических напряжений шестиугольная геометрия ансамбля проступает особенно заметно (рис. 5.13).

Подтвердить вывод о необходимости выбора более корректной формы эффективного включения могут поля распределения эффективного модуля сдвига  $c_g^{\text{ef}}$  в рассматриваемой системе (рис. 5.14–рис. 5.15). Для вычисления модуля  $c_g^{\text{ef}}$  использовалось выражение

$$2c_g^{\text{ef}} = \frac{\sqrt{(\hat{\sigma}_1 - \hat{\sigma}_2)^2 + (\hat{\sigma}_2 - \hat{\sigma}_3)^2 + (\hat{\sigma}_3 - \hat{\sigma}_1)^2}}{\sqrt{(\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_2)^2 + (\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3)^2 + (\hat{\varepsilon}_3 - \hat{\varepsilon}_1)^2}},$$

где  $\hat{\sigma}_i$  и  $\hat{\varepsilon}_i$  — главные макроскопические напряжения и деформации. Графики функции  $c_g^{\text{ef}}/c_g(r)$  на рис. 5.14 смещаются влево по мере увеличения угла между осями  $r$  и  $x_1$ . Это смещение малозаметно при использовании осреднения с параметром при  $a_\phi=10$  и существенно при  $a_\phi=5$ . Во втором случае наклон кривых в переходной области круче. Связано это с близостью формы области, занимаемой ансамблем включений,

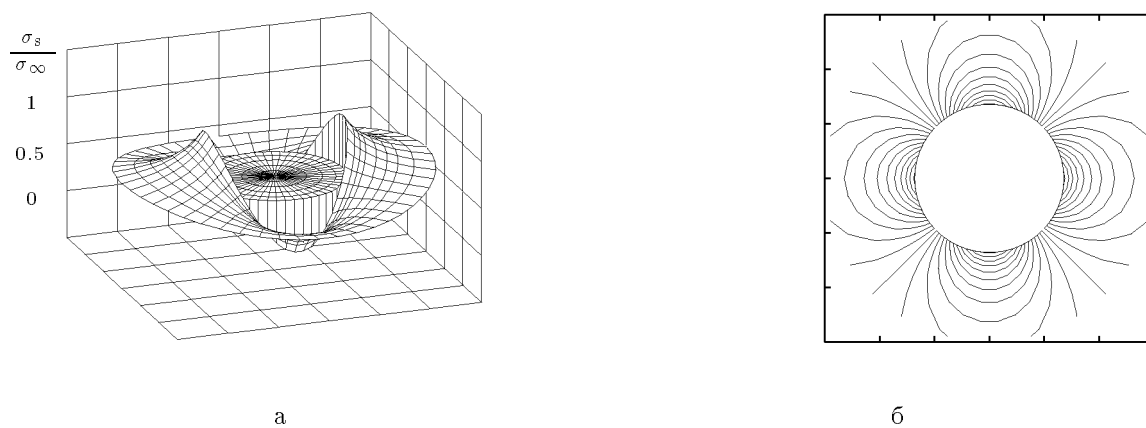


Рис. 5.10. Распределение средних напряжений (а) и линий их постоянного уровня (б) около круглого включения, имеющего эффективный радиус и эффективные упругие свойства ансамбля включений

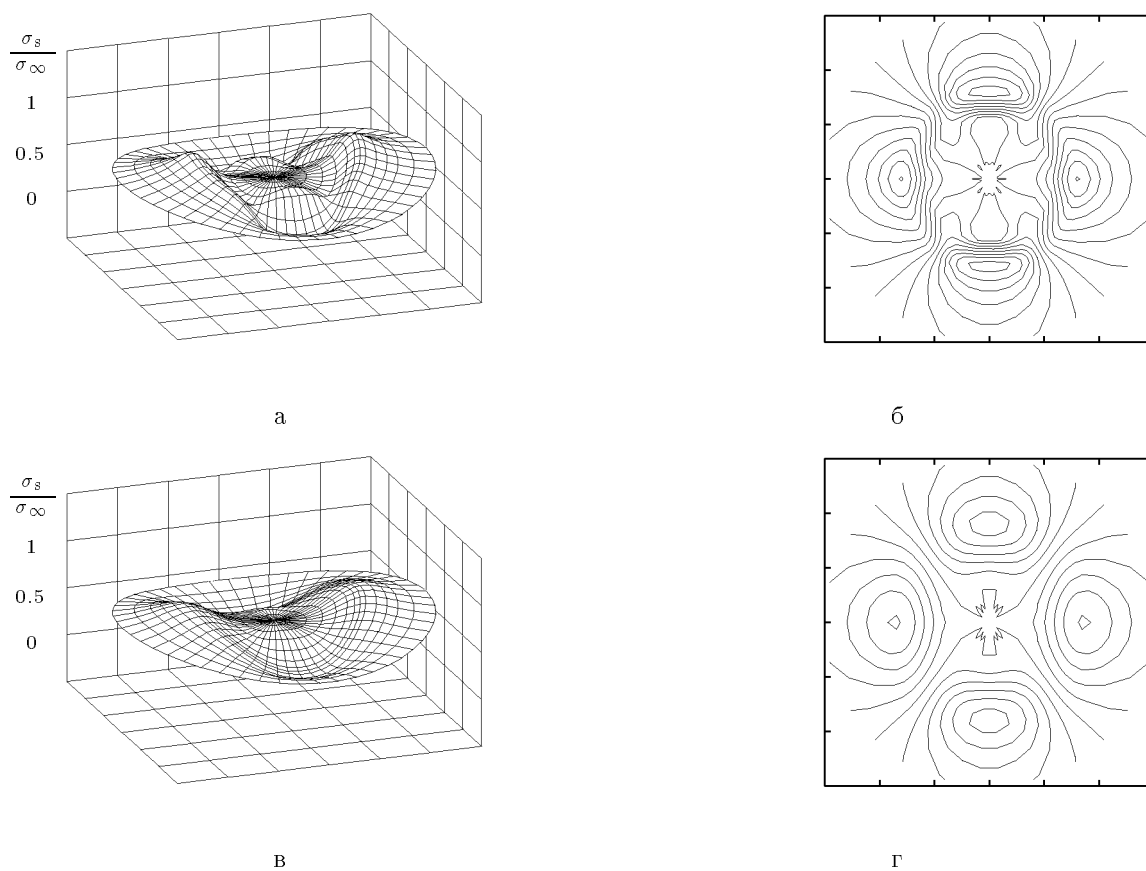


Рис. 5.11. Распределение макроскопических средних напряжений (а, в) и линий их постоянного уровня (б, г) ансамбля включений, вычисленные при значениях  $a_\phi=5$  (а, б) и  $a_\phi=10$  (в, г). Линии постоянного уровня проведены через интервал 0,05

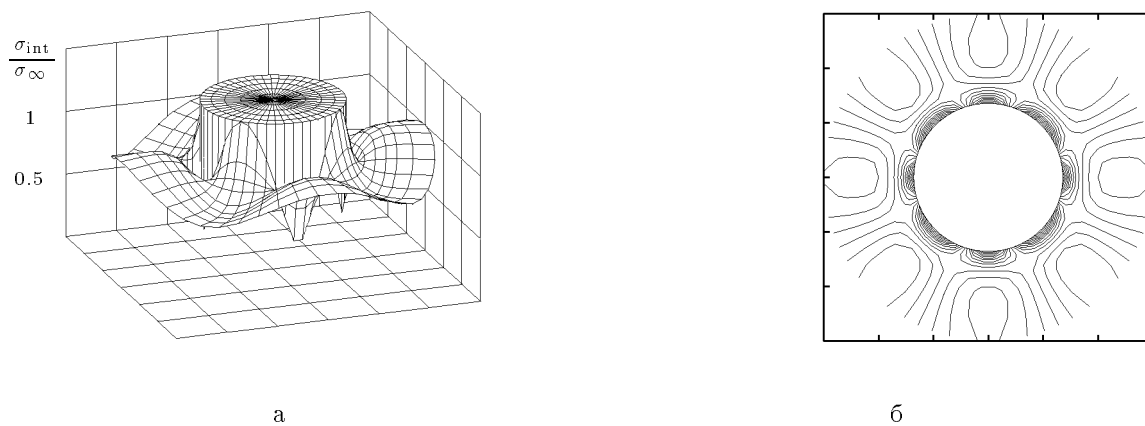


Рис. 5.12. Распределение интенсивности напряжений (а) и линий их постоянного уровня (б) около круглого включения, имеющего эффективный радиус и эффективные упругие свойства ансамбля включений

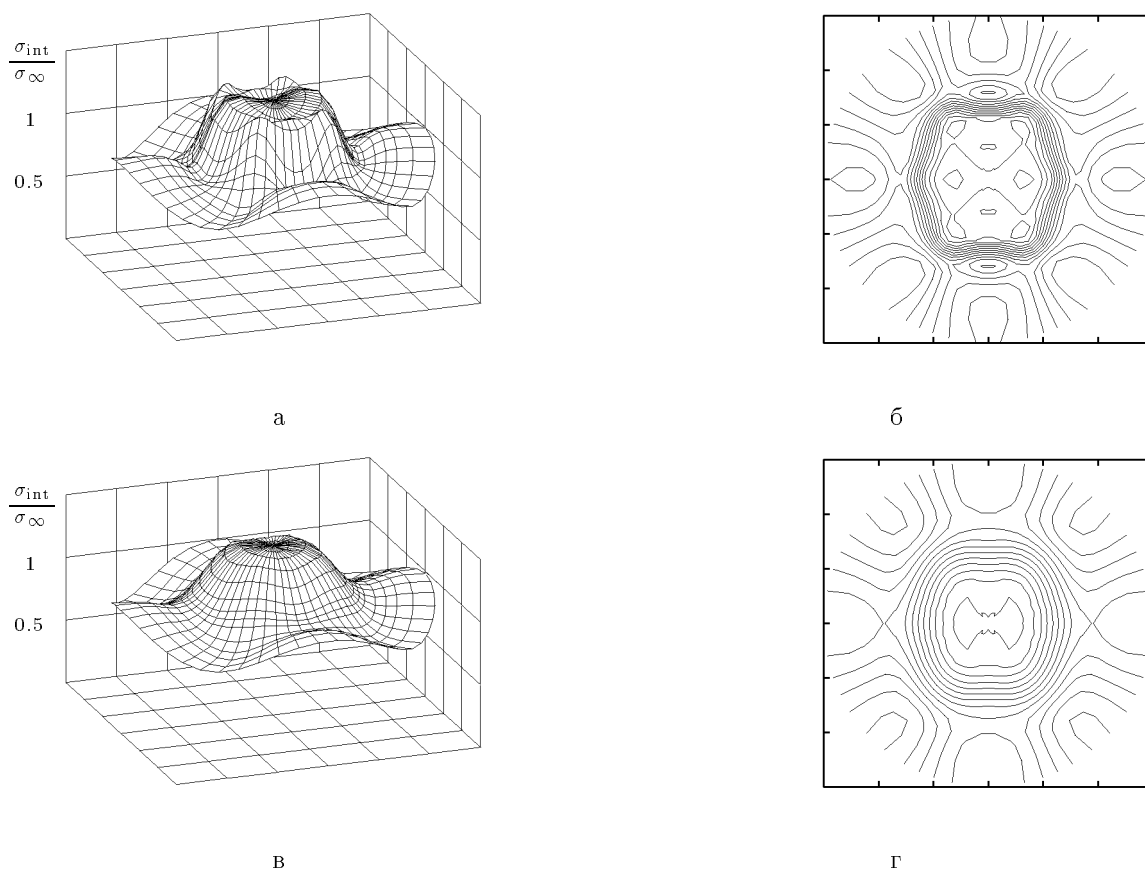
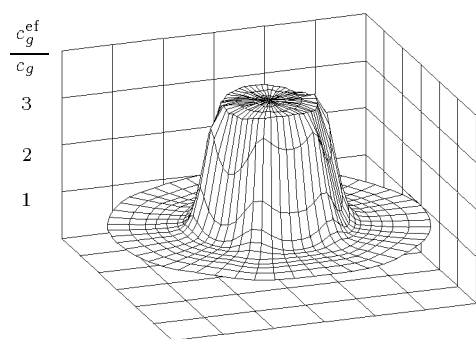
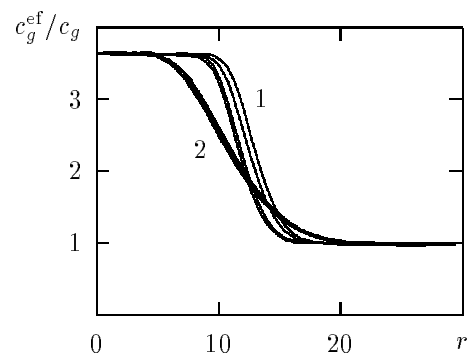
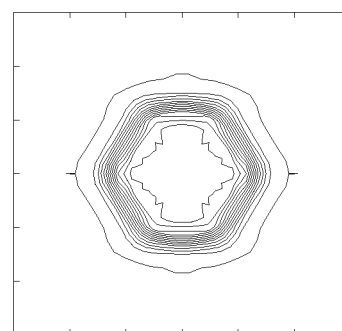


Рис. 5.13. Распределение макроскопических интенсивностей напряжений (а, в) и линий их постоянного уровня (б, г) ансамбля включений, вычисленные при значениях  $a_{\phi}=5$  (а, б) и  $a_{\phi}=10$  (в, г). Линии постоянного уровня проведены через интервал 0,05

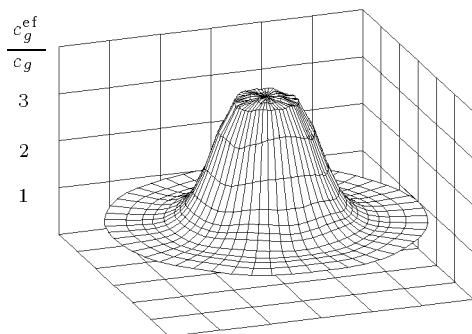
Рис. 5.14. Распределение эффективного модуля сдвига в системе с ансамблем включений вдоль оси  $r$ , проведенной к оси  $x_1$  под углами  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ . Расчеты выполнены для значений радиуса осреднения  $a_\phi=5$  (первое семейство кривых) и  $a_\phi=10$  (второе семейство кривых)



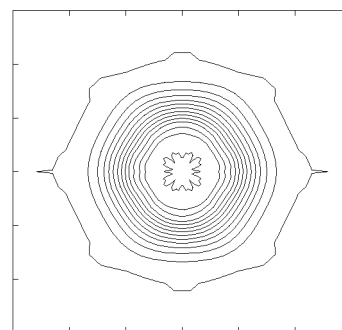
а



б



в



г

Рис. 5.15. Распределение эффективного модуля сдвига (а, в) и линий их постоянного уровня (б, г) в системе с ансамблем включений, вычисленные при значениях  $a_\phi=5$  (а, б) и  $a_\phi=10$  (в, г). Линии постоянного уровня проведены через интервал 0,2

к шестиугольной и с меньшим размером толщины переходного слоя. Приведенные на рис. 5.14–рис. 5.15 зависимости позволяют сделать следующие заключения.

- *Рассматриваемый в данной работе способ перехода от структурного к макроскопическому описанию свойств изделий, содержащих композитную область и область однородного материала, позволяет установить эффективную геометрию композитной области и особенности плавного перехода от эффективных свойств композитной области к свойствам однородного материала.*
- *Расчеты показывают, что в композитной области изделия, получаемые рассматриваемым способом, эффективные свойства совпадают со свойствами, вычисленными с помощью других методов определения эффективных свойств композитного материала.*
- *Геометрия композитной области изделия может видоизменяться в зависимости от выбора размера области осреднения. В приведенном примере она стремится видоизмениться от шестиугольной формы к круглой при увеличении значения  $a_f$  от 5 до 10.*

### 5.3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе диссертационной работы осуществлено следующее.

1. Для осуществления перехода от структурного к макроскопическому уровню моделирования поведения изделия из композиционного материала предложено использовать сглаживающий оператор осреднения. Сформулированы свойства, которым должно удовлетворять ядро этого интегрального оператора.
2. Показано, что в результате использования интегрального оператора получается модель, удовлетворяющая требованию объективности на макроскопическом уровне композита, учитывающая конечные макроскопические деформации и массообменные процессы. Макроскопические законы термодинамики смеси деформируемого и жидких континуумов имеют обычный вид, используемый при описании процессов в однородных материалах.
3. Введены понятия макроскопических параметров состояния композита, удовлетворяющие требованию объективного термодинамического описания процессов в изделии.
4. На примере использования оператора осреднения для ансамбля включений в бесконечной упругой матрице показано, что на макроскопическом уровне среды между областью эффективного описания свойств ансамбля включений и областью, занимаемой чистой матрицей, имеется область с переходными свойствами. Резкой границы на макроскопическом уровне между ансамблем включений и окружающей его матрицей не существует.

## ГЛАВА 6.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

### 6.1. РОСТ ПОР В НАСЫЩЕННОМ ГАЗОМ ЭЛАСТОМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ ПОСЛЕ СБРОСА ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Газонаполненные полимеры (пенопласты, поропласты и губчатые резины) широко используются в промышленности. Технология их получения состоит из операций приготовления композиции, введение газовой фазы в полимерную среду, придания вспененной массе необходимой формы с последующей ее фиксацией. Для получения губчатых резин с замкнутыми порами производят частичную вулканизацию смеси под высоким давлением. При этом газы, получающиеся в результате разложения порообразователя, растворяются в смеси. Затем, при пониженном давлении смеси, происходит вспенивание резины и ее довулканизация. Ключевую роль в этом процессе играют совместимость полимера с растворенными низкомолекулярными компонентами (молекулами газа) и массообменные процессы. Особенности их проявления рассматриваются ниже на примере поведения системы, состоящей из бесконечной матрицы и сферической полости.

Задача имеет интерес и с противоположной точки зрения. Во многих технологических процессах (при изготовлении резинокордных композитов и т. д.) появление пор в эластомере является крайне нежелательным явлением. На него неоднократно обращали внимание и анализировали с помощью математических моделей. При этом основное внимание уделялось вопросу закрытия пор с помощью внешнего давления при вулканизации каучуков и анализу возможного увеличения их размеров после снятия давления. Массообменные процессы или полностью исключались из рассмотрения (авторов интересовало напряженно-деформированное состояние около поры в первое мгновение после разгрузки [250–254]), или использовалось простое описание диффузии с помощью закона Фика [255].

По нашему мнению моделирование роста пор в результате массообменных процессов в простой постановке с помощью уравнения диффузии Фика не позволяет учесть особенности взаимодействия эластомера с растворенным газом, влияние деформаций на совместимость системы, роль конечной длины полимерных цепей в поведении материала. Для правильного понимания процессов в системе требуется решение задачи в полном объеме с привлечением неравновесной термодинамики конечнодеформируемых сред и теории совместимости полимеров с низкомолекулярными компонентами.

Используем для моделирования свойств материала формулы таблиц 3.2, табл. 3.3. Нас интересует система полидиметилсилоксан — углекислый газ. Рассматриваемый материал занимает бесконечную область и содержит сферическую пору. На бесконечности приложено внешнее давление. Система находится в равновесии. Считаем, что вулканизация эластомера (зашивание полимерных молекул в сетку) произошла



Рис. 6.1. Теоретический расчет (сплошная линия) и экспериментальные данные (точки на графике) зависимости относительного изменения объема  $V/V_0$  полидиметилсилоксанового образца при поглощении им углекислого газа от давления этого газа  $p_a$  в окружающей среде

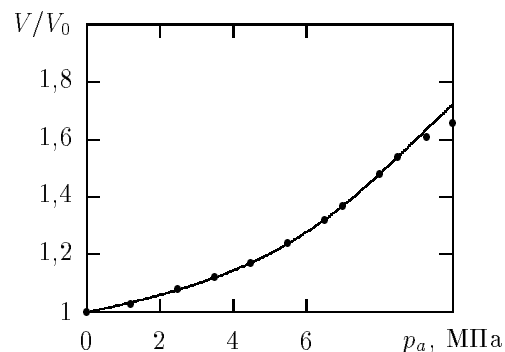
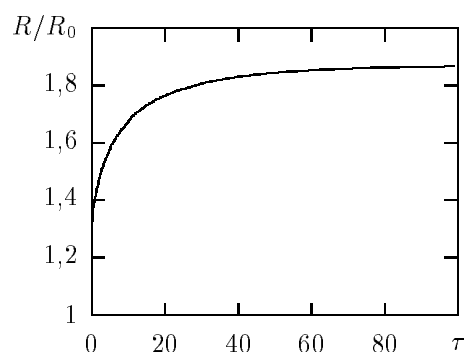


Рис. 6.2. Изменение относительного радиуса поры в бесконечной матрице от безразмерного времени после мгновенного сброса давления на бесконечности с 3 МПа до нуля. Расчеты выполнены для смеси полидиметилсилоксан — углекислый газ. Длина полимерных цепей соответствует значению  $\lambda_{\max}=10$



в этих условиях. В начальный момент времени на бесконечности снимается внешнее давление. Это вызывает появление неоднородного поля напряжений около поры и массообменный процесс. Исследуем его в рамках компьютерного эксперимента. Подбор констант, соответствующих реальным свойствам системы эластомер — растворенный газ, и расчет процесса в системе выполнен Черепановым А. В.

Уточним граничные условия в задаче. На поверхности поры на эластомер действует сила вдоль вектора нормали, равная по величине давлению газа внутри поры  $p_a$ , взятому с обратным знаком. Оно определяется уравнением состояния идеального газа, в котором относительное изменение объема задается формулой

$$\lambda_v = R^3/R_0^3,$$

где  $R$ ,  $R_0$  — текущее и начальное значение радиуса поры. Вторым граничным условием является равенство химических потенциалов. Условие сохранения количества вещества при диффузии его через границу позволяет отслеживать изменение количества молей газа  $N_1$  в поре (а, следовательно, и величину  $n_1$ ).

$$m_1^o \frac{\partial N_1}{\partial t} = \int_{S^*} \mathbf{n}^* \sqrt{I_3} \rho_1 \mathbf{v}_1^* dS.$$

В формуле символами  $S^*$  и  $\mathbf{n}^*$  обозначены поверхность поры в отсчетной конфигурации и нормаль, внешняя по отношению к эластомерному материалу.

Пусть в начальный момент времени внешнее давление сбрасывается с 3 МПа до нуля. Константы взаимодействия полидиметилсилоксана с углекислым газом выбирались из условия соответствия их экспериментальным данным работы [256]. Сравнение

расчетного изменения объема набухшего образца от давления газа с экспериментальными данными показано на рис. 6.1. Результаты численного эксперимента изменения радиуса поры приведены на рис. 6.2. Вместо реального времени  $t$  для представления результатов счета использовано безразмерное время  $\tau$

$$\tau = \frac{c_g t}{2\eta_{11}^\rho R_0^2},$$

где  $c_g$  — начальный модуль сдвига материала, функция  $\eta_{11}^\rho$  — в данном примере рассматривалась как постоянная величина. Расчеты выполнены для эластомера с молярной массой полимерных цепей  $m_{ch}=20$  кг/моль. Ей соответствует значение параметра  $\lambda_{max}=10$ .

На графике роста размера поры (рис. 6.2) хорошо видно, что в первое мгновение после снятия внешнего давления она увеличивается за счет изменения напряженно-деформированного состояния эластомерного материала. Но на этом процессы не заканчиваются. Начинается второй этап эволюции материала.

В рассматриваемой системе после снятия внешнего давления теряется совместимость компонентов смеси. Газ начинает выходить из полимера. Происходит выделение его во внешнюю среду и в пору. Это приводит к увеличению давления в поре и дальнейшему ее росту. Процесс будет продолжаться до выравнивания химических потенциалов газа в соприкасающихся средах.

Основным фактором, определяющим особенности протекания массообменных процессов в рассматриваемой задаче, является изменение химических потенциалов при изменении давления. Ими можно управлять, выбирая соответствующим образом величину давления и упругие свойства материала (степень зашитости эластомера). Тем самым открывается возможность регулирования процесса. Имеющиеся малые поры можно захлопнуть высоким внешним давлением, но можно и существенно увеличить их.

## 6.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

При циклическом растяжении резин с большой амплитудой наблюдаются значительные гистерезисные потери на первом и существенно меньшие на следующих циклах нагружения. После третьего цикла процесс стабилизируется, кривые нагружения начинают совпадать друг с другом. Это явление называют эффектом размягчения Маллинза и связывают, как правило, с ростом поврежденности резин. Однако, не всегда такое поведение материала вызвано его разрушением. Причиной наблюдаемых потерь могут быть вязкоупругие свойства эластомера. В приведенном ниже расчете рассматривается только вязкоупругий механизм формирования гистерезисных потерь и особенности его проявления в первом и последующих циклах нагружения. Вычисления осуществлены Комар Д. В.

Осуществим компьютерный эксперимент с помощью вязкоупругой модели, предлагаемой в данной работе. Механическое поведение среды можно представить в виде работающих параллельно упругого и максвелловского элементов. Материал предполагается несжимаемым. Его удлинения удовлетворяют связи

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1.$$

Потенциал свободной энергии  $w$  в изотермических условиях является функцией кратностей удлинений  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  и релаксационных параметров  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$

$$w = w(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3).$$

Нас интересует поведение среды в условиях одноосного растяжения — сжатия вдоль первой оси. При его деформировании выполняются зависимости

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}, \quad \xi_2 = \xi_3 = \frac{1}{\sqrt{\xi_1}}$$

и уравнение релаксации принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \ln \frac{\xi_i}{\lambda_i} \right) = \frac{\sigma_s^d - \sigma_i^d}{\eta_\xi},$$

где

$$\sigma_s^d = \frac{1}{3} (\sigma_1^d + \sigma_2^d + \sigma_3^d).$$

Задавая режим изменения кратности удлинения  $\lambda_1$  от времени, можно исследовать особенности механического поведения материала.

Для расчетов используем потенциал свободной энергии наполненного эластомера

$$w = w_1(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) + w_2(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) + w_3(\xi_1, \xi_2, \xi_3) + w_4(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \xi_1, \xi_2, \xi_3),$$

представляющий собой сумму основного упругого  $w_1$ , уточняющего упругого  $w_2$ , релаксационного  $w_3$  и смешанного  $w_4$  слагаемых, которые определяются формулами

$$\begin{aligned} w_1 &= -\frac{c_1 c_5}{6} \ln \left( 1 - \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3}{c_5} \right), \\ w_2 &= c_2 \left( 1 - \exp \left( -c_6 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \right) \right), \\ w_3 &= c_3 \left( \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - 3 \right), \\ w_4 &= c_4 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - 3), \end{aligned}$$

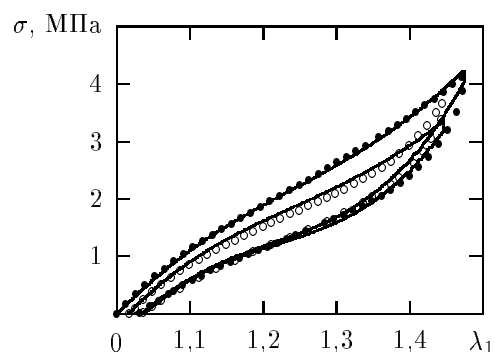
где  $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$  — упругие константы материала. Первое слагаемое  $w_1$  представляет собой потенциал Джента [196]. Оно необходимо для описания основных закономерностей упругого деформирования с учетом поведения материала в предразрывном состоянии. Второе слагаемое  $w_2$  уточняет нелинейности кривой деформирования в области невысоких удлинений. Третье  $w_3$  формирует величину гистерезисных потерь при проявлении вязкоупругих свойств материала и определяет особенности исчезновения остаточных деформаций после снятия нагрузки. Четвертое  $w_4$  оказывает существенное влияние на размер гистерезисной петли, но не приводит к появлению остаточных деформаций после разгрузки материала. Релаксационная функция материала  $\eta_\xi$  выбрана в виде функции интенсивности действующих напряжений

$$\eta_\xi = \eta_\xi^0 \exp(-c_\eta \sigma_{\text{int}}),$$

где  $\sigma_{\text{int}}$  — интенсивность тензора напряжений,  $\eta_\xi^0, c_\eta$  — константы среды.

Предлагаемый потенциал  $w$  содержит относительно большое число неизвестных констант, но его особенность заключается в том, что каждая константа отвечает за

Рис. 6.3. Первые два цикла одноосного растяжения нитрильного каучука. Черными кругами показаны экспериментальные данные первого цикла нагружения резины, белыми — второй цикл нагружения, линией — расчетные кривые



определенные свойства поведения материала. Так  $c_1$  и  $c_5$  — подбираются из условия совпадения расчетных кривых с экспериментальными данными в области больших деформаций,  $c_2$  и  $c_6$  — отвечают за поведение материала на начальном этапе нагружения,  $c_3$  и  $\eta_\xi^0$  — характеризуют величину остаточных деформаций после завершения цикла нагружения и снятия нагрузки,  $c_4$  и  $c_7$  — уточняют размер гистерезисной петли. В связи с этим подбор констант осуществлялся парами до удовлетворительного описания экспериментальных данных.

Предлагаемая модель была использована для описания поведения нитрильного каучука, наполненного сажей (50% объемного наполнения) при одноосном циклическом растяжении. Экспериментальная работа выполнена Шадриним В. В. Образец изготавливался стандартной формы толщиной 2 мм и базовым размером 30 мм. Растяжение проводилось на разрывной машине типа 2167 Р-50 при комнатной температуре 19°C со скоростью 30 мм/мин. В предварительных испытаниях было отмечено, что не удастся полностью избавиться от выскользновения образца из захватов. При циклическом растяжении на диаграмме это приводит к смещению начала последующих циклов в сторону от начала координат. Чтобы исключить погрешность, связанную с выскользанием из захватов, удлинение образца измерялось по базовым меткам оптическим способом с точностью 0.5% удлинения и фиксировалось на графике в точках 1,15, 1,3, 1,45. Затем значения деформации корректировались с учетом этих реперных точек.

На рис. 6.3 приведены экспериментальные кривые двух циклов нагружения образца до удлинения 1,45. При численном моделировании были учтены следующие особенности эксперимента. Величина амплитуды каждого цикла не всегда совпадает с необходимой: это связано с несовершенством оборудования. Переключение режима нагружения и разгрузки, а также разгрузки и повторной нагрузки происходило не мгновенно, а в течение какого-то времени. В первом случае этот период составлял 2 секунды, во втором — около 60 секунд. За счет этого на диаграмме наблюдается процесс резкого спада напряжений в области начала разгрузки при неизменных деформациях. Указанного времени оказалось достаточно для того, чтобы заметным образом проявились релаксационные процессы в материале.

Результаты вычислений с помощью вязкоупругой модели представлены на рис. 6.3. На графике приведены только первые два цикла растяжения. В последующих — гистерезисные потери стабилизируются. Как и в реальном эксперименте, расчетные кривые для остальных циклов нагружения практически совпадают.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных позволяет сделать вывод, что математическая модель вязкоупругого поведения материала воспроизводит особенно

сти поведения реального наполненного эластомера при циклическом нагружении. На первом цикле гистерезисные потери велики. На втором цикле нагружения материал выходит на установившийся режим. Для него характерны существенно меньшие гистерезисные потери по сравнению с первоначальными. В модель не заложены механизмы разрушения, и, если в компьютерном эксперименте мы дадим материалу отдохнуть, он полностью восстановит свои свойства.

Приведенный расчет показывает, что уменьшение гистерезисных потерь, в последующих после первого цикла растяжениях, можно объяснить вязкоупругостью резин. Поэтому нельзя на основании экспериментов только по циклическому нагружению с одинаковыми во всех циклах максимальными удлинениями однозначно связывать эффект Маллинза с накоплением повреждений. Требуется проведение экспериментов с изменяющимися максимальными удлинениями в циклах нагружения (чтобы лучше понять особенности поведения материала около точек изменения характера нагружения) и проведение повторных экспериментов на отдохнувшем образце с целью выявления необратимого размягчения материала.

### 6.3. ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРА

Большинство макроскопических параметров состояния материала представляют собой некоторые интегральные значения структурных параметров. К совершенно другому типу характеристик относятся величины, количественно оценивающие вероятности макроразрушения. Рассмотрим особенности построения модели накопления повреждений в эластомерном композите, построенной на основе термофлуктуационных представлений о механизме появления структурных повреждений. Уточним вначале ключевые моменты этой точки зрения.

В композитах с твердым зернистым наполнителем и эластомерным связующем экспериментально наблюдается масштабный эффект прочности — материал с мелкими частицами твердой фазы оказывается существенно прочнее, чем материал с более крупными частицами. Увеличение скорости нагружения эластомеров также приводит к значительному увеличению разрывных напряжений. Одна из возможных гипотез, объясняющих это явление, сводится к предположению, что появление повреждений является случайным пространственно-временным событием. В основе его лежат термофлуктуации.

Экспериментально установлены статистические и температурно-временные закономерности роста поврежденности и макроразрыва эластомерных образцов. Все это наводит на мысль о необходимости использования при моделировании математического аппарата теории вероятностей и кинетических закономерностей разрушения. Нас интересует процесс появления первичных повреждений в эластомерном материале с твердым наполнителем зернистого типа. Ими могут быть вакуоли, образующиеся при отслоении матрицы от включения, или микроразрывы самого связующего. События имеют место на масштабном уровне отдельных включений.

*ТОЧКА ЗРЕНИЯ. Эффект повышения прочности эластомерного материала при уменьшении размеров частиц наполнителя связан с кинетико-статистической природой механизма появления повреждений, в основе которой лежат термофлуктуации на микроскопическом уровне с малыми временами жизни и с малыми характерными размерами.*

Таким образом, ключевым понятием при построении математической модели будем считать понятие "термофлуктуация". Ниже предлагается феноменологический путь построения модели. Это означает, что мы отказываемся от рассмотрения тепловых движений элементов системы на уровне отдельных молекул или звеньев полимерных цепей. Сразу попытаемся выписать исходные уравнения в терминах механики сплошной среды. Возьмем за основу следующие три факта.

- *Флуктуации возникают случайно. Практически всегда их величина пренебрежимо мала. Исключения из этого правила почти невозможны. Существует связь между статистическими характеристиками флуктуаций, температурой среды и действующими в ней напряжениями.*
- *Флуктуации происходят на очень малых размерах пространства (в точках среды). Появление разрушающей термофлуктуации (достаточно большой по величине) приводит к мгновенному проращению микродефекта из этой точки материала.*
- *Флуктуации происходят за очень малые промежутки времени. Будем считать их мгновенными.*

Таким образом, термофлуктуации отмечаются в пространстве и во времени. Причем они представляют собой мгновенные независимые отклонения состояния среды от средних значений в независимых друг от друга точках пространства. Эти отклонения, как правило, ничтожно малы. Вероятность появления отклонения от средних значений на заметную величину практически равна нулю. Однако, полностью исключить возможность появления заметной флуктуации нельзя.

Термодинамика сплошной среды использует в уравнениях эффективные параметры состояния, которые не могут флуктуировать. С нашей точки зрения очень важно подчеркнуть следующее.

- *Проявлением термофлуктуаций на уровне сплошной среды можно пренебречь только в том случае, когда речь идет о характеристиках среды, представляющих собой некоторые средние (с точки зрения физического уровня) величины. Это энергия, энтропия, температура, напряжения, деформации и т. д.*
- *Это утверждение становится ошибочно, когда речь заходит о критических явлениях на уровне механики сплошной среды (больших отклонениях от среднего с точки зрения физического уровня). К ним относится появление микроповреждений.*

Поясним это на примере. Характерный размер субмикроскопических разрывов в полимере измеряется величинами, соизмеримыми со значением  $10^{-7}$  м. Средний "период" собственных колебаний атомов описывается временами, сравнимыми с интервалом  $10^{-13}$  с. Возьмем эти величины за основу. Предположим, что вероятность появления термофлуктуации, приводящей к образованию субмикроскопического дефекта в объеме материала  $V_f = 10^{-7}$  м ·  $10^{-7}$  м ·  $10^{-7}$  м =  $10^{-21}$  м<sup>3</sup> за интервал времени  $\Delta t_f = 10^{-13}$  с, равна значению  $P_f = 10^{-24}$ . Это практически невозможное событие. Кажется, что субмикроскопические дефекты в полимере при таких условиях появиться не могут. Однако, это только первое впечатление.

Пусть нас интересует вероятность появления субмикроскопического дефекта в области полимера объемом  $V = 10^{-9}$  м<sup>3</sup> (1 мм<sup>3</sup>) за время наблюдения, равное  $\Delta t = 1$  с. Объем  $V$  состоит из  $m = V/V_f$  малых объемов размером  $V_f$ , в каждом из которых вероятность появления субмикроскопического дефекта на интервале времени  $\Delta t_f$  оценивается величиной  $P_f$ . В свою очередь весь интервал времени  $\Delta t$  разбивается на  $n = \Delta t/\Delta t_f$  интервалов продолжительностью  $\Delta t_f$ . Таким образом, вероятность того,

что в объеме  $V_f$  на интервале времени  $\Delta t_f$  не появится субмикроскопический дефект, равна

$$P_f^* = 1 - P_f.$$

То же самое событие, но для объема  $V$  на интервале времени  $\Delta t$ , оценивается величиной

$$P^* = (P_f^*)^{mn} = (1 - P_f)^{mn}.$$

А противоположное событие (появление дефектов) будет иметь вероятность

$$P = 1 - (1 - P_f)^{mn} = 0,99995.$$

Следовательно, в полимерном материале объемом  $1 \text{ мм}^3$  на интервале времени продолжительностью  $1 \text{ с}$  по крайней мере один дефект обязательно возникает. Вывод справедлив в случае независимости флуктуаций в рассматриваемых малых объемах и малых интервалах времени.

Это всего лишь очень упрощенный качественный пример. Реальная действительность требует более аккуратного математического описания. Но главная цель достигнута. Показано следующее.

- *Малые геометрические размеры и малые времена жизни флуктуаций делают практически невозможные события на физическом уровне естественными для реальных размеров материала и реальных времен наблюдения.*

### 6.3.1. Расчет вероятности появления нового повреждения в эластомерном связующем на структурном уровне материала

Рассмотрим моделирование условий появления микроразрывов связующего и вакуолей (отрывов связующего от частиц наполнителя) на структурном уровне композита. Нас интересуют формулы, позволяющие рассчитывать статистические характеристики условий появления адгезионных и когезионных повреждений в системе эластомерная матрица — включения для неоднородного по пространству и изменяющегося во времени поля напряжений. Возьмем за основу для расчетов следующие гипотезы. Вначале речь пойдет только о когезионном разрушении.

#### Моделирование роста когезионных повреждений

*ГИПОТЕЗА УЧЕТА ВРЕМЕННЫХ ИНТЕРВАЛОВ.* Новые повреждения не появляются в рассматриваемой области материала  $V$  на интервале времени  $[t_a, t_c]$  только в том случае, когда они не появятся на составляющих его интервалах времени  $[t_a, t_b]$  и  $[t_b, t_c]$

$$\begin{aligned} P_c^*(t \in [t_a, t_c], \mathbf{x} \in V) &= \\ &= P_c^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in V) P_c^*(t \in [t_b, t_c], \mathbf{x} \in V), \end{aligned}$$

где  $P_c^*$  — вероятность отсутствия событий появления новых когезионных повреждений;  $t_a, t_b, t_c$  — произвольные моменты времени ( $t_a < t_b < t_c$ ). При этом вероятность прорастания повреждения из данной точки пространства в данный момент времени зависит только от состояния среды в данный момент времени в данной точке пространства.

Чтобы поврежденность материала в объеме  $V$  сохранялась в имеющемся на момент времени  $t_a$  виде в течение всего рассматриваемого интервала времени  $[t_a, t_c]$ , новые повреждения не должны появиться на составляющих его интервалах. Аналогичное высказывание можно сформулировать и по отношению к произвольному объему материала.

**ГИПОТЕЗА УЧЕТА ЧАСТЕЙ ОБЪЕМА.** Новые повреждения не появятся на рассматриваемом интервале времени  $[t_a, t_b]$  в области материала  $V_C$  только в том случае, когда они не появятся на составляющих его частях  $V_A$  и  $V_B$

$$P_c^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in V_C) = P_c^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in V_A) P_c^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in V_B),$$

где  $V_A$  и  $V_B$  — части объема  $V_C$  ( $V_C = V_A \cup V_B$ ,  $V_A \cap V_B = \emptyset$ );  $\emptyset$  — пустое множество. При этом вероятность прорастания повреждения из данной точки пространства в данный момент времени зависит только от состояния среды в данный момент времени в данной точке пространства.

Естественно, что процесс разрушения зависит от состояния среды. Учесть его можно с помощью следующего утверждения.

**ГИПОТЕЗА ЛОКАЛЬНОЙ ОПРЕДЕЛИМОСТИ.** Вероятность появления по крайней мере одного нового повреждения  $P_c = 1 - P_c^*$  на рассматриваемом интервале времени  $[t, t + \Delta t]$  в области материала  $\Delta V$  при стягивании интервала времени к моменту  $t$  ( $\Delta t \rightarrow 0$ ) и объема  $\Delta V$  к точке пространства с радиус-вектором  $\mathbf{x}$  ( $\Delta V \rightarrow 0$ ) зависит только от параметров состояния среды в точке пространства  $\mathbf{x}$  в момент времени  $t$

$$\lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta V \rightarrow 0}} \frac{1}{\Delta t \Delta V} \left( 1 - P_c^*(t \in [t, t + \Delta t], \mathbf{x} \in \Delta V) \right) = g_c(\theta, \sigma_c, \varphi_1, \dots, \varphi_N),$$

где

$$\theta = \theta(t, \mathbf{x}), \quad \sigma_c = \sigma_c(t, \mathbf{x}), \quad \varphi_1 = \varphi_1(t, \mathbf{x}), \quad \dots, \quad \varphi_N = \varphi_N(t, \mathbf{x}),$$

$g_c$  — функция параметров состояния среды;  $\sigma_c$  — инвариант тензора напряжений Коши. На пустом множестве моментов времени и пустом множестве точек объема пространства никаких повреждений возникать не может

$$P_c^*(t \in \emptyset, \mathbf{x} \in V_A) = P_c^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in \emptyset) = 1.$$

Аналогичные гипотезы можно использовать и для описания особенностей роста адгезионных повреждений.

## Моделирование роста адгезионных повреждений

**ГИПОТЕЗА УЧЕТА ВРЕМЕННЫХ ИНТЕРВАЛОВ.** Новые повреждения не появятся на рассматриваемой поверхности частиц наполнителя материала  $S$  на интервале времени  $[t_a, t_c]$  только в том случае, когда они не появятся на составляющих его интервалах времени  $[t_a, t_b]$  и  $[t_b, t_c]$

$$P_a^*(t \in [t_a, t_c], \mathbf{x} \in S) = P_a^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in S) P_a^*(t \in [t_b, t_c], \mathbf{x} \in S),$$

где  $P_a^*$  — вероятность отсутствия событий появления новых адгезионных повреждений;  $t_a, t_b, t_c$  — произвольные моменты времени ( $t_a < t_b < t_c$ ). При этом вероятность прорастания повреждения из данной точки поверхности в данный момент



времени зависит только от состояния контактирующих сред в данный момент времени в данной точке поверхности.

В данном утверждении в качестве поверхностей могут выступать как некоторые части, так и вся поверхность одного или множества включений.

**ГИПОТЕЗА УЧЕТА ПОВЕРХНОСТЕЙ ВКЛЮЧЕНИЙ.** Новые повреждения не появятся на рассматриваемом интервале времени  $[t_a, t_b]$  на поверхности частиц наполнителя  $S_C$  только в том случае, когда они не появятся на составляющих ее частях  $S_A$  и  $S_B$

$$P_a^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in S_C) = P_a^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in S_A) P_a^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in S_B),$$

где  $S_A$  и  $S_B$  — части поверхности  $S_C$  ( $S_C = S_A \cup S_B$ ,  $S_A \cap S_B = \emptyset$ ). При этом вероятность прорастания повреждения из данной точки поверхности в данный момент времени зависит только от состояния контактирующих сред в данный момент времени в данной точке поверхности.

**ГИПОТЕЗА ЛОКАЛЬНОЙ ОПРЕДЕЛИМОСТИ.** Вероятность появления по крайней мере одного нового повреждения  $P_a = 1 - P_a^*$  на рассматриваемом интервале времени  $[t, t + \Delta t]$  на поверхности  $\Delta S$  при стягивании интервала времени к моменту  $t$  ( $\Delta t \rightarrow 0$ ) и поверхности  $\Delta S$  к точке поверхности с радиус-вектором  $\mathbf{x}$  ( $\Delta S \rightarrow 0$ ) зависит только от параметров состояния среды в точке пространства  $\mathbf{x}$  в момент времени  $t$

$$\lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta S \rightarrow 0}} \frac{1}{\Delta t \Delta S} \left( 1 - P_a^*(t \in [t, t + \Delta t], \mathbf{x} \in \Delta S) \right) = g_a(\theta, \sigma_a, \varphi_1, \dots, \varphi_N),$$

где

$$\theta = \theta(t, \mathbf{x}), \quad \sigma_a = \sigma_a(t, \mathbf{x}), \quad \varphi_1 = \varphi_1(t, \mathbf{x}), \quad \dots, \quad \varphi_N = \varphi_N(t, \mathbf{x}),$$

$g_a$  — функция параметров состояния среды;  $\sigma_a$  — скалярная характеристика отрывных усилий на поверхности  $S$ . На пустом множестве моментов времени и пустом множестве точек объема пространства никаких повреждений возникать не может

$$P_a^*(t \in \emptyset, \mathbf{x} \in V_A) = P_a^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in \emptyset) = 1.$$

### Конкретизация выражений

Можно убедиться, что сформулированным выше гипотезам удовлетворят вероятности  $P_c^*$  и  $P_a^*$ , значения которых вычисляются по формулам

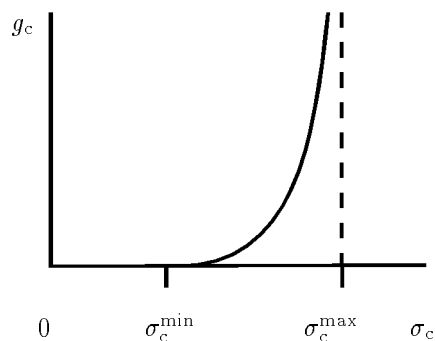
$$P_c^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in V) = \exp \left( - \int_{t_a}^{t_b} \int_V g_c dV dt \right) \quad (6.1)$$

и

$$P_a^*(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in S) = \exp \left( - \int_{t_a}^{t_b} \int_S g_a dS dt \right). \quad (6.2)$$

Их мы и будем использовать в дальнейшем. Математические выражения (6.1) и (6.2) позволяют определять статистические характеристики противоположных событий.

Рис. 6.4. Зависимость когезионной функции  $g_c$  от когезионного инварианта  $\sigma_c$ . Символами обозначены:  $\sigma_c^{\min}$  — минимальное значение инварианта напряжений  $\sigma_c$ , при котором возможно появление нового дефекта;  $\sigma_c^{\max}$  — значение инварианта  $\sigma_c$ , выше которого материал разрушается независимо от времени наблюдения и размера исследуемой области



- В соответствие с формулами (6.1) и (6.2) вероятность появления по крайней мере одного нового когезионного повреждения  $P_c$  на интервале времени  $[t_a, t_b]$  в области материала  $V$  определяется формулой

$$P_c(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in V) = 1 - \exp \left( - \int_{t_a}^{t_b} \int_V g_c dV dt \right). \quad (6.3)$$

Аналогичным образом вычисляется вероятность появления по крайней мере одного нового адгезионного повреждения  $P_a$  на поверхности  $S$

$$P_a(t \in [t_a, t_b], \mathbf{x} \in S) = 1 - \exp \left( - \int_{t_a}^{t_b} \int_S g_a dS dt \right). \quad (6.4)$$

В дальнейшем будем называть  $g_c$  и  $g_a$  соответственно когезионной и адгезионной функциями.

Общий вид зависимости когезионной функции от когезионного инварианта показан на рис. 6.4. Она равна нулю при значениях инварианта  $\sigma_c$  меньших  $\sigma_c^{\min}$ . В этих условиях новые повреждения не появляются (термофлуктуации не могут достигнуть величины, способной вызвать появление микродефекта). В интервале значений  $\sigma_c \in [\sigma_c^{\min}, \sigma_c^{\max}]$  возможно наблюдение масштабно-временных эффектов разрушения. Для правдоподобного описания реальных экспериментов необходимо в качестве зависимости  $g_c = g_c(\sigma_c)$  выбирать монотонно возрастающую функцию. Физически это означает следующее. Появление новых повреждений будет более вероятно при более высоких напряжениях в материале. При значениях когезионного инварианта равных величине  $\sigma_c^{\max}$ , функция  $g_c$  должна иметь бесконечное значение. Разрушение в этих условиях наступает мгновенно. Аналогичные утверждения относятся и к описанию условий появления адгезионных повреждений в материале.

- При совпадении границ области масштабно-временных эффектов

$$\sigma_c^{\min} = \sigma_c^{\max}, \quad \sigma_a^{\min} = \sigma_a^{\max}$$

получается обычный детерминированный критерий прочности, который утверждает, что появление новых повреждений происходит в момент достижения инвариантом тензора напряжений критического значения, которое равно  $\sigma_c^{\max}$  при описании когезионного разрушения и  $\sigma_a^{\max}$  при моделировании условия появления адгезионного разрушения.

### 6.3.2. Кинетико-статистическое моделирование рассеянного накопления когезионных повреждений на макроскопическом уровне композита

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Когезионной функцией  $\hat{g}_c$  на макроскопическом уровне наполненного эластомера назовем величину, определяемую выражением

$$\hat{g}_c(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_{V_\infty} g_c(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV_\infty, \quad (6.5)$$

где  $V_\infty$  — весь объем евклидова пространства;  $\mathbf{x}$  — радиус-вектор точек объема  $V_\infty$ .

Функцией  $\hat{g}_c$  можно пользоваться на макроскопическом уровне точно так же, как и функцией  $g_c$  на уровне структурных элементов композита (в случае, когда ее можно представить в виде функции от макроскопических параметров состояния среды). Она позволяет рассчитывать вероятностные характеристики появления когезионных повреждений на рассматриваемом интервале времени в макроскопических областях изделия, определять особенности кинетики накопления повреждений. Эти моменты будут видны из дальнейших выкладок.

Для того чтобы уточнить смысл на макроскопическом уровне когезионной функции  $\hat{g}_c$ , рассмотрим величину  $P_c^*$ , определяемую формулой

$$P_c^* = \exp \left( - \int_{t_a}^{t_b} \int_{\hat{V}} \hat{g}_c(t, \hat{\mathbf{x}}) d\hat{V} dt \right),$$

где  $\hat{V}$  — исследуемый макроскопический объем,  $\hat{\mathbf{x}}$  — радиус-вектор точек объема  $\hat{V}$ . Подставим в нее конкретное выражение функции  $\hat{g}_c$  из определения (6.5)

$$\ln P_c^* = - \int_{t_a}^{t_b} \int_{\hat{V}} \left( \int_{V_\infty} g_c(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dV_\infty \right) d\hat{V} dt.$$

Изменим порядок интегрирования

$$\ln P_c^* = - \int_{t_0}^t \int_{V_\infty} g_c(t, \mathbf{x}) \left( \int_{\hat{V}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) d\hat{V} \right) dV_\infty dt. \quad (6.6)$$

Обозначим символом  $i(\mathbf{x})$  индикаторную функцию, определяемую формулой

$$i(\mathbf{x}) = \int_{\hat{V}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) d\hat{V}.$$

Она равна единице для всех точек рассматриваемого объема  $\hat{V}$ , удаленных от ограничивающей его поверхности на расстояние, большее расстояния действия оператора осреднения  $a_\Phi$ . Это следует из условия нормировки (5.1) и симметричности ядра  $\Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$  по отношению к аргументам  $\hat{\mathbf{x}}$  и  $\mathbf{x}$ . Для всех точек евклидова пространства, удаленных на расстояние большее величины  $a_\Phi$  от объема  $\hat{V}$ , индикаторная функция  $i(\mathbf{x})$  равна нулю. При перемещении радиус-вектора  $\mathbf{x}$  из объема  $\hat{V}$  в окружающую

среду функция  $i(\mathbf{x})$  обеспечивает плавный переход макроскопических характеристик от реальных макроскопических величин к нулю. С помощью нее учитывается размытость рассматриваемых границ на макроскопическом уровне материала.

Используя введенное понятие, равенство (6.6) перепишем в виде

$$P_c^* = \exp \left( - \int_{t_0}^t \int_{V_\infty} g_c(t, \mathbf{x}) i(\mathbf{x}) dV_\infty dt \right).$$

Но это не что иное, как вероятность отсутствия на интервале времени  $[t_a, t_b]$  событий появления новых когезионных повреждений в объеме  $\hat{V}$  с учетом размытости его границ. Выделение объема  $\hat{V}$  из всего объема евклидова пространства и размытость границы получается с помощью индикаторной функции  $i(\mathbf{x})$ . Расчет противоположного события — появления на интервале времени  $[t_a, t_b]$  по крайней мере одного нового когезионного повреждения  $P_c$

$$P_c = 1 - P_c^* = 1 - \exp \left( - \int_{t_0}^t \int_{V_\infty} g_c(t, \mathbf{x}) i(\mathbf{x}) dV_\infty dt \right)$$

приводит нас к выражению, аналогичному (6.3). Это и требовалось показать.

Для того чтобы на макроскопическом уровне можно было пользоваться функцией  $\hat{g}_c(t, \hat{\mathbf{x}})$  точно так же, как и функцией  $g_c$  на структурном уровне, необходимо, чтобы в рассматриваемом материале величину  $\hat{g}_c$  можно было представить в виде функции от макроскопических параметров состояния среды для любого произвольно выбранного момента времени  $t$  в любой макроскопической точке  $\hat{\mathbf{x}}$  независимо от истории макроскопического нагружения изделия и макроскопического тепло- и массообмена.

### 6.3.3. Кинетико-статистическое моделирование рассеянного накопления адгезионных повреждений на макроскопическом уровне композита

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ.* Адгезионной функцией  $\hat{g}_a$  на макроскопическом уровне наполненного эластомера назовем величину, определяемую выражением

$$\hat{g}_a(t, \hat{\mathbf{x}}) = \int_{S_\infty} g_a(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dS_\infty, \quad (6.7)$$

$S_\infty$  — поверхность всех включений в изделии, точка  $\hat{\mathbf{x}}$  принадлежит поверхности  $S_\infty$ .

Использование ее отличается от использования на структурном уровне материала. На макроскопическом уровне интегрирование должно вестись по рассматриваемому объему. Речь идет о вероятности отсутствия события появления адгезионного повреждения в данном макроскопическом объеме среды

$$P_a^* = \exp \left( - \int_{t_a}^{t_b} \int_{\hat{V}} \hat{g}_a(t, \hat{\mathbf{x}}) d\hat{V} dt \right). \quad (6.8)$$

Для того чтобы уточнить смысл на макроскопическом уровне адгезионной функции  $\hat{g}_a$ , подставим в формулу (6.8) конкретное выражение функции  $\hat{g}_a$  из определения (6.7)

$$\ln P_a^* = \int_{t_a}^{t_b} \int_{\hat{V}} \left( - \int_{S_\infty} g_a(t, \mathbf{x}) \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) dS_\infty \right) d\hat{V} dt.$$

Изменим порядок интегрирования

$$\ln P_a^* = - \int_{t_0}^t \int_{S_\infty} g_a(t, \mathbf{x}) \left( \int_{\hat{V}} \Phi(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) d\hat{V} \right) dS_\infty dt. \quad (6.9)$$

Используя введенное понятие индикаторной функции  $i(\mathbf{x})$ , перепишем равенство (6.9) в виде

$$P_a^* = \exp \left( - \int_{t_0}^t \int_{S_\infty} g_a(t, \mathbf{x}) i(\mathbf{x}) dS_\infty dt \right).$$

Но это не что иное, как вероятность отсутствия на интервале времени  $[t_a, t_b]$  событий появления новых адгезионных повреждений в объеме  $\hat{V}$  с учетом размытости его границ. Вычленение объема  $\hat{V}$  из всего объема евклидова пространства и размытость границы получается с помощью индикаторной функции  $i(\mathbf{x})$ . Расчет противоположного события — появления на интервале времени  $[t_a, t_b]$  по крайней мере одного нового адгезионного повреждения  $P_a$

$$P_a = 1 - P_a^* = 1 - \exp \left( - \int_{t_0}^t \int_{S_\infty} g_a(t, \mathbf{x}) i(\mathbf{x}) dS_\infty dt \right)$$

приводит нас к выражению, аналогичному (6.4). Это и требовалось показать.

Для того чтобы на макроскопическом уровне можно было пользоваться функцией  $\hat{g}_a(t, \hat{\mathbf{x}})$  для вычисления вероятности появления адгезионного повреждения, необходимо чтобы, в рассматриваемом материале величину  $\hat{g}_a$  можно было представить в виде функции от макроскопических параметров состояния среды для любого произвольно выбранного момента времени  $t$  в любой макроскопической точке  $\hat{\mathbf{x}}$  независимо от истории макроскопического нагружения изделия и макроскопического тепло- и массообмена.

#### 6.3.4. Моделирование условий появления повреждений в бесконечной матрице, содержащей сферическое включение

Рассмотрим бесконечный упругий материал, содержащий твердое сферическое включение. На границе матрица – частица наполнителя выполняются условия полного прилипания. На бесконечности приложено однородное поле нагружения, изменяющееся во времени. Пусть это будет одноосное растяжение напряжением, равным

$$\sigma_\infty = \sigma'_\infty (t - t_0),$$

где  $\sigma'_\infty$  — константа, имеющая смысл скорости приложения нагрузки на бесконечности. Вычисления осуществим в рамках линейной Гуковой модели. Безусловно, более правильным в расчетах было бы использование нелинейных моделей с конечными деформациями среды, но они значительно затруднят задачу. В решениях изменятся только количественные значения величин. Качественный характер вычисленных закономерностей и их принципиальных отличий останется без изменения. Нас сейчас интересуют именно качественные отличия. Поэтому, в расчетах далее будет использована более простая Гукова модель.

Покажем, что предлагаемая точка зрения способна воспроизводить наблюдаемые в экспериментах явления. В качестве инварианта  $\sigma_c$  в формуле (6.3) выберем среднее (гидростатическое) напряжение

$$\sigma_c = \frac{1}{3}(\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_\alpha).$$

Здесь символами  $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_\alpha$  обозначены главные напряжения в точках среды, действующие вдоль осей  $r, \theta, \alpha$  в сферической системе координат. В качестве скалярной характеристики отрывных усилий  $\sigma_a$  на поверхности включения используем компоненту тензора напряжений  $\sigma_r$

$$\sigma_a = \sigma_r.$$

В качестве основных характеристик для расчета условий появления повреждений  $\sigma_c$  и  $\sigma_a$  выбраны величины, наиболее точно указывающие места, где повреждения возникают. Ими являются в материале полюса сферических частиц [165]. Используем аналитическое решение [257]. Эластомер считается несжимаемой средой (коэффициент Пуассона матрицы равен 0,5).

Осуществим расчеты для конкретного материала. Пусть это будет эластомер Cis-4. Эксперименты выполнены Парком и Джентом [165]. Их можно воспроизвести в расчетах, выбирая функции в виде

$$g_c = b_c \sigma_c^{n_c} \exp\left(-\frac{u_c}{c_R \theta}\right), \quad (6.10)$$

$$g_a = b_a \sigma_a^{n_a} \exp\left(-\frac{u_a}{c_R \theta}\right)$$

и следующие значения входящих в них величин:

$$b_c \exp\left(-\frac{u_c}{c_R \theta}\right) = 7,17 \cdot 10^7 \text{ МПа}^{-3,3} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1},$$

$$b_a \exp\left(-\frac{u_a}{c_R \theta}\right) = 8,67 \cdot 10^3 \text{ МПа}^{-3} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1},$$

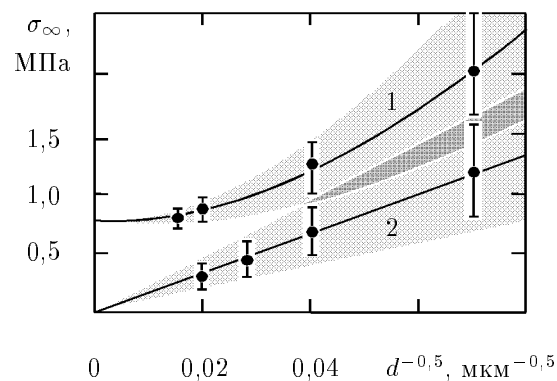
$$n_c = 3,3, \quad \sigma_c^{\min} = 1,7 \text{ МПа}, \quad \sigma_c^{\max} = \infty,$$

$$n_a = 3, \quad \sigma_a^{\min} = 0, \quad \sigma_a^{\max} = \infty.$$

Модуль сдвига среды равен 0,5 МПа. Для скорости приложения нагрузки на бесконечности  $\sigma'_\infty$  выбираем значение 0,001 МПа/с (к сожалению, в работе [165] данная характеристика не указана).

Результаты вычислений показаны на рис. 6.5. Расчет выполнен Комар Л. А. На графике показана зависимость действующих на бесконечности одноосных растягивающих напряжений  $\sigma_\infty$ , при которых наблюдается появление дефекта в системе, от

Рис. 6.5. Зависимость приложенных на бесконечности напряжений  $\sigma_\infty$ , вызывающих появление 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



диаметра сферической частицы  $d$  в степени  $-0,5$ . Именно в таких координатах представлены в работе Парка и Джента экспериментальные данные [165]. Там же сделан вывод о разумности аппроксимации эмпирических результатов в указанных координатах линейной зависимостью напряжений  $\sigma_\infty$ , вызывающих появление повреждения в системе, от диаметра частицы  $d^{-0,5}$

$$\sigma_\infty = a + \frac{b}{\sqrt{d}}.$$

В наших же расчетах линейная связь получилась только для условия адгезионного разрушения. Однако, нелинейная зависимость для условия когезионного разрушения в системе тоже хорошо согласуется с экспериментальными данными. Соответствие теоретических и экспериментальных результатов обнаруживается не только для значений наиболее вероятных напряжений, вызывающих появление повреждений в матрице, но и для величин их вероятных разбросов. Это говорит о следующем. Кинетико-статистический подход позволяет моделировать зависимость прочности системы бесконечная матрица — частица наполнителя от размера включения. При этом диаметр частицы измеряется сотнями или тысячами микрометров. Это масштабный уровень на четыре порядка больше размеров отдельных полимерных клубков. Поэтому, в основе рассматриваемого масштабного эффекта прочности не могут лежать особенности молекулярного взаимодействия полимерных цепей с частицами наполнителя (особые слои на границе частицы, перестройки полимерных цепей и т. д.).

Хорошо известен следующий экспериментальный факт. Накопление повреждений в слабонаполненном эластомере находится в зависимости от размеров включений и происходит не мгновенно от всех частиц наполнителя, а растянуто во времени (рис. 6.6). Точно такая же закономерность получается и при вычислении роста адгезионных отслоений в материале, включения в котором находятся на большом расстоянии друг от друга (рис. 6.7). При расчете полагалось, что расстояние между сферическими частицами в гуковой матрице достаточно велики (больше пяти радиусов) и отслоение от частиц происходит сразу по всей поверхности контакта.

- *В отличие от обычных критериев прочности термofлуктуационное (кинетико-статистическое) описание позволяет учитывать зависимость момента появления повреждений от размеров включений и скоростей нагружения материала. При этом термofлуктуационное описание момента появления повреждений хорошо*

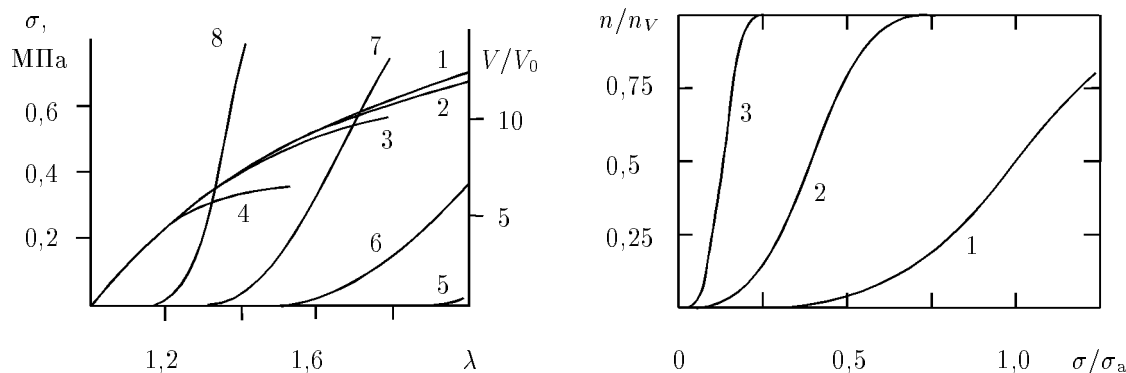


Рис. 6.6. Влияние размера частиц наполнителя (10 % по объему материала) на вид кривых растяжения (1–4) и кривые дилатации (5–8) полиуретанового каучука, наполненного сферическими включениями: 1 и 5 — углеродная сажа Р33 (0,2 мкм), 2–4 и 6–8 полистирол с диаметрами включений 40, 200 и 2000 мкм соответственно. Дилатация вызывается нарушением адгезионных связей

Рис. 6.7. 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),  $5r_{pat}$  (2),  $50r_{pat}$  (3).  $n$  и  $n_V$  — число отслоившихся включений и число частиц в образце,  $\sigma$  — напряжения, действующие на удалении от включений,  $\sigma_a$  — напряжения, для которых вероятность появления адгезионного отслоения около частицы радиуса  $r_{pat}$  равна 0,5

*моделирует масштабный эффект прочности около частиц наполнителя с характерными размерами от одного до десятков тысяч микрон, объяснить который не в состоянии теории, связывающие масштабный эффект с процессами на поверхностях включений.*

- Термофлуктуационное описание появления повреждений позволяет рассчитывать статистические характеристики роста поврежденности материала.
- В отличие от статистических теорий прочности термофлуктуационная модель не требует изначального существования в эластомере множества ярко выраженных дефектов, способных к мгновенному прорастанию (как это полагается в теориях, построенных с помощью идеи наличия в материале слабого звена).

### 6.3.5. Факторы времени и пространства при анализе условий появления повреждений в системе с сильно неоднородным полем напряжений

Неожиданные результаты обнаруживаются в рамках используемого подхода при анализе условий появления повреждений в композите, включения которого расположены недалеко друг от друга. Решение задачи в объемном случае представляет собой трудоемкую вычислительную проблему. Нашей целью является иллюстрация новых качественных выводов. Поэтому для примера выбрана простая математическая модель. Она описывает главные черты поведения связующего в композитном материале (существенную неоднородность напряжений, контакт с наполнителем), позволяет вычислять эффективные свойства среды.



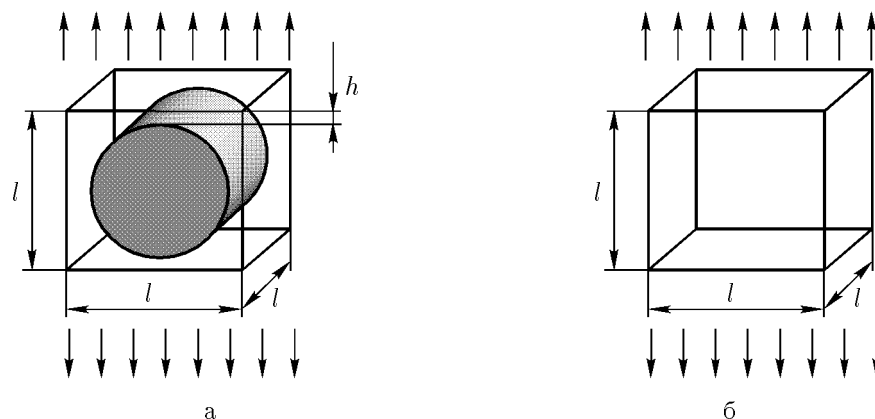


Рис. 6.8. Ячейка периодичности (а) и эквивалентный ей по размерам элемент чистого связующего (б), используемые для сравнения расчетных значений условий когезионного разрушения при нагружении материалов с одинаковой макроскопической скоростью деформирования

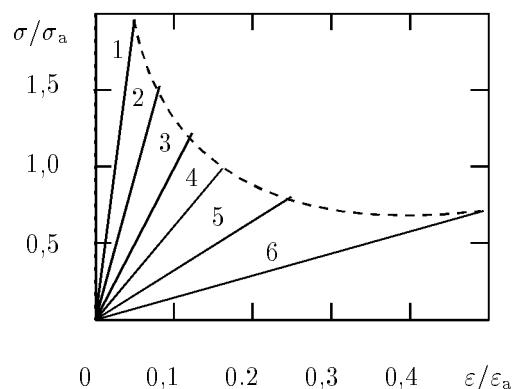
Пусть эластомер наполнен одинаковыми цилиндрическими волокнами бесконечной длины, ориентированными параллельно друг другу. Структура его периодична. В сечении композита, проведенном перпендикулярно направлению волокон, наполнитель представлен кругами с центрами в узлах правильной прямоугольной решетки. Материал находится в условиях одноосного макроскопического растягивающего напряжения. Нас интересует влияние фактора времени на особенности появления повреждений в связующем.

Сравним результаты двух расчетов условий когезионного разрушения: 1) в одной ячейке композитного материала с толщиной ячейки вдоль оси ориентации волокон  $l$  (рис. 6.8, а); 2) в аналогичном объеме связующего без волокна (рис. 6.8, б). Вычисления, результаты которых представлены в данном подразделе, осуществлены Лебедевым С. Н. На рисунках символом  $l$  обозначено расстояние между центрами волокон в сечении композита. Полагаем, что наполнитель абсолютно твердый и прочно приклеен к матрице. Расстояние между волокнами равно 0,1 расстояния между их центрами ( $h = 0,1l$ ). Для простоты вычислений возьмем величину  $\sigma_c^{\min}$  в формуле (6.10), равную нулю, а  $n_c$  равное трем. В обоих случаях сравниваемые материалы деформируем с одинаковой макроскопической скоростью (моделируется ситуация, в которой образцы из чистого эластомера и композита испытываются на растяжение с одинаковыми скоростями движения захватов). Естественно, что в этих условиях скорость изменения напряжений в наиболее нагруженных частях связующего композита будет существенно выше, чем в ненаполненном эластомере. Обсуждаемые ниже расчеты выполнены методом граничных интегральных уравнений в предположении малых упругих деформаций. Коэффициент Пуассона полагается равным 0,495.

Нас интересует значение макроскопического растягивающего напряжения, при котором вероятность появления когезионного разрушения в выбранном нами элементе композитного материала равна 0,5. В результате расчетов установлено следующее. В исследуемой ячейке разрывные макроскопические растягивающие напряжения оказываются на 49% больше, чем в аналогичном объеме чистого связующего. Это говорит о том, что ячейка более стойка к когезионному разрушению.

- *В рассматриваемом примере неоднородно нагруженный материал с ярко выраженными концентраторами напряжений разрушается при более высоких напряжениях,*

Рис. 6.9. Зависимость эффективного растягивающего напряжения  $\sigma$  от эффективной деформации  $\varepsilon$  вдоль оси макроскопического нагружения. Траектории нагружения отрываются в момент, когда вероятность появления разрыва связующего в ячейке композита равна 0,5.  $h/l$  в ячейке: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,15; 4 — 0,2; 5 — 0,3; 6 — 0,5.  $\sigma_a$  и  $\varepsilon_a$  — напряжения и деформации в ячейке из чистого связующего (без наполнителя) в момент, когда вероятность появления в ней когезионного разрыва равна 0,5



*чем однородно нагруженный материал в тех же условиях деформирования.*

Повышение прочности эластомера в ячейке происходит несмотря на то, что композит представляет собой материал с концентраторами напряжений. В нем действуют два противоположно направленных механизма. С одной стороны, высокое значение напряжений в зазорах между волокнами понижает значение макроскопических нагрузок, при которых появляются когезионные разрывы. С другой, повышению когезионной прочности связующего способствуют: 1) существенное уменьшение объемов матрицы, противодействующих нагружению (объемов, где возможно появление разрушающих флуктуаций); 2) высокая скорость роста напряжений в перегруженных областях (что означает уменьшение интервала времени, на котором ожидается появление флуктуаций). Возможно, этим объясняется экспериментально наблюдаемая более высокая прочность некоторых композитов по сравнению с прочностью чистого эластомера без наполнителя.

Рассматриваемый эффект тем ярче, чем выше наполнение композита твердой фазой (рис. 6.9). В этом случае уменьшаются зазоры между включениями, внешнему нагружению противодействуют очень малые объемы связующего, скорость роста в них напряжений становится очень высокой.

## 6.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной главе диссертационной работы осуществлено следующее.

1. 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.
2. 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.

3. Предложено термофлуктуационное (кинетико-статистическое) описание условия появления адгезионных и когезионных повреждений в эластомерной матрице композитного материала. 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предложена система определяющих уравнений, позволяющих описывать процессы в наполненных и ненаполненных эластомерах, содержащих растворенные жидкие и газовые компоненты. Рассматриваются особенности моделирования напряженно-деформированного состояния, релаксационные переходы, тепло- и массообмен как в объеме эластомера, так и на его границах, как на структурном, так и на макроскопическом уровнях материала. Метод исследования на объективность смеси континуумов обобщен на анализ возможной математической записи граничных условий и анализ макроскопических законов поведения композиционного материала. Переход от структурного к макроскопическому уровню предлагается осуществлять с помощью оператора сглаживающего осреднения. Показано, что термофлуктуационную природу возникновения микроповреждений целесообразно учитывать с помощью вероятностного пространственно-временного описания. Практическая ценность работы иллюстрируется решением конкретных задач.

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 имеющих 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савин Г. Н., Подстригач Я. С. О влиянии диффузионных процессов на напряженное состояние деформируемых тел // Проблемы механики деформируемого твердого тела. Л., 1970. — С. 391–403.
2. Лыков А. В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1978. — 480 с.
3. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. — 464 с.
4. Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986. — 288 с.
5. Рушицкий Я. Я. Элементы теории смеси. Киев: Наук. думка, 1991. — 160 с.
6. Atkin R. J., Crain R. E. Continuum theory of mixtures; basic theory and historical development // Quart. J. Mech. Appl. Math. — 1976. — V. 29, N. 2. — P. 209–244.
7. Bedford A., Drumheller D. S. Theories of immiscible and structured mixtures // Int. J. Eng. Sci. — 1983. — V. 21, N. 8. — P. 863–960.
8. Любов Б. Я., Фастов Н. С. Влияние концентрации напряжений на процессы диффузии в твердых растворах // ДАН СССР. — 1952. — Т. 84, № 5. — С. 939–941.
9. Павлина В. С. О взаимодействии процессов деформации и физико-химических явлений в упруговязких телах // Математические методы и физико-механические поля. Киев, 1978. — Вып. 7. — С. 64–67.
10. Павлина В. С. Кинетические уравнения упруговязкого деформирования твердых тел при наличии физико-химических явлений // ДАН УССР. — 1978. — Сер. А. — Т. 5. — С. 440–443.
11. Подстригач Я. С. Диференціальні рівняння задачі термодифузії в твердому деформованому ізотропному тілі // Доп. АН УРСР. — 1961. — № 2. — С. 169–171.
12. Подстригач Я. С., Павлина В. С. Дифференциальные уравнения термодинамических процессов в n-компонентном твердом растворе // Физико-химическая механика материалов. — 1965. — Т. 1, № 4. — С. 383–389.
13. Подстригач Я. С., Павлина В. С. Диффузионные процессы в упруговязком деформируемом теле // Прикл. механика. — 1974. — Т. 10, вып. 5. — С. 47–53.
14. Hashino T., Matsushita H., Naito S. An irreversible thermodynamic approach to the diffusion in solids accompanied by deformation // Techn. Reports Inst. Atom. Energy. Kyoto Univ. — 1981. — N. 186. — P. 1–11.
15. Петров Н., Рангелова Р. Термодинамичен модел на дифузия с памет в деформируема среда // Теорет. прикл. мех. — 1977. — Т. 8, № 3. — С. 66–72.
16. Biot M. A. Variational lagrangian-thermodynamics of nonisothermal finite strain mechanics of porous solids and thermomolecular diffusion // Int. J. Sol. Struct. — 1977. — V. 13. — P. 579–597.
17. Седов Л. И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1976. — 536 с.
18. Баренблатт Г. И. О некоторых неустановившихся движениях жидкости и газа в пористой среде // ПММ. — 1952. — Т. 16, № 1. — С. 67–78.
19. Баренблатт Г. И., Вишик И. М. О конечной скорости распространения в задачах нестационарной фильтрации жидкости и газа // ПММ. — 1956. — Т. 20, № 3. — С. 411–417.

20. Зельдович Я. Б., Компанеец А. С. К теории распространения тепла при теплопроводности, зависящей от температуры // Сб. к семидесятилетию академика А. Ф. Иоффе. — М.: Изд-во АН СССР, 1950. — С. 61–71.
21. Cattaneo C. Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantée // *Comp. Rend.* — 1958. — V. 247, N. 4. — P. 431–433.
22. Vernotte P. Les paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur // *Comp. Rend.* — 1958. — V. 246, N. 22. — P. 3154–3155.
23. Лыков А.В. Применение методов термодинамики необратимых процессов к исследованию тепло- и массообмена // *Инженерно-физ. журн.* — 1965. — Т. 9, № 3. — С. 287–304.
24. Cohen D. S., White Jr A. B. Sharp fronts due to diffusion and stress at the glass transition in polymers // *J. Polym. Sci. — Part B.* — 1989. — V. 27. — P. 1731–1747.
25. Cohen D. S., White Jr A. B. Sharp fronts due to diffusion and viscoelastic relaxation in polymers // *SIAM J. Appl. Math.* — 1991. — V. 51. — P. 472–483.
26. Edwards D. A., Cohen D. S. An unusual moving boundary condition arising in anomalous diffusion problems // *SIAM J. Appl. Math.* — 1995. — V. 55. — P. 662–676.
27. Edwards A. D., Cohen D. S. The effect of a changing diffusion coefficient in super-Case II polymer-penetrant systems // *IMA J. Appl. Math.* — 1995. — V. 55. — P. 49–66.
28. Edwards D. A. Constant front speed in weakly diffusive non-Fickian system // *SIAM J. Appl. Math.* — 1995. — V. 55. — P. 1039–1058.
29. Edwards D. A. Non-Fickian diffusion in thin polymer films // *J. Polym. Sci. — Part B.* — 1996. — V. 34. — P. 981–997.
30. Camera-Roda G., Sarti G. C. Non-Fickian mass transport through polymers: a viscoelastic theory // *Trans. Theory Stat. Physics.* — 1986. — V. 15. — P. 1023–1032.
31. Camera-Roda G., Sarti G. C. Mass transport with relaxation in polymers // *AIChE J.* — 1990. — V. 36. — P. 851–860.
32. Colombo I., Grassi M., Fermeglia M., Lapasin R., Pricl S. Modeling phase transitions and sorption desorption kinetics in thermo-sensitive gels for controlled drug delivery systems // *Fluid Phase Equilibria.* — 1996. — V. 116. — P. 148–161.
33. Depireux N., Lebon G. An extended thermodynamics modeling of non-Fickian diffusion // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* — 2001. — V. 96. — P. 105–117.
34. Ichianagi M. A contribution to extended irreversible thermodynamics // *Physica. — Part A.* — 1995. — V. 215. — P. 123–137.
35. Jou D., Casas-Vázquez. Extended irreversible thermodynamics and its relation with other continuum approaches // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* — 2001. — V. 96. — P. 77–104.
36. Del Castillo L. F., Criado-Sancho M., Jou D. Nonequilibrium chemical potential and shear-induced migration of polymers in dilute solutions // *Polymer.* — 2000. — V. 41. — P. 2633–2638.
37. Criado-Sancho M., Jou D., Del Castillo L. F., Casas-Vázquez J. Shear induced polymer migration: analysis of the evolution of concentration profiles // *Polymer.* — 2000. — V. 41. — P. 8425–8432.
38. Jou D., Criado-Sancho M., Del Castillo L. F., Casas-Vázquez J. A thermodynamic model for shear-induced concentration banding and macromolecular separation // *Polymer.* — 2001. — V. 42. — P. 6239–6245.
39. Truesdell C., Toupin R. A. The classical field theories // *Encyclopedia of Physics.* Edited by S. Flugge, Berlin, 1960. — V. III/I. — P. 226–793.
40. Adkins J. E. Diffusion of fluids through aeolotropic highly elastic solids // *Arch. Rat. Mech. Anal.* — 1964. — V. 15. — P. 222–234.

41. Adkins J. E. Non-linear diffusion. III. Diffusion through isotropic highly elastic solids // *Phil. Trans. Roy. Soc. — Part A.* — 1964. — V. 256. — P. 301–316.
42. Atkin R. J., Chadwick P., Steel T. R. Uniqueness theorems for linearized theories of interacting continua // *Mathematika.* — 1967. — V. 14. — P. 27–42.
43. Crochet M. J., Naghdi P. M. On constitutive equations for flow of fluid through an elastic solid // *Int. J. Eng. Sci.* — 1966. — V. 4. — P. 383–401.
44. Green A. E., Adkins J. E. A contribution to the theory of non-linear diffusion // *Arch. Rat. Mech. Anal.* — 1964. — V. 15. — P. 235–246.
45. Green A. E., Naghdi P. M. A dynamical theory of interacting continua // *Int. J. Eng. Sci.* — 1965. — V. 3. — P. 231–241.
46. Green A. E., Steel T. R. Constitutive equations for interacting continua // *Int. J. Eng. Sci.* — 1966. — V. 4. — P. 483–500.
47. Green A. E., Naghdi P. M. The flow of fluid through an elastic solid // *Acta Mech* — 1970. — V. 9. — P. 329–340.
48. Steel T. R. Application of a theory of interacting continua // *J. Mech. Appl. Math.* — 1967. — V. 20. — P. 57–72.
49. Truesdell C. Rational thermodynamics. A course of lectures on selected topics. — N. Y.: McGraw-Hill, 1969. — 208 p.
50. Дэй У.А. Термодинамика простых сред с памятью.— М.: Мир, 1974.— 192 с.
51. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures. — John Wiley & Sons, 1998. — 486 p.
52. Трусделл К. Первоначальный курс рациональной механики сплошных сред.— М.: Мир, 1975.— 592 с.
53. De Boer R. Highlights in the historical development of the porous media theory // *Appl. Mech. Rev.* — 1996. — V. 49. — P. 201–262.
54. De Boer R. Theory of porous media — past and present // *ZAMM* — 1998. — V. 78. — P. 441–466.
55. Bennethum L. S., Cushman J. H. Multiscale, hybrid mixture theory for swelling systems — I: Balance laws // *Int. J. Engng Sci.* — 1996. — V. 34. — P. 125–145.
56. Bennethum L. S., Cushman J. M. Multiscale, hybrid mixture theory for swelling-systems — II: Constitutive theory // *Int. J. Engng Sci.* — 1996. — V. 34. — P. 147–169.
57. Murad M. A., Cushman J. H. Multiscale flow and deformation in hydrophilic swelling porous media // *Int. J. Engng Sci.* — 1996. — V. 34. — P. 313–338.
58. Lee Y. M., Martin C. J. A reciprocal theorem for a mixture of interacting continuous media // *Int. J. Eng. Sci.* — 1975. — V. 13, N. 11. — P. 979–991.
59. Huyghe J. M., Janssen J. D. Quadriphasic mechanics of swelling incompressible porous media // *Int. J. Eng. Sci.* — 1997. — V. 35. — P. 793–802.
60. Larche F., Cahn J. W. A Nonlinear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress // *Acta Metallurgica.* — 1978. — V. 26. — P. 53–60.
61. Svistkov A. L. Mechanical properties and mass transfer of viscoelastic deformable media // *Int. J. Eng. Sci.* — 2001. — V. 39. — P. 1509–1532.
62. Bowen R. M. Incompressible porous media models by use of the theory of mixtures // *Int. J. Eng. Sci.* — 1980. — V. 18. — P. 1129–1148.
63. Samohýl I., Rabst W. The Eshelby relation in mixtures // *I. J. Non-linear Mech.* — 1997. — V. 32. — P. 227–233.
64. Samohýl I. Thermodynamics of non-reacting mixtures of any symmetry with heat conduction, diffusion and viscosity // *I. J. Non-linear Mech.* — 1997. — V. 32. — P. 235–240.
65. Денисюк Е. Я., Терешатов В. В. Теория механо-диффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в шитых эластомерах // *ПМТФ.* — 1997. — Т. 38, № 6. — С. 115–129.



66. Bennethum L. S., Cushman J. H., Murad M. A. Clarifying mixture theory and the macroscale chemical potential for porous media // *Int. J. Engng Sci.* — 1996. — V. 34. — P. 1611–1621.
67. Bennethum L. S., Murad M. A., Cushman J. H. Macroscale thermodynamics and the chemical potential for swelling porous media // *Transport in Porous Media.* — 2000. — V. 39. — P. 187–225.
68. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия. — 1978. — 544 с.
69. Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. — 1989. — 344 с.
70. Green A. E., Naghdi P. M. On continuum thermodynamics // *Arch. Rat. Mech. Anal.* — 1972. — V. 48. — P. 352–378.
71. Binder K. Collective diffusion, nucleation and spinodal decomposition in polymer mixtures // *J. Chem. Phys.* — 1983. — V. 79. — P. 6387–6409.
72. De Gennes P. G. Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends // *J. Chem. Phys.* — 1980. — V. 72. — P. 4756–4763.
73. He D. Q., Nauman E. B. On spinodal decomposition of binary polymer blends under shear flows // *Chem. Eng. Sci.* — 1997. — V. 52. — P. 481–496.
74. Matsuoka T., Yamamoto S. Computer simulation of phase separation in binary polymer mixtures // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1995. — V. 57. — P. 353–362.
75. Митлин В. С., Маневич Л. И., Ерухимович И. Я. Образование кинетически стабильной доменной структуры в процессе спиноподального распада бинарных полимерных смесей // *ЖЭТФ.* — 1985. — Т. 88. — С. 495–506.
76. Митлин В. С., Маневич Л. И. Переход к термодинамическому равновесию через перестройки метастабильных структур при спиноподальном распаде бинарных смесей полимеров // *Высокомолекулярные соед.* — 1988. — Сер. А. — Т. 30, № 1. — С. 9–15.
77. Green A. E., Naghdi P. M. A unified procedure for construction of theories of deformable media. I. Classical continuum physics // *Proc. R. Soc. Lond.* — 1995. — Ser. A. — V. 448. — P. 335–356.
78. Green A. E., Naghdi P. M. A unified procedure for construction of theories of deformable media. II. Generalized continua // *Proc. R. Soc. Lond.* — Ser. A. — 1995. — V. 448. — P. 357–377.
79. Green A. E., Naghdi P. M. A unified procedure for construction of theories of deformable media. III. Mixtures of interacting continua // *Proc. R. Soc. Lond.* — Ser. A. — 1995. — V. 448. — P. 379–388.
80. Green A. E., Naghdi P. M. An extended theory for incompressible viscous fluid flow // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* — 1996. — V. 66. — P. 233–255.
81. Mullins L., Tobin N. R. Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1965. — V. 9. — P. 2993–3009.
82. Harwood J. A. C., Mullins L., Payne A. R. Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1965. — V. 9. — P. 3011–3021.
83. Govindjee S., Simo J. C. A micro-mechanically based continuum damage model for carbon black filled rubbers incorporating Mullins effect // *J. Mech. Phys. Solids.* — 1991. — V. 39. — P. 87–112.
84. Schapery R. A. A theory of mechanical behavior of elastic media with growing damage and other changes in structure // *J. Mech. Phys. Solids.* — 1990. — V. 38. — P. 215–253.
85. Bergström J. S. Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers // *J. Mech. Phys. Solids.* — 1998. — V. 46. — P. 931–954.

86. Bueche F. Mullins' effect and rubber-filler interaction // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1961. — V. 5. — P. 271–281.
87. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. Прочность аморфных и кристаллизующихся каучукоподобных полимеров // *ДАН СССР.* — 1944. — Т. 45, № 7. — С. 308–311.
88. Mullins L., Tobin N. R. Theoretical model for the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber // *Rubb. Chem. Techn.* — 1957. — V. 30. — P. 551–571.
89. Dannenberg E. M. The effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubber // *Rubb. Chem. Techn.* — 1975. — V. 48. — P. 410–444.
90. Coleman B. D., Gurtin M. E. Thermodynamics with internal state variables // *J. Chem. Phys.* — 1967. — V. 47. — P. 597–613.
91. Астарита Д., Марруччи Д. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. — М.: Мир, 1978. — 312 с.
92. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. — М.: Химия, 1979. — 368 с.
93. Dafalias Y. F. Constitutive model for large viscoelastic deformations of elastomeric materials // *Mech. Res. Comm.* — 1991. — V. 18. — P. 61–66.
94. Lion A. A constitutive model for carbon black filled rubber: experimental investigations and mathematical representations // *J. Cont. Mech. Therm.* — 1996. — V. 8. — P. 153–169.
95. Hausler K., Sayir M. B. Nonlinear viscoelastic response of carbon black reinforced rubber derived from moderately large deformations in torsion // *J. Mech. Phys. Solids.* — 1995. — V. 43. — P. 295–318.
96. Новокшанов Р. С., Роговой А. А. О построении эволюционных определяющих уравнений // *Сб. Математическое моделирование систем и процессов.* Пермь: ПГУ, 2001. — Т. 9. — С. 103–109.
97. Simo J. C. On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model: formulation and computational aspects // *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.* — 1987. — V. 60. — P. 153–173.
98. Govindjee S., Simo J. C. Mullins' effect and the strain amplitude dependence of the storage modulus // *Int. J. Sol. Struct.* — 1992. — V. 29. — P. 1737–1751.
99. Holzapfel G. A., Simo J. C. A new viscoelastic constitutive model for continuous media at finite thermomechanical changes // *Int. J. Sol. Struct.* — 1996. — V. 33. — P. 3019–3034.
100. Holzapfel G. A. On large strain viscoelasticity: continuum formulation and finite element applications to elastomeric structures // *Int. J. Numer. Meth. Eng.* — 1996. — V. 39. — P. 3903–3926.
101. Lee E. H. Elastic-plastic deformation at finite strains. // *J. Appl. Mech.* — 1969. — V. 36. — P. 1–6.
102. Sidoroff F. Un modèle viscoélastique non linéaire avec configuration intermédiaire // *J. de Mécanique.* — 1974. — V. 13. — P. 679–713.
103. Govindjee S., Reese S. A presentation and comparison of two large deformation viscoelasticity models // *J. Eng. Mater. Tech.* — 1997. — V. 119. — P. 251–255.
104. Reese S., Govindjee S. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects // *Int. J. Sol. Struct.* — 1998. — V. 35. — P. 3455–3482.
105. Reese S., Wriggers P. A material model for rubber-like polymers exhibiting plastic deformation: computational aspects and a comparison with experimental results // *Comp. Meth. Appl. Eng.* — 1997. — V. 148. — P. 279–298.
106. Lion A. A physically based method to represent the thermomechanical behaviour of elastomers // *Acta Mech.* — 1997. — V. 123. — P. 1–25.

107. Lion A. On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures // *J. Mech. Phys. Solids*. — 1997. — V. 45. — P. 1805–1834.
108. Lion A. Thixotropic behaviour of rubber under dynamic loading histories: experiments and theory // *J. Mech. Phys. Solids*. — 1998. — V. 46. — P. 895–930.
109. Haupt P., Lion A., Backhaus E. On the dynamic behaviour of polymers under finite strains: constitutive modeling and identification of parameters // *Int. J. Solid Struct.* — 2000. — V. 37. — P. 3633–3646.
110. Miehe C., Keck J. Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation // *J. Mech. Phys. Solids*. — 2000. — V. 48. — P. 323–365.
111. Пальмов В. А. Реологические модели в нелинейной механике деформируемых тел // *Успехи механики*. — 1980. — Т. 3, № 3. — С. 75–115.
112. Пальмов В. А. Сравнение методов декомпозиции деформации в нелинейной вязкоупругости и упруго-пластичности // *Сб. Упругость и неупругость (посвящен 90-летию со дня рождения А. А. Ильюшина)*, М.: МГУ. — 2001. — С. 81–87.
113. Пальмов В. А., Штайн Е. Разложение упругопластической деформации на упругую и пластическую составляющие // *Сб. Математическое моделирование систем и процессов*. Пермь: ПГУ, 2001. — Т. 9. — С. 110–126.
114. Palmov V. A. Comparison of different approaches in viscoelastoplasticity for large strains // *ZAMM*. — 2000. — V. 80. — P. 801–806.
115. Яновский Ю. Г., Басистов Ю. А., Згаевский В. Э., Власов А. В., Карнет Ю. Н. Иерархические модели в механике гетерогенных сред // *Физическая мезомеханика*. — 1999. — Т. 2, № 3. — С. 23–45.
116. Яновский Ю. Г., Згаевский В. Э. Иерархическое моделирование механического поведения и свойств гетерогенных сред // *Физическая мезомеханика*. — 2001. — Т. 4, № 3. — С. 63–71.
117. Яновский Ю. Г., Образцов И. Ф. Некоторые аспекты компьютерного моделирования структуры и микромеханических свойств перспективных полимерных композиционных материалов // *Физическая мезомеханика*. — 1998. — Т. 1, № 1. — С. 135–142.
118. Згаевский В. Э., Яновский Ю. Г. Механические характеристики слоя макромолекул вблизи поверхности наполнителя // *Механика композиционных материалов и конструкций*. — 1997. — Т. 3, № 1. — С. 105–112.
119. Згаевский В. Э., Яновский Ю. Г., Власов А. Н., Балабаев Н. К., Карнет Ю. Н. Структура и микромеханические свойства межфазных слоев полимерных матричных композитов // *Механика композиционных материалов и конструкций*. — 1999. — Т. 5, № 2. — С. 109–122.
120. Burr A., Monnerie L. On the stress, strain and energy density repartitions in particle-reinforced elastomer networks // *Polymer*. — 2000. — V. 41. — P. 5909–5919.
121. Адамов А. А., Голотина Л. А., Кожевникова Л. Л., Мошев В. В. Проблема континуализации для зернистых композитов на основе анализа их мезоуровня // *Физическая мезомеханика*. — 1999. — Т. 2. — № 3. — С. 109–113.
122. Moshev V. V., Evlampieva S. E. Discrete models of failure for particulate polymer composites // *Pol. Eng. Sci.* — 1997. — V. 37. — P. 1348–1358.
123. Мошев В. В. Кожевникова Л. Л. Высокоэффективная структурная ячейка для наполненных частицами композитов // *Мех. комп. матер. констр.* — 1996. — Т. 2, № 1. — С. 70–76.
124. Moshev V. V., Kozhevnikova L. L. Pressure reinforcement of particulate polymeric composites originated by adhesive debonding // *J. Adhesion*. — 1996. — V. 55. — P. 197–207.

125. Moshev V. V., Kozhevnikova L. L. Unit cell evolution in structurally damageable particulate-filled elastomeric composites under simple extension // *J. Adhesion.* — 1996. — V. 55. — P. 209–219.
126. Moshev V. V., Kozhevnikova L. L. Highly predictive structural cell for particulate polymeric composites // *J. Adhesion.* — 1997. — V. 62. — P. 169–186.
127. Moshev V. V., Kozhevnikova L. L. Predictive potentialities of a cylindrical structural cell for particulate elastomeric composites // *Int. J. Solids Struct.* — 2000. — V. 37. — P. 1079–1097.
128. Гаришин О. К. Структурно-статистическая модель наполненного композита и ее применение для исследования процессов разрушения // *Каучук и резина.* — 2000. — № 2. — С. 16–18.
129. Garishin O. S., Moshev V. V. Modeling of mechanical behaviour of damageable particulate composites // *Theor. Appl. Frac. Mech.* — 1999. — V. 31. — P. 61–66.
130. Moshev V. V., Garishin O. K. Physical discretization approach to evaluation of elastic moduli of highly filled granular composites // *Int. J. Solids Struct.* — 1993. — V. 30. — P. 2347–2355.
131. Moshev V. V., Golotina L. A., Garishin O. S. Continuum models for damageable particulate composites based on structural formulation // *J. Adhesion.* — 1998. — V. 65. — P. 207–216.
132. Zhong X. A., Knauss W. G. Analysis of interfacial failure in particle-filled elastomers // *Trans. ASME* — 1997. — V. 119. — P. 198–204.
133. Победря Б. Е. Механика композиционных материалов. — М.: МГУ, 1984. — 336 с.
134. Вильдеман В. Э., Соколкин Ю. В., Ташкинов А. А. Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов. М.: Наука. Физматлит, 1997. — 288 с.
135. Соколкин Ю. В., Ташкинов А. А. Механика деформирования и разрушения структурно неоднородных тел // М.: Наука, 1984. — 116 с.
136. Miehe C., Schröder J., Schotte J. Computational homogenization analysis in finite plasticity. Simulation of texture development in polycrystalline materials // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* — 1999. — V. 171. — P. 387–418.
137. Gray W. G., Hassanizadeh S. M. Macroscale continuum mechanics for multiphase porous-media flow including phases, interfaces, common lines and common points // *Adv. Water Resour.* — 1998. — V. 21. — P. 61–281.
138. Чуи К. Введение в вейвлеты. М.: Мир, 2001. — 416 с.
139. Chen J.-S., Pan C., Wu C.-T., Liu W. K. Reproducing kernel particle methods for large deformation analysis of non-linear structures // *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* — 1996. — V. 139. — P. 195–227.
140. Chen J.-S., Pan C., Wu C.-T. Large deformation analysis of rubber based on a reproducing kernel particle method // *Comput. Mech.* — 1997. — V. 19. — P. 211–227.
141. Hardee E., Chang K.-H., Grindeanu I., Yoon S., Kaneko M., Chen J.-S. A structural non-linear analysis workspace (SNAW) based on meshless methods // *Adv. Eng. Software.* — 1999. — V. 30. — P. 153–175.
142. Liu W. K., Hao S., Belytschko T., Li S. F., Chang C. T. Multiple scale meshfree methods for damage fracture and localization // *Computational Materials Sci.* — 1999. — V. 16. — P. 197–205.
143. Drozdov A. D. A constitutive model for nonlinear viscoelastic media // *Int. J. Solids Struct.* — 1997. — V. 34. — P. 2685–2707.
144. Drozdov A. D. The effect of temperature on the viscoelastic response of rubbery polymers at finite strains. E-print: arXiv:cond-mat/0010407. — 31 P.

145. Green M. S., Tobolsky A. V. A new approach to the theory of relaxing polymeric media // *J. Chem. Phys.* — 1946. — V. 14. — P. 80–92.
146. Lodge A. S. Constitutive equations from molecular network theories for polymer solutions // *Rheol. Acta.* — 1968. — V. 7. — P. 379–392.
147. Tanaka F., Edwards S. F. Viscoelastic properties of physically cross-linked networks. Transient network theory // *Macromolecules.* — 1992. — V. 25. — P. 1516–1523.
148. Yamamoto M. The visco-elastic properties of network structure. 1. General formalism // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1956. — V. 11. — P. 413–421.
149. Aksel N., Hübner C. The influence of dewetting in filled elastomers on the changes of their mechanical properties // *Arch. Appl. Mech.* — 1996. — V. 66. — P. 231–241.
150. Leblanc J. L., Cartault M. Advanced torsional dynamic methods to study the morphology of uncured filled rubber compounds // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2001. — V. 80. — P. 2093–2104.
151. Phan-Thien N., Tanner R. L. A new constitutive equation derived from network theory // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* — 1977. — V. 2. — P. 353–365.
152. Phan-Thien N. A nonlinear network viscoelastic model // *J. Rheol.* — 1978. — V. 22. — P. 259–283.
153. Бартнев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. — 288 с.
154. Бартнев Г. М., Бартнева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. — 384 с.
155. Grosch K. A. The relation between the friction and visco-elastic properties of rubber // *J. Roy. Soc.* — 1963. — V. 274. — P. 21–39.
156. Moshev V. V. Interfacial friction in filled polymers initiated by adhesive debonding // *J. Adhesion.* — 1991. — V. 35. — P. 181–186.
157. Moshev V. V., Kovrov V. N., Sannicov L. S. Interfacial friction in filled polymers initiated by adhesive debonding. II. Relaxation studies // *J. Adhesion.* — 1993. — V. 43. — P. 239–243.
158. Drozdov A. D., Dorfmann A. Finite viscoelasticity of filled rubbers: experiments and numerical simulation E-print: arXiv:cond-mat/0110110. — 33 P.
159. Drozdov A. D., Dorfmann A. Finite viscoelasticity of filled rubbers: the effects of preloading and thermal recovery E-print: arXiv:cond-mat/0110269. — 37 P.
160. Drozdov A. D., Dorfmann A. A concept of polymeric networks with sliding junctions for the time-dependent response of filled elastomers. E-print: arXiv:cond-mat/0111280. — 37 P.
161. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. — 440 с.
162. Drozdov A. D. A tube concept in rubber viscoelasticity. E-print: arXiv:cond-mat/0105521. — 27 P.
163. Oberth A. E. Principle of strength reinforcement in filled rubbers // *Rub. Chem. Techn.* — 1967. — V. 40. — P. 1337–1363.
164. Schwarzl F. R., Bree H. W., Nederveen C. J. Mechanical properties of highly filled elastomers. I. Relationship between filler characteristics, shear moduli and tensile properties // *Proc. 4th Int. Congr. Rheol.* — 1965. — V. 3. — P. 241–263.
165. Gent A. N., Park B. Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion // *J. Mater. Sci.* — 1984. — V. 19. — P. 1947–1956.
166. Park S. W., Schapery R. A. A viscoelastic constitutive model for particulate composites with growing damage // *Int. J. Solids Struct.* — 1997. — V. 34. — P. 931–947.

167. Vratsanos L. A., Farris R. J. A predictive model for the mechanical behavior of particulate composites. Part II. Comparison of model predictions to literature data // *Polymer Eng. Sci.* — 1993. — V. 33. — P. 1466–1474.
168. Бартенеv Г. М. О некоторых закономерностях прочности резины на разрыв // *ДАН СССР.* — 1952. — Т. 82, № 1. — С. 49–52.
169. Kase S. A theoretical analysis of the distribution of tensile strength of vulcanized rubber // *J. Polymer Sci.* — 1953. — V. 11. — P. 425–431.
170. Kawabata S., Blatz P. J. Creep failure studies on SBR vulcanizates // *Rub. Chem. Tech.* — 1966. — V. 39. — P. 923–939.
171. Журков С. Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел // *Вестн. АН СССР.* — 1968. — № 3. — С. 46–52.
172. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. — 560 с.
173. Бартенеv Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. — 280 с.
174. Петров В. А., Савицкий А. В. Термофлуктуационная природа размерного эффекта прочности // *ДАН СССР.* — 1975. — Т. 224, № 4. — С. 806–809.
175. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978. — 328 с.
176. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. — 440 с.
177. Grosch K. A., Harwood J. A. C., Payne A. R. Hysteresis in polymers and its relation to strength // *Rub. Chem. Tech.* — 1968. — V. 41. — P. 1157–1167.
178. Разрушение. Т 7. Часть 2. М.: Мир, 1976. — 472 с.
179. Ogden R. W. Large deformation of isotropic elasticity — on the correlation of the theory and experiment for incompressible rubber-like solid // *Proc. Roy. Soc. Lond.* — 1972. — Ser. A. — V. 326. — P. 565–584.
180. Valanis K. C., Landel R. F. The strain-energy function of a hyperelastic materials in terms of the extension ratios // *J. Appl. Phys.* — 1967. — V. 38. — P. 2997–3002.
181. Green A.E., Naghdi P.M. A dynamical theory of interacting continua // *Int. J. Eng. Sci.* — 1965. — V. 3, N 2. — P. 231–241.
182. Holzapfel G. A., Simo J. C. A new viscoelastic constitutive model for continuous media at finite thermomechanical changes // *Int. J. Solids Struct.* — 1996. — V. 33. — P. 3019–3034.
183. Свистков А. Л. Дифференциальная модель вязкоупругого пластически деформируемого материала // *ПМТФ.* — 1996. — Т. 37, № 5. — С. 178–188.
184. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: ИЛ, 1953. — 240 с.
185. Mooney M. A theory of large elastic deformation // *J. Appl. Phys.* — 1940. — V. 11. — P. 582–592.
186. Rivlin R. S. Large elastic deformations of isotropic materials. 4. Further developments of the general theory // *Phil. Trans. Royal Soc.* — Ser. A. — 1948. — V. 241, N. 835. — P. 379–397.
187. Rivlin R. S. Large elastic deformations of isotropic materials. 5. Further results in the theory of torsions shear and flexure // *Phil. Trans. Royal Soc.* — Ser. A. — 1949. — V. 242, N. 845. — P. 173–195.
188. Черных К. Ф., Шубина И. М. Законы упругости для изотропных несжимаемых материалов (феноменологический подход) // *Сб. "Механика эластомеров"*. Краснодар.: КГУ. — 1977. — Т. 1. — С. 54–64.
189. Treloar L. R. G. The elasticity and related properties of rubbers // *Reports on progress in the physics.* — 1973. — V. 36, N. 7. — P. 755–826.

190. Rivlin R. S., Saunders D. W. Large elastic deformations of isotropic materials — VII. Experiments on the deformations of rubber // *Phil. Trans. Roy. Soc.* — 1951. — Ser. A. — V. 243. — P. 251–288.
191. Alexander H. A constitutive relation for rubber-like materials // *Int. J. Engn Sci.* — 1968. — V. 6. — P. 549–563.
192. Hart-Smith L. J. Elasticity parameters for finite deformations of rubber-like materials // *Z. Angew. Math. Phys.* — 1966. — V. 17. — P. 608–626.
193. Бартенев Г. М., Хазанович Т. Н. О законе высокоэластических деформаций сеточных полимеров // *Высокомол. соед.* — 1960. — Т. 2, № 1. — С. 20–28.
194. Blatz P. J., Tschoegl N. W., Sharda S. C. Strain energy function for rubber-like materials based on generalized measure of strain // *Trans. Soc. Rheology.* — 1974. — V. 18. — P. 145–161.
195. Tobish K. A three-parameter strain energy density function for filled and unfilled elastomers // *Rubber Chem. and Technol.* — 1981. — V. 54, N. 5. — P. 980–989.
196. Gent A. N. A new constitutive relation for rubber // *Rubber Chem. and Technol.* — 1996. — V. 69. — P. 59–61.
197. James H. M., Guth E. Theory of the elastic properties of rubber // *J. Chem. Phys.* — 1943. — V. 11. — N. 10. — P. 455–481.
198. Ball R. C., Doi M., Edwards S. F., Warner M. Elasticity of entangled networks // *Polymer.* — 1981. — V. 22. — P. 1010–1018.
199. Edwards S. F., Vilgis T. The effect of entanglements in rubber elasticity // *Polymer.* — 1986. — V. 27. — P. 483–492.
200. Flory P. J., Erman B. Theory of elasticity of polymer networks // *Macromolecules.* — 1982. — V. 15. — P. 800–806.
201. Kilian H. G. General deformation modes of a van der Waals network // *Progr. Colloid Polymer Sci.* — 1987. — V. 75. — P. 55–61.
202. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.-Л.: Химия, 1964. — 388 с.
203. Mark J. E. The use of model polymer networks to elucidate molecular aspects of rubberlike elasticity // *Advances in polymer science. Polymer networks* — Berlin: Springer-Verlag, 1982. — V. 44. — P. 1–26.
204. Займан Д. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. — 592 с.
205. Erman B., Flory P. J. Experimental results relating stress and birefringence to strain in poly(dimethylsiloxane) networks. Comparison with theory // *Macromolecules.* — 1983. — V. 16. — P. 1607–1613.
206. Xu P., Mark J. E. Biaxial extension studies using inflation of sheets of unimodal model networks // *Rubber Chem. and Technol.* — 1990. — V. 63, N. 2. — P. 276–284.
207. Нестеров А.Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 300 с.
208. Flory P. J., Orwoll R. A., Vrij A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* — 1964. — V. 86. — P. 3507–3514.
209. Flory P. J., Orwoll R. A., Vrij A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. II. Liquid mixtures of normal paraffin hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* — 1964. — V. 86. — P. 3515–3520.
210. Flory P. J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures // *J. Am. Chem. Soc.* — 1965. — V. 87. — P. 1833–1838.
211. Eichinger B. E., Flory P. J. Thermodynamics of polymer solutions // *Trans. Farad. Soc.* — 1968. — V. 64. — P. 2035–2066.

212. Flory P. J., Hocker H. Thermodynamics of polystyrene solutions // *Trans. Farad. Soc.* — 1971. — V. 67. — P. 2258–2281.
213. Flory P. J. Thermodynamics of high polymer solutions // *J. Chem. Phys.* — 1941. — V. 9, N. 8. — P. 660–661.
214. Flory P. J. Thermodynamics of high polymer solutions // *J. Chem. Phys.* — 1942. — V. 10, N. 1. — P. 51–61.
215. Huggins M. L. Solutions of chain compounds // *J. Chem. Phys.* — 1941. — V. 9, N. 5. — P. 440.
216. Huggins M. L. Theory of solutions of high polymers // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1942. — V. 64, N. 7. — P. 1712–1719.
217. Flory P. J., Tatara Y-I. The elastic free energy and the elastic equation of state: elongation and swelling of polydimethylsiloxane networks // *J. Polym. Sci.* — 1975. — V. 13, N. 4. — P. 683–702.
218. Boonstra B. B. Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review // *Polymer.* — 1979. — V. 20. — P. 691–704.
219. Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black // *Advances in polymer science* — Berlin: Springer-Verlag, 1971. — V. 8. — P. 155–235.
220. Kraus G. Reinforcement of elastomers by carbon black // *Rubber Chem. and Technol.* — 1978. — V. 51, N. 2. — P. 297–321.
221. Rigbi Z. Reinforcement of rubber by carbon-black // *Adv. Polym. Sci.* — 1980. — N 36. — P. 21–68.
222. Gessler A. M., Hess W. M., Medalia A. L. Reinforcement of elastomers with carbon black // *Plast. and Rub. Process.* — 1978. — V. 3, N. 4. — P. 141–156.
223. Свистков А. Л., Комар Л. А. Использование статистической термодинамической теории прочности для описания условий адгезионного и когезионного разрушения эластомерной матрицы около твердой сферической частицы // *Высокомолек. соед.* — Сер. А. — 1991. — Т. 33, № 11. — С. 2385–2391.
224. Свистков А. Л. Моделирование разрушения эластомера с твердым наполнителем зернистого типа с учетом характерных размеров включений // *Высокомолек. соед.* — Сер. А. — 1994. — Т. 33, № 36. — С. 412–418.
225. Мошев В. В., Свистков А. Л., Гаришин О. К. и др. Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. — 508 с.
226. Kawabata S. Fracture and mechanical behavior of rubber-like polymers under finite deformation in biaxial stress field // *J. Macromol. Sci. — Phys.* — 1973. — V. B. 8, N. 3–4. — P. 605–630.
227. Kawabata S, Kawai H. Strain energy density functions of rubber vulcanizates from biaxial extension // *Adv. Polym. Sci.* — 1977. — V. 24. — P. 90–124.
228. Pak H., Flory P. J. Relationship of stress to uniaxial strain in crosslinked poly(dimethylsiloxane) over full range from large compressions to high elongations // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* — 1979. — V. 17, N. 11. — P. 1845–1854.
229. Erman B. Nonhomogeneous state of stress, strain, and swelling in amorphous polymer networks // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edition.* — 1983. — V. 21 — P. 893–905.
230. Flory P. J., Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. 2. Swelling // *J. Chem. Phys.* — 1943. — V. 11, N. 11. — P. 521–526.
231. Flory P. J., Rehner J. Effect of deformation on the swelling capacity of rubber // *J. Chem. Phys.* — 1944. — V. 12, N. 10. — P. 412–414.
232. Rijke A. M., Taylor G. L. Stress-strain behavior of swollen polymeric networks // *Rubber Chem. and Technol.* — 1969. — V. 42, N. 2. — P. 572–579.



233. 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.
234. Flory P. J. *Principles of polymer chemistry*. — New-York: Cornell univ. press. — 1953. — 594 p.
235. Sternstein S. S. Inhomogeneous swelling in filled elastomers // *J. Macromol. Sci. — Phys.* — 1972. — V. B 6, N. 1. — P. 243–262.
236. 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.
237. Giacomini A. J., Jeyaseelan R. S., Samurkas T., Dealy J. M. Validity of separable BKZ model for large amplitude oscillatory shear // *J. Rheol.* — 1993. — V. 37, N. 5. — P. 811–826.
238. Хан Ч. Д. *Реология в процессах переработки полимеров*. М.: Химия. — 1979. — 368 с.
239. *Химическая энциклопедия*. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — 672 с.
240. Роулинсон Д. Ш., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности*. — М.: Мир, 1986. — 376 с.
241. Козырев А. В., Ситников А. Г. Испарение сферической капли в газе среднего давления // *УФН*. — 2001. — Т. 171, № 7. — С. 765–774.
242. Ивченко И. Н., Мурадян С. М. Об испарении сферических капель в бинарной газовой смеси при произвольных числах Кнудсена // *Изв. АН СССР*. — 1982. — № 1. — С. 112–118.
243. Eames I. W., Marr N. J., Sabir H. The evaporation coefficient of water: a review // *Int. J. Heat Mass Trans.* — V. 40, N. 12. — P. 2963–2973.
244. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С. *Строение и свойства поверхности полимерных материалов*. — М.: Химия, 1988. — 192 с.
245. Пугачевич П. П., Бегляров Э. М., Лавыгин И. А. *Поверхностные явления в полимерах*. — М.: Химия, 1982. — 200 с.
246. *Физическая энциклопедия*. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — 704 с.
247. Мухелишвили Н. И. — Некоторые основные задачи математической теории упругости. — М.: Наука, 1966. — 707 с. 630 с.
248. Гаришин О. Л., Свистков А. Л., Евлампиева С. Е., Лебедев С. Н. Итерационный метод расчета напряженно-деформированного состояния в ансамблях включений // *Механика композиционных материалов и конструкций*. — 1999. — Т. 5, № 2. — С. 17–28.
249. Евлампиева С. Е., Мошев В. В. Новый метод оценки эффективных свойств среды с хаотично расположенными включениями // *Сб. Деформирование и разрушение структурно-неоднородных материалов и конструкций*. — 1989. — С. 22–26.
250. Ball J. M. Discontinuous equilibrium solutions and cavitations in nonlinear elasticity // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A*. — 1982. — V. 306. — P. 557–611.
251. Ganghoffer J. F., Schultz J. Expansion of a cavity in a rubber block under stress: application of the asymptotic expansion method to the analysis of the stability and bifurcation conditions // *Int. J. of Fract.* — 1995. — V. 72. — P. 1–20.
252. Gent A. N., Lindley P. B. Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension // *Prog. R. Soc. Lond. Ser. A*. — 1958. — V. 249. — P. 195–205.
253. Gent A. N., Tompkins D. A. Surface energy effects for small holes or particles in elastomers // *Rubb. Chem. and Technol.* — 1970. — V. 44, N. 4. — P. 873–877.

254. Horgan C. O., Polignone D. A. Cavitation in nonlinearly elastic solids: a review // *Appl. Mech. Rev.* — 1996. — V. 48. — P. 471-485.
255. Kasner A. I., Meinecke E. A. Porosity in rubber, a review // *Rubb. Chem. and Technol.* — 1996. — V. 69, N. 3. — P. 424-443.
256. Vincent M. F., Kazarian S. G., West B. L., Berkner J. A., Bright F. V., Liotta C. L., Eckert C. A. Cosolvent effects on cross-linked poly(dimethylsiloxane) in the presence of supercritical carbon dioxide // *J. Phys. Chem. — Ser. B.* — 1998. — V. 102. — P. 2176-2186.
257. Goodier J. N. Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws // *J. Appl. Mech.* — 1934. — V. 55. — P. 39-44.