МЕХАНИКА
ТВЕРДОГО ТЕЛА
№ 1 • 1985

УДК 539.374

ОБ ОДНОМ ВАРИАНТЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ ТЕРМОВЯЗКОУПРУГОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ [1]

ДУНАЕВ И. М.

Предложена физическая и математическая модель макрочастицы структурно-неоднородных эластомеров, содержащих n типов элементов неоднородности с различными физико-механическими свойствами. Исходя из термодинамики необратимых процессов и предложенной структурной модели получены нелинейные определяющие соотношения связанной теории термовязкоупругости. Указан физический смысл постоянных и функций, определяющих свойства эластомера, найдены их теоретические оценки и температурные зависимости.

Эластомеры представляют микронеоднородные материалы, состоящие из высокомолекулярной структуры (матрицы) и химически связанных с матрицей компактных элементов другой структуры (блоков жестких полимеров, частиц наполнителя, плотных областей химических поперечных связей), которые в дальнейшем будем называть элементами неоднородности. Наполненные технические резины представляют типичные примеры эластомеров, причем сажевые включения и области химических поперечных связей являются элементами неоднородности. Матрица слабовзаимодействующих гибкоцепных молекул, находящихся в состоянии хаотического (броунова) движения, обусловливает способность эластомеров к большим практически обратимым высокоэластическим деформациям, при которых рассеивается малая часть накопленной энергии. Вязкоупругие элементы неоднородности имеют более упорядоченную структуру, при их деформации под действием сил, передаваемых матрицей, равновесие достигается медленнее и сопровождается рассеиванием энергии.

В публикуемой работе предложен вариант макроскопической теории термовязкоупругости эластомеров на основе анализа указанной структуры и следующих предположений.

Элементарный макрообъем эластомера, в среднем однородная макрочастица, содержит представительное число всех элементов структуры, поэтому введены понятия макроскопических величин плотности, перемещения, скорости, ускорения, внешних сил, напряжений и деформаций, потока тепла, температуры, внутренней энергии, энтропии в смысле средних по ансамблю [1] как для этого макрообъема в целом, так и для матрицы и каждого элемента неоднородности.

Матрица представляет статистическую систему макромолекулярных цепей, средняя удельная свободная энергия которой определена согласно [2, 3].

Группа однотипных элементов неоднородности образует ансамбль замкнутых систем, характеризуемых средним линейным размером и средней свободной энергией. Каждый элемент неоднородности n-го типа представляет сплошную вязкоупругую среду с известными свойствами, средняя свободная энергия которой $W_n^{(2)}$ определена в виде функционала для термовязкоупругого тела.

Температура матрицы и элементов неоднородности одинакова в пределах элементарного макрообъема. Перемещения точек закрепления концов цепей на границах элементов равны перемещениям точек этих элементов, и вектор силы взаимодействия также непрерывен в этих точках. Эти условия реализованы в среднем для каждой группы элементов неоднородности в пределах макрообъема.

Полная свободная энергия макрочастицы равна сумме энергий матрицы и элементов неоднородности. Объем макрочастицы зависит только от температуры.

1. Удельная свободная энергия эластичной матрицы. В основу теории вывода уравнения состояния положены соотношения термодинамически необратимых процессов, принимаемые для макрочастицы и подсистем в

[1] Работа докладывалась на V Всесоюзном съезде по теоретической и прикладной механике. Алма-Ата, 1981.

виде

$$dU=\delta Q+\delta A, \qquad TdS=\delta Q+\Lambda dt$$

$$dW+SdT=\delta A-\Lambda dt \tag{1.1}$$

где U, S — объемные плотности внутренней энергии и энтропии, T — температура, $W=U-TS$ — объемная плотность свободной энергии, Λ — диссипативная функция, Q — количество тепла.

Пусть N_0 — объемная плотность числа всех элементов неоднородности в макрочастице, N — число их типов, N_n — число элементов типа n ($n=1, 2, \dots N$), причем $\Sigma N_n=N_0$, $\alpha_n=N_n/N_0$ (α_n — вероятность неоднородностей n-го типа). В соответствии с принятыми гипотезами запишем удельную свободную энергию при однородном напряженно-деформированном состоянии куба единичных размеров

$$W=W^{(1)}[\lambda(t), \varphi(t), T(t)]+W^{(2)}[\varphi(\tau), T(t)]+p\{J_3-F[T(t)]\},$$

$$W^{(2)}=\alpha_n W_n^{(2)} \tag{1.2}$$

где $\lambda_i(t)$ — средние главные кратности деформации макрочастицы, $\varphi(\tau)$ — совокупность $\varphi_i^{(k)}(\tau)$ ($i=1,2,3$; $k=1,2..n..N$), причем $\varphi_i^{(k)}(\tau)$ — средние главные кратности деформации элементов неоднородности n-го типа, p — некоторая скалярная функция времени, $F[T(t)]$ — функция, определяющая зависимость объема макрочастицы от температуры, $J_3=\lambda_1\lambda_2\lambda_3$. Указание вместе с t аргумента τ в обозначениях функций означает, что они суть функционалы по τ ($0\leqslant\tau\leqslant t$). Здесь и далее выражения с двумя и более повторяющимися индексами n означают их простое суммирование.

Свободная энергия эластичной матрицы равна [2, 3]:

$$W^{(1)}=f[T(t)]-kT(t)[\langle\ln Q^*\rangle-\langle\ln Q_0^*\rangle], \qquad Q_0^*=Q^*|_{t=0} \tag{1.3}$$

где Q^* — статистический интеграл (конфигурационная сумма) эластичной матрицы, k — постоянная Больцмана; угловые скобки означают математические ожидания соответствующих случайных величин и их функций.

Найдем конфигурационную сумму Q^*. Пусть $(p, q)=1, 2, 3\dots N_0$ — номера точек, определяющих положение центров масс элементов неоднородности, p_τ, q_ν — номера точек, определяющих положения концов всех цепей, «прикрепленных» к неоднородностям с центрами масс в точках p, q ($\tau=1, 2, 3\dots \nu=1, 2, 3,\dots$), причем число точек закрепления на p и q может быть различным и два или несколько разных отрезков цепей могут быть закреплены в одной точке. Тогда конфигурационная сумма эластичной матрицы вычисляется при тех же предположениях, что и в сеточной теории структурно-однородных эластомеров [3] Джемса — Гута и равна

$$Q^*=A^*\exp\left[-\frac{3}{2b^2}\sum_{p_\tau>q_\nu}\sum\frac{1}{Z_{p_\tau q_\nu}}(x^i_{0p_\tau}-x^i_{0q_\nu})(x^i_{0p_\tau}-x^i_{0q_\nu})\right] \tag{1.4}$$

Здесь $Z_{p_\tau q_\nu}$ — число сегментов в отрезке цепи, b — эффективная длина сегмента, $x^i_{0p_\tau}$, $x^i_{0q_\nu}$ — средние и наиболее вероятные значения координат отрезков цепей, обращающие конфигурационную сумму в абсолютный максимум [3]. В выражении (1.4) и далее повторяющиеся верхние или нижние индексы i и субиндексы τ, ν означают простое суммирование, которое распространяется формально и на пару точек, непосредственно не связанных цепями, если положить для них $Z_{p_\tau q_\nu}=\infty$. В недеформируемом состоянии $x^i_{0p_\tau}=X^i_{0p_\tau}$ $x^i_{0q_\nu}=X^i_{0q_\nu}$ получаем

$$Q_0^*=A^*\exp\left[-\frac{3}{2b^2}\sum_{p\tau>q\nu}\sum\frac{1}{Z_{p_\tau q_\nu}}(X^i_{0p_\tau}-X^i_{0q_\nu})(X^i_{0p_\tau}-X^i_{0q_\nu})\right] \quad (1.5)$$

Выразим конфигурационную сумму (1.5) в новых переменных

$$X_{0p_\tau}^i=X_{0p}^i+(X_{0p_\tau}^i-X_{0p}^i)=X_{0p}^i+d_{0p_\tau}^i, \qquad d_{0p_\tau}^i=X_{0p_\tau}^i-X_{0p}^i \quad (1.6)$$

$$X^i_{0q_\nu}=X_{0q}^i+(X^i_{0q_\nu}-X_{0q}^i)=X_{0q}^i+d^i_{0q_\nu}, \qquad d^i_{0q_\nu}=X^i_{0q_\nu}-X_{0q}^i \quad (1.7)$$

$$Q_0^*=A^*\exp\left\{-\frac{3}{2b^2}\sum_{p\tau>q\nu}\sum\frac{1}{Z_{p_\tau q_\nu}}[(X_{0p}^i-X_{0q}^i)+\right.$$

$$\left.+(d^i_{0p_\tau}-d^i_{0q_\nu})][(X_{0p}^i-X_{0q}^i)+(d^i_{0p_\tau}-d^i_{0q_\nu})]\right\} \quad (1.8)$$

где $d^i_{0p_\tau}, d^i_{0q_\nu}$ — проекции на оси X^i векторов $\mathbf{d}_{0p_\tau}, \mathbf{d}_{0q_\nu}$, соединяющих центры масс элементов неоднородности (p, q) с точками p_τ, q_ν, лежащими на их поверхностях, $(X_{0p}^i-X_{0q}^i)$ — проекции на оси X^i вектора $\mathbf{r}^{(0)}_{pq}$, соединяющего центры масс пары неоднородностей (p, q).

Пусть при однородной деформации единичного куба $\lambda_i(t)$ средние координаты центров масс неоднородностей преобразуются аффинно в тех же отношениях, а средние деформации элементов неоднородности равны $\varphi_i(t)=\alpha_n\varphi_i^{(n)}(t)$. Тогда координаты $x^i_{0p_\tau}, x^i_{0q_\nu}$ и конфигурационная сумма (1.4) для изотропной сетки координат центров масс неоднородностей после элементарных преобразований будут равны (в (1.9) по i не суммировать):

$$x^i_{0p_\tau}=\lambda_i X_{0p}^i+\varphi_i d^i_{0p_\tau} \qquad x^i_{0q_\nu}=\lambda_i X_{0q}^i+\varphi_i d^i_{0q_\nu} \quad (1.9)$$

$$Q^*=A^*\exp[-(K\lambda_i\lambda_i+2D\lambda_i\varphi_i+B\varphi_i\varphi_i)] \quad (1.10)$$

$$K=\frac{1}{b^2}\sum_{p\tau>q\nu}\sum\frac{1}{Z_{p_\tau q_\nu}}(X_{0p}^i-X_{0q}^i)(X_{0p}^i-X_{0q}^i)$$

$$D=\frac{1}{b^2}\sum_{p\tau>q\nu}\sum\frac{1}{Z_{p_\tau q_\nu}}(X_{0p}^i-X_{0q}^i)(d^i_{0p_\tau}-d^i_{0q_\nu})$$

$$B=\frac{1}{b^2}\sum_{p\tau>q\nu}\sum\frac{1}{Z_{p_\tau q_\nu}}(d^i_{0p_\tau}-d^i_{0q_\nu})(d^i_{0p_\tau}-d^i_{0q_\nu}) \quad (1.11)$$

Подставляя выражения (1.8), (1.10), (1.11) в уравнение (1.3), получаем

$$W^{(1)}=f(T)+{}^1/_2kT[\langle K\rangle(\lambda_i\lambda_i-3)+2\langle D\rangle(\lambda_i\varphi_i-3)+\langle B\rangle(\varphi_i\varphi_i-3)] \quad (1.12)$$

Вычислим коэффициенты $\langle K\rangle$, $\langle D\rangle$, $\langle B\rangle$. Введем обозначения (по τ, ν не суммировать)

$$(r^{(0)}_{p_\tau q_\nu})^2=(X^i_{0p_\tau}-X^i_{0q_\nu})(X^i_{0p_\tau}-X^i_{0q_\nu}), \qquad (X^i_{0p_\tau}-X^i_{0q_\nu})=l^i_{p_\tau q_\nu}|r^{(0)}_{p_\tau q_\nu}|$$

$$R^{(0)}_{p_\tau q_\nu}=(Z_{p_\tau q_\nu}b)^{-1}|r^{(0)}_{p_\tau q_\nu}|, \qquad c_{p_\tau q_\nu}=|d^{(0)}_{p_\tau q_\nu}|/|r^{(0)}_{p_\tau q_\nu}|$$

$$(d^i_{0p_\tau}-d^i_{0q_\nu})=m^i_{p_\tau q_\nu}|d^{(0)}_{p_\tau q_\nu}|, \qquad \cos(\gamma_{p_\tau q_\nu})=l^i_{p_\tau q_\nu}m^i_{p_\tau q_\nu} \quad (1.13)$$

$$l^i_{p_\tau q_\nu}l^i_{p_\tau q_\nu}=1, \qquad m^i_{p_\tau q_\nu}m^i_{p_\tau q_\nu}=1, \qquad \mathbf{d}^{(0)}_{p_\tau q_\nu}=\mathbf{d}_{0p_\tau}+\mathbf{d}_{0q_\nu}$$

где $\mathbf{r}^{(0)}_{p_\tau q_\nu}$ — вектор, соединяющий концы цепей, между элементами неоднородности (p, q) в точках τ и ν в недеформированном состоянии, $R^{(0)}_{p_\tau q_\nu}$ — средняя относительная протяженность цепи, соединяющей элементы неоднородности (p, q) в точках τ, ν в недеформированном состоянии, $l^i_{p_\tau q_\nu}$ — направляющие косинусы вектора $\mathbf{r}^{(0)}_{p_\tau q_\nu}$, $m^i_{p_\tau q_\nu}$ — направляющие косинусы вектора $\mathbf{d}^{(0)}_{p_\tau q_\nu}$. Подставляя выражения (1.6), (1.7), (1.13) в соотношения (1.11), получаем

$$K=\sum_{p_\tau>q_\nu}\sum Z_{p_\tau q_\nu}(R^{(0)}_{p_\tau q_\nu})^2[1-2c_{p_\tau q_\nu}\cos(\gamma_{p_\tau q_\nu})+c^2_{p_\tau q_\nu}]$$

$$D=\sum_{p_\tau>q_\nu}\sum Z_{p_\tau q_\nu}(R^{(0)}_{p_\tau q_\nu})^2[c_{p_\tau q_\nu}\cos(\gamma_{p_\tau q_\nu})-c^2_{p_\tau q_\nu}],$$

$$B=\sum_{p_\tau>q_\nu}\sum Z_{p_\tau q_\nu}(R^{(0)}_{p_\tau q_\nu})^2 c^2_{p_\tau q_\nu} \qquad (1.14)$$

Пусть $Z_{p_\tau q_\nu}$, $R^{(0)}_{p_\tau q_\nu}$, $\gamma_{p_\tau q_\nu}$, $c_{p_\tau q_\nu}$ — возможные значения случайных величин $0<Z<\infty$, $0<R<1$, $0<\gamma<2\pi$, $0<c<\infty$, $\Phi(Z)$ — функция распределения цепей по числу Z сегментов, $G(Z,R)$ — плотность распределения вероятностей цепей из Z сегментов по R, $P_1(y)$ — плотность распределения вероятностей относительно угла $y=\gamma/2\pi$, $P_2(c)$ — плотность распределения вероятностей случайной величины c. Тогда, вводя эти функции в выражения (1.14), находим

$$\langle K\rangle=\int_0^\infty dZ\int_0^1 \Phi(Z)G(Z,R)ZR^2\,dR\int_0^\infty\int_0^1[1-2\cos(2\pi y)c+c^2]P_1(y)P_2(c)\,dy\,dc$$

$$\langle D\rangle=\int_0^\infty dZ\int_0^1 \Phi(Z)G(Z,R)ZR^2\,dR\int_0^\infty\int_0^1[\cos(2\pi y)c-c^2]P_1(y)P_2(c)\,dy\,dc$$

$$\langle B\rangle=\int_0^\infty dZ\int_0^1 \Phi(Z)G(Z,R)ZR^2\,dR\int_0^\infty c^2P_2(c)\,dc \qquad (1.15)$$

Плотность распределения вероятностей

$$G(Z,R)=4(3/2Z)^{3/2}\exp(-3/2ZR^2)R^2/\sqrt{\pi} \qquad (1.16)$$

предложена Джемсом и Гутом [3], исходя из предположения о совпадении распределения средних протяженностей отрезков цепей с распределением относительных протяженностей цепей в эластичной матрице.

Пусть случайная величина $0<y<1$ подчиняется β-распределению [4]:

$$P_1(y)=(\beta!)^2y^\beta(1-y)^\beta/(2\beta+1)! \qquad (1.17)$$

случайная величина $0<c<\infty$ — логарифмически нормальному распределению [4]:

$$P_2(c)=\frac{\log e}{c\sqrt{2\pi D_c}}\exp\left[-\frac{(\log c-a)^2}{2D_c}\right]$$

$$\langle c\rangle^k=\exp(ak+0{,}5D_ck^2),\qquad a=\langle\log c\rangle \qquad (1.18)$$

$$D_c=D_c(\log c),\qquad \langle c\rangle=c_0(1-c_0)^{-1},\qquad 0<c_0<(0{,}5)^{1/3}$$

где D_c — дисперсия, c_0 — коэффициент неоднородности, равный отношению среднего размера элемента неоднородности d_0 к среднему расстоянию между их центрами масс r_0, или значению кубического корня из относительной объемной концентрации элементов неоднородности. Верхняя оценка коэффициента c_0 следует из значения предельной относительной объемной концентрации, при которой сохраняет непрерывность эластичная матрица. Подставляя функции распределения (1.16)—(1.18) в соотношения (1.15), после интегрирования и элементарных преобразований получаем

$$\langle K\rangle=G_0(1-2\langle c\rangle\langle\cos\gamma\rangle+\langle c^2\rangle)$$
$$\langle D\rangle=G_0(\langle c\rangle\langle\cos\gamma\rangle-\langle c^2\rangle) \tag{1.19}$$
$$\langle B\rangle=G_0\langle c^2\rangle,\quad G_0=\int_0^\infty \Phi(Z)\,dZ$$

где G_0 — общее число цепей эластичной матрицы в единице объема, для которого имеет место оценка [5] $G_0=\rho_0R_0M_c^{-1}(1-c_0^3)$, ρ_0 — плотность эластичной матрицы, R_0 — универсальная газовая постоянная, M_c — молекулярная масса отрезка цепи.

Значения коэффициентов (1.19) зависят от дисперсии в логарифмически нормальном распределении (1.18) и показателя β в распределении (1.17). Так, при любом значении D_c и $\beta=0$, $\langle\cos\gamma\rangle=0$ (случай равномерной плотности распределения) коэффициенты (1.19) равны

$$\langle K\rangle=G_0(1+c^2),\quad \langle D\rangle=-G_0c^2,\quad \langle B\rangle=G_0c^2,\quad \langle c^2\rangle=c^2 \tag{1.20}$$

Подставляя значения коэффициентов (1.20) в уравнение (1.12), получаем

$$W^{(1)}=f(T)+{}^1/_2G_0kT\{(\lambda_i\lambda_i-3)+$$
$$+c^2[(\lambda_i\lambda_i-3)-2(\lambda_i\varphi_i-3)+(\varphi_i\varphi_i-3]\} \tag{1.21}$$

При $c_0=0$ в [6] получена свободная энергия для «идеальных» эластомеров

$$W^{(1)}=W_0^{(1)}+(C-S_0^{(1)})\Theta-CT\ln(T/T_0)+{}^1/_2G_0kT(\lambda_i\lambda_i-3)+p[J_3-F(T)]$$

откуда и из уравнений (1.21), (1.2) при $W^{(2)}=0$ следует

$$f(T)=W_0^{(1)}+(C-S_0^{(1)})\Theta-CT\ln(T/T_0)$$
$$\Theta=T-T_0 \tag{1.22}$$

где C — удельная теплоемкость эластичной матрицы, $W_0^{(1)}$, $S_0^{(1)}$ — свободная энергия и энтропия при $t=0$.

2. **Свободная энергия элементов неоднородности и вывод определяющих соотношений.** Для изотропных элементов неоднородности, ядра наследственности которых не зависят от температуры, функционалы $W_k^{(2)}$ принимаем в виде

$$W_k^{(2)}=c_0^3\left[\frac{1}{2}\int_0^t\int_0^t \Pi^{(k)}(t-\tau,t-\eta)\,de_i^{(k)}(\tau)\,de_i^{(k)}(\eta)+\frac{1}{2}k^{(k)}(\vartheta^{(k)}-3\alpha^{(k)}\Theta)^2+\right.$$
$$\left.+W_{0k}^{(2)}-S_{0k}^{(2)}\Theta+c^{(k)}(\Theta-T\ln T/T_0)\right],\quad e_i^{(k)}=(\varphi_i^{(k)}-1)-{}^1/_3\vartheta^{(k)} \tag{2.1}$$

$$e_i{}^*=\alpha_ne_i^{(n)},\quad \vartheta^{(k)}=(\varphi_1^{(k)}+\varphi_2^{(k)}+\varphi_3^{(k)}-3),\quad \vartheta^*=\alpha_n\vartheta^{(n)} \tag{2.2}$$

где $\Pi^{(k)}(t)$ — функция релаксации, $\alpha^{(k)}$ — коэффициент линейного теплового расширения, $c^{(k)}$ — удельная теплоемкость, $k^{(k)}=\lambda^{(k)}+{}^2/_3\mu^{(k)}$, $\lambda^{(k)}$, $\mu^{(k)}$ — константы Ламе.

При $\varphi_i^{(k)}(t)-1\simeq\varepsilon_i^{(k)}(t)$ функционал (2.1) переходит в функционал свободной энергии для термовязкоупругого тела при малых деформациях [1]. Вычислим приращение работы внешних сил $\delta A^{(2)}$, передаваемых отрезками цепей, на перемещениях, определяющих деформацию элементов неоднородности. Конфигурационная сумма (1.4) и свободная энергия отрезка цепи, соединяющего пару элементов $(p,\ q)$ в точках с номерами τ, ν, будут

$$Q^*(p_\tau, q_\nu)=k_{p_\tau q_\nu}\exp\left[-\frac{3}{2b^2Z_{p_\tau q_\nu}}\overset{i}{r}_{p_\tau q_\nu}\overset{i}{r}_{p_\tau q_\nu}\right], \quad \overset{i}{r}_{p_\tau q_\nu}=\overset{i}{x}_{0p_\tau}-\overset{i}{x}_{0q_\nu} \tag{2.3}$$

$$W^{(1)}(p_\tau, q_\nu)=-kT\ln Q^*(p_\tau, q_\nu)=kT\left[-\ln k_{p_\tau q_\nu}+\frac{3}{2b^2Z_{p_\tau q_\nu}}\overset{i}{r}_{p_\tau q_\nu}\overset{i}{r}_{p_\tau q_\nu}\right] \tag{2.4}$$

Тогда силы $f_i(p_\tau, q_\nu)$, передаваемые на элементы неоднородности, в результате деформации макрочастицы и элементов равны

$$f_i(p_\tau, q_\nu)=\frac{\partial W^{(1)}(p_\tau, q_\nu)}{\partial r^i_{p_\tau q_\nu}}\Bigg|_0^t=\frac{3kT}{Z_{p_\tau q_\nu}b^2}\overset{i}{r}_{p_\tau q_\nu}\Big|_0^t=$$

$$=\frac{3k}{Z_{p_\tau q_\nu}b^2}\{T[(X_{0p}{}^i-X_{0q}{}^i)(\lambda_i-1)+u_i(p_\tau q_\nu)]+\Theta[(X_{0p}{}^i-X_{0q}{}^i)+(\overset{i}{d}_{0p_\tau}-\overset{i}{d}_{0q_\nu})]\} \tag{2.5}$$

где $u_i(p_\tau, q_\nu)=(\varphi_i-1)(\overset{i}{d}_{0p_\tau}-\overset{i}{d}_{0q_\nu})$ — проекции перемещения на координатные оси X^i точек «прикрепления» отрезков цепей к элементам неоднородности; $\overset{i}{r}_{p_\tau q}$ вычислены с учетом формул (1.9). В выражениях (2.3)—(2.5) по τ и ν не суммировать.

Приращение работы внешних сил $\delta A^{(2)}$ с учетом усреднений, изотропий и выражений (1.20), (2.2), (2.5) будет

$$\delta A^{(2)}=c_0{}^3p_i{}^*(t)\,d\varphi_i=\left\langle-\sum_{p_\tau>q_\nu}\sum f_i(p_\tau, q_\nu)\,du_i(p_\tau, q_\nu)\right\rangle=$$

$$=G_0kTc^2[(s_i-e_i{}^*)\,de_i{}^*+{}^1/_3(\vartheta-\vartheta^*)\,d\vartheta^*] \tag{2.6}$$

$$s_i=(\lambda_i-1)-{}^1/_3\vartheta, \qquad \vartheta=(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3-3) \tag{2.7}$$

где $p_i{}^*(t)$ — главные компоненты тензора условных напряжений в элементах неоднородности.

Подставляя соотношения (2.1) и (2.6) в основное термодинамическое неравенство (1.1), записанное для элементов неоднородности

$$\alpha_n\,dW_n^{(2)}+\alpha_nS_n^{(2)}\,dT=\delta A^{(2)}-\alpha_n\Lambda_n\,dt \tag{2.8}$$

и приравнивая в полученном выражении коэффициенты при $de_i^{(n)}$, $d\vartheta^{(n)}$, dT, будем иметь систему уравнений

$$k^{(k)}(\vartheta^{(k)}-3\alpha^{(k)}\Theta)={}^1/_3G_0kTc^2c_0{}^{-3}(\vartheta-\alpha_n\vartheta^{(n)}) \tag{2.9}$$

$$2\mu^{(k)}\left[e_i^{(k)}-\int_0^t\Gamma^{(k)}(t-\tau)\,e_i^{(k)}(\tau)\,d\tau\right]=G_0kTc^2c_0{}^{-3}(s_i-\alpha_ne_i^{(n)}) \tag{2.10}$$

выражение для энтропии и диссипативную функцию соответственно

$$S_k^{(2)}=S_{0k}^{(2)}+c^{(k)}\ln(T/T_0)+3k^{(k)}\alpha^{(k)}(\vartheta^{(k)}-3\alpha^{(k)}\Theta) \tag{2.11}$$

$$\Lambda_k=-c_0{}^3\int_0^t\int_0^t\frac{d}{dt}(\Pi^{(k)}(t-\tau, t-\eta))]\,de_i^{(k)}(\tau)\,de_i^{(k)}(\eta) \tag{2.12}$$

Учитывая соотношения, вытекающие из равенства правых частей уравнений (2.9), (2.10) при любом k, получаем решения этих уравнений

$$e_i^{(k)}=A_0^{(k)}s_i+\int_0^tK^{(k)}(t,\tau)\,A_0^{(k)}(\tau)\,s_i(\tau)\,d\tau \tag{2.13}$$

$$\vartheta^{(k)}=A_1^{(k)}\sigma^{(k)} \tag{2.14}$$

$$\sigma^{(k)}=\vartheta-\alpha_n(\alpha^{(n)}-\alpha^{(k)}k_{kn})\Theta+3(a_0^{(k)}T)^{-1}\alpha^{(k)}\Theta \tag{2.15}$$

где $K^{(k)}(t, \tau)$ — резольвента ядра ($K^{(n)}(t-\tau)$ — резольвента ядра $\Gamma^{(n)}(t-\tau)$):

$$\frac{\Gamma^{(k)}(t-\tau)+\alpha_n\mu_{kn}K_{kn}(t-\tau)}{1+\alpha_n\mu_{kn}a_0^{(k)}T}, \qquad K_{kk}(t-\tau)=0$$

$$K_{kn}(t-\tau)=\Gamma^{(k)}(t-\tau)-K^{(n)}(t-\tau)+\int_0^t\Gamma^{(k)}(t-\tau)K^{(n)}(\tau)d(\tau)$$

$$\mu_{kn}=\frac{\mu^{(k)}}{\mu_n}, \qquad k_{kn}=\frac{k^{(k)}}{k^{(n)}}, \qquad a_0^{(k)}=\frac{G_0kc^2}{2\mu^{(k)}c_0^3}, \qquad a_1^{(k)}=\frac{G_0kc^2}{3k^{(k)}c_0^3}$$

$$A_0^{(k)}=\frac{a_0^{(k)}T}{1+\alpha_n\mu_{kn}a_0^{(k)}T}, \qquad A_1^{(k)}=\frac{a_1^{(k)}T}{1+\alpha_nk_{kn}a_1^{(k)}T}$$

Уравнения (2.13), (2.14) дают связь между деформациями элементов неоднородности $\varphi_i^{(n)}(t)$ и деформациями $\lambda_i(t)$ и температурой $T(t)$ макрочастицы. Дифференцируя уравнение (2.6) по $\varphi_i^{(n)}(t)$, с учетом соотношений (2.7) находим напряжения в элементах неоднородности

$$p_i^*=G_0kTc^2c_0^{-3}(\lambda_i-\varphi_i) \tag{2.16}$$

Из соотношений (1.21), (2.1) следует выражение свободной энергии

$$W=f(T)+{}^1/_2G_0kT[(\lambda_i\lambda_i-3)+c^2(\lambda_i-\varphi_i)(\lambda_i-\varphi_i)]+$$

$$+c_0^3\alpha_n\left\{\frac{1}{2}\int_0^t\int_0^t\Pi^{(n)}(t-\tau,t-\eta)de_i^{(n)}(\tau)de_i^{(n)}(\eta)+{}^1/_2k^{(n)}(\vartheta^{(n)}-3\alpha^{(n)}\Theta)^2+\right.$$

$$\left.+W_{0n}^{(2)}-S_{0n}^{(2)}\Theta+c^{(n)}[\Theta-T\ln(T/T_0)]\right\}+p[J_3-F(T)] \tag{2.17}$$

Подставляя свободную энергию (2.17) в уравнение (1.1) с учетом выражений (1.22), (2.8)—(2.16) и работы внешних сил

$$\delta A=F(T)\sigma_i\lambda_i^{-1}d\lambda_i \tag{2.18}$$

и приравнивая коэффициенты при $d\lambda_i$, dT, dt, dp, находим определяющие соотношения для напряжений (по i не суммировать):

$$\sigma_i=G_0kTF^{-1}(T)[\lambda_i^2(1+c^2)-c^2\lambda_i\varphi_i]+p \tag{2.19}$$

выражение для энтропии

$$S=C\ln(T/T_0)-{}^1/_2G_0kT[(\lambda_i\lambda_i-3)+c^2(\lambda_i-\varphi_i)(\lambda_i-\varphi_i)]+$$

$$+c_0^3\alpha_nS_n^{(2)}+dF(T)/dTp \tag{2.20}$$

диссипативную функцию и условие механической несжимаемости

$$\Lambda=c_0^3\alpha_n\Lambda_n, \qquad J_3=F(T) \tag{2.21}$$

где функции $S_n^{(2)}$ и Λ_n определены выражениями (2.11), (2.12).

Рассмотрим подробнее случай $n=1$, $\alpha_1=1$. Интегрируя в выражении (2.17) по частям и исключая из него $e_i^{(1)}$, при помощи уравнений (2.10), (2.13) и дополнительного соотношения $(\lambda_i-\varphi_i)(\lambda_i-\varphi_i)=(s_i-e_i^{(1)})(s_i-e_i^{(1)})+$

$+ {}^1/_3(\vartheta-\vartheta^{(1)})^2$ получим

$$W=W_0-S_0\Theta+C[\Theta-T\ln(T/T_0)]+{}^1/_2G_0kT\{(\lambda_i\lambda_i-3)+$$

$$+c^2\left[\frac{1}{1+a_0T}\int_0^t\int_0^t P(t,\tau)P(t,\eta)\,ds_i(\tau)\,ds_i(\eta)+\frac{(v-3\alpha^{(1)}\Theta)^2}{3(1+a_1T)}\right]\Big\}+$$

$$+p[J_3-F(T)] \tag{2.22}$$

$$\partial P(t,\tau)\,/\,\partial\tau=(1+a_0T)A_0(\tau)K(t,\tau)$$

$$W_0=W_0^{(1)}+c_0{}^3\alpha_nW_{0n}^{(2)},\qquad S_0=S_0^{(1)}+c_0{}^3\alpha_nS_{0n}^{(2)}$$

Подставляя свободную энергию (2.22) в основное термодинамическое равенство (1.1) с учетом работы внешних сил (2.18) и приравнивая в полученном выражении коэффициенты при $d\lambda_i$, dT, dt, dp, находим выражения (в (2.23) по i не суммировать):

$$\sigma_i=p+G_0kTF^{-1}(T)\left\{\lambda_i^2+\lambda_ic^2\left[\frac{1}{1+a_0T}\int_0^t P(t,\tau)\,ds_i(\tau)+\frac{(v-3\alpha^{(1)}\Theta)}{3(1+a_1T)}\right]\right\},$$

$$P(t,t)=1 \tag{2.23}$$

$$S=S_0+C\ln\frac{T}{T_0}-\frac{1}{2}G_0k\Big[(\lambda_i\lambda_i-3)+$$

$$+\frac{c^2}{(1+a_0T)^2}\int_0^t\int_0^t P(t,\tau)P(t,\eta)\,ds_i(\tau)\,ds_i(\eta)+$$

$$+\frac{c^2(v-3\alpha^{(1)}\Theta)}{3(1+a_1T)}\left(\frac{\vartheta-3\alpha^{(1)}\Theta}{1+a_1T}-6\alpha^{(1)}T\right)\Big]+\frac{dF}{dT}p \tag{2.24}$$

$$\Lambda=-\frac{G_0kTc^2}{2(1+a_0T)}\int_0^t\int_0^t\frac{d}{dt}[P(t,\tau)P(t,\eta)]\,ds_i(\tau)\,ds_i(\eta),\qquad J_3=F(T) \tag{2.25}$$

Связанное уравнение теплопроводности будет $TdS/dt=\Lambda$, где S и Λ определены выражениями (2.24), (2.25). Используя соотношения [1]:

$$g_{ij}=\delta^{ij}+2\varepsilon_{ij},\quad g=|g_{ij}|,\quad g^{ij}=(\partial g/\partial g_{ij})/g,\quad B_j{}^i=\partial X^i/\partial x^j$$

$$2\varepsilon_{ij}=u_{i,j}+u_{j,i}+u_{m,i}u_{m,j},\qquad u_i=x^i-X^i \tag{2.26}$$

выразим уравнения состояния для некоторых случаев сложного нагружения в произвольной декартовой системе координат. В соотношениях (2.26) g_{ij} — компоненты метрического тензора, ε_{ij} — компоненты тензора деформаций, X^i — лагранжевы координаты точек тела, x^i — эйлеровы координаты тех же точек, u_i — проекции вектора перемещения на координатные оси, δ^{ij} — символ Кронекера.

3. Плоская задача термовязкоупругости ($\lambda_3=1$). Подставляя соотношения

$$ds_i(\tau)\,ds_i(\eta)={}^1/_2\{d[s_1(\tau)+s_2(\tau)]d[s_1(\eta)+s_2(\eta)]+$$

$$+d[s_1(\tau)-s_2(\tau)]d[s_1(\eta)-s_2(\eta)]\}+ds_3(\tau)\,d_3s_3(\eta)$$

$$s_1+s_2={}^1/_3(\lambda_1+\lambda_2-2)={}^1/_3E_1={}^1/_3[(2+2J_{\varepsilon1}+2\sqrt{g})^{1/2}-2],\quad E_1=\vartheta$$

$$s_1-s_2=\lambda_1-\lambda_2=E_2=(2+2J_{\varepsilon1}-2\sqrt{g})^{1/2} \tag{3.1}$$

$$s_3=-{}^1/_3E_1,\quad J_{\varepsilon1}=\delta^{ij}\varepsilon_{ij},\quad J_3=\lambda_1\lambda_2=\sqrt{g}\quad (i,j=1,2)$$

в уравнение свободной энергии (2.22), получим

$$W=W_0-S_0\Theta+C[\Theta-T\ln(T/T_0)]+{}^1/_2G_0kT\Bigg\{2J_{\varepsilon 1}+$$

$$+c^2\left[\frac{1}{1+a_0T}\int_0^t\int_0^t P(t,\tau)P(t,\eta)\frac{(i+1)!}{12}dE_i(\tau)dE_i(\eta)+\right.$$

$$\left.+\frac{(E_1-3\alpha^{(1)}\Theta)^2}{3(1+a_1T)}\right]\Bigg\}+p[J_3-F(T)] \qquad (3.2)$$

Подставляя свободную энергию (3.2) и работу внешних сил $\delta A=$ $=S^{ij}d\varepsilon_{ij}F(T)$ в основное термодинамическое равенство (1.1) с учетом соотношений (2.26), (3.1) и приравнивая в полученном выражении коэффициенты при $d\varepsilon_{ij}$, dT, dt, dp, найдем выражения

$$S^{ij}=B_m{}^iB_m{}^jp+G_0kTF^{-1}(T)\Bigg\{\delta^{ij}+$$

$$+\frac{c^2}{F(T)(1+a_0T)}\left[\frac{(F(T)+1+2J_{\varepsilon 1})\delta^{ij}-2\varepsilon_{ij}}{6(E_1+2)}\int_0^t P(t,\tau)dE_1(\tau)+\right.$$

$$\left.+\frac{(F(T)-1-2J_{\varepsilon 1})\delta^{ij}+2\varepsilon_{ij}}{2E_2}\int_0^t P(t,\tau)dE_2(\tau)\right]+$$

$$+\frac{c^2[(F(T)+1+2J_{\varepsilon 1})\delta^{ij}-2\varepsilon_{ij}](E_1-3\alpha^{(1)}\Theta)}{3F(T)(1+a_1T)(E_1+2)}\Bigg\}$$

$$S=S_0+C\ln(T/T_0)+p(dF/dT)-{}^1/_2G_0k\Bigg[2J_{\varepsilon 1}+$$

$$+\frac{c^2}{(1+a_0T)^2}\int_0^t\int_0^t P(t,\tau)P(t,\eta)\frac{(i+1)!}{12}dE_i(\tau)dE_i(\eta)+$$

$$+\frac{c^2(E_1-3\alpha^{(1)}\Theta)}{3(1+a_1T)}\left(\frac{E_1-3\alpha^{(1)}\Theta}{1+a_1T}-6\alpha^{(1)}T\right)\Bigg] \qquad (3.3)$$

$$\Lambda=-\frac{G_0kTc^2}{2(1+a_0T)}\int_0^t\int_0^t\frac{\partial}{\partial t}[P(t,\tau)P(t,\eta)]\frac{(i+1)!}{12}dE_i(\tau)dE_i(\eta), \quad J_3=F(T) \qquad (3.4)$$

Связанное уравнение теплопроводности будет [1]:

$$T\frac{\partial S}{\partial t}=K_T\frac{\partial}{\partial X^m}\left[F(T)g^{mn}\frac{\partial T}{\partial X^n}\right]+\Lambda$$

Здесь K_T — коэффициент теплопроводности, S и Λ определены уравнениями (3.3) и (3.4). В практически важном случае стационарного поля температур (в каждой макрочастице процесс является изотермическим) при $T=T(X^i)$, полагая $n=1$ и задавая ядро в виде $\Gamma(t)=A_0t^{\alpha_0-1}\exp(-\beta_0t)$ из уравнения (2.10) находим теоретическую зависимость макроскопического ядра $K(t, T)$ от температуры и структурных параметров эластомера

$$K(t,T)=\frac{e^{-\beta_0t}}{t}\sum_{n_0=1}^{\infty}\frac{[A'(T)\Gamma(\alpha_0)]^{n_0}t^{\alpha_0n_0}}{\Gamma(\alpha_0n_0)}, \qquad A'(T)=\frac{A_0}{1+a_0T} \qquad (3.5)$$

Определим свободную энергию макрочастицы при деформациях $|\varepsilon_i|<$ $<0{,}5$. Разлагая в выражении (2.22) кратности деформаций λ_i в ряды по степеням ε_i и ограничиваясь конечным числом членов, получим приближенные выражения свободной энергии. Так, ограничиваясь членами $O(\varepsilon^3)$ из выражения (2.22), найдем

$$W=W_0-S_0\Theta+C[\Theta-T\ln(T/T_0)]+{}^1/_2G_0kT\left\{2J_{s1}+c^2\left[\frac{1}{1+a_0T}\int_0^t\int_0^t P(t,\tau)\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times P(t,\eta)\,d\varepsilon_{ij}^{\vee}(\tau)\,d\varepsilon_{ij}^{\vee}(\eta)+\frac{(J_{s1}-3\alpha^{(1)}\Theta)^2}{3(1+a_1T)}\right]\right\}+p[\sqrt{g}-F(T)]+O(\varepsilon^3)\quad {\scriptstyle(i,j=1,2,3)} \tag{3.6}$$

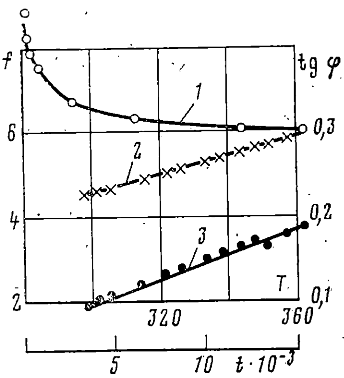
где $\varepsilon_{ij}^{\vee}$ — компоненты девиатора деформаций. При деформациях $\varepsilon_{ij}=e_{ij}\ll1$, $\sqrt{g}=1+\delta^{ij}e_{ij}$, полагая $F(T)=1+3\alpha\Theta$, из выражения (3.6) получим удельную свободную энергию при малых деформациях

$$W=W_0-S_0\Theta+C[\Theta-T\ln(T/T_0)]+p(e-3\alpha\Theta)+{}^1/_2G_0kT\left[2e_{ij}^{\vee}e_{ij}^{\vee}+\right.$$

$$\left.+\frac{c^2}{1+a_0T}\int_0^t\int_0^t P(t,\tau)P(t,\eta)\,de_{ij}^{\vee}(\tau)\,de_{ij}^{\vee}(\eta)\right]$$

$$e_{ij}^{\vee}=e_{ij}-{}^1/_3e\delta^{ij},\quad e=e_{ij}\delta^{ij},\quad 2e_{ij}=u_{i,\,j}+u_{j,\,i}$$

Ниже приводятся структурно-механические параметры G_0, c^2, a_0, a_1, A_0, α_0, β_0 для некоторых типов резин, которые определялись из аппроксимации экспериментальных данных (фигура), полученных при испытании на релаксацию напряжений (2.23) при растяжении ($\lambda_1=\lambda$, $\lambda_2=\lambda_3=$ $=[F(T)/\lambda]^{0,5}$, $T=\mathrm{const}$) (сжатии)



$$f(t)=\sigma F(T)\lambda^{-1}=G_0kT\left\{\left(\lambda-\frac{F(T)}{\lambda^2}\right)+\right.$$

$$+\frac{c^2}{3(1+a_0T)}\left(2+\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda^3}}\right)\left[\left(\lambda-\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda}}\right)-\right.$$

$$\left.+a_0T\int_0^t K(t-\tau,T)\left(\lambda(\tau)-\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda(\tau)}}\right)d(\tau)\right]+$$

$$+\frac{c^2}{3(1+a_1T)}\left[\lambda+2\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda}}-\right.$$

$$\left.\left.-3(1+\alpha^{(1)}\Theta)\right]\left(1-\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda^3}}\right)\right\} \tag{3.7}$$

($K(T,\ t-\tau)$ определено формулой (3.5)), аппроксимации температурной зависимости равновесных напряжений (3.7):

$$f_\infty=G_0kT\left\{\left(\lambda-\frac{F(T)}{\lambda^2}\right)+\frac{c^2}{3(1+a_0T)}\left(\lambda-\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda}}\right)\left(2+\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda^3}}\right)\times\right.$$

$$\times\left[1-\frac{a_0T}{(1+a_0T)H-1}\right]+\frac{c^2}{3(1+a_1T)}\left[\lambda+2\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda}}-3(1+\alpha^{(1)}\Theta)\right]\times$$

$$\left.\times\left(1-\sqrt{\frac{F(T)}{\lambda^3}}\right)\right\},\qquad H=\beta_0^{\alpha_0}[A_0\Gamma(\alpha_0)]^{-1}$$

аппроксимации температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\varphi$ при стационарных гармонических колебаниях

$$\operatorname{tg}\varphi=\frac{D_1(T)B_1(T)\sin(\alpha_0\theta)}{[1-D_1(T)]-B_1(T)\cos(\alpha_0\theta)[2-D_1(T)]+B_1^2(T)}$$

$$B_1(T)=\frac{A_0\Gamma(\alpha_0)}{(1+a_0T)(\beta_0^2+\omega^2)^{1/2\alpha_0}},\qquad D_1(T)=\frac{{}^1/_2a_0Tc^2}{1+a_0T+{}^1/_2c^2}$$

$$\sin\theta=\omega/r,\quad \cos\theta=\beta_0/r,\quad r=(\omega^2+\beta_0^2)^{0,5}$$

Задача определения структурно-механических параметров сводилась к задаче нелинейного программирования (минимизации функционала суммы квадратов относительных невязок при наличии ограничений типа неравенств), в решении которой реализован алгоритм скользящего допуска

Марка резины	$G_0\cdot10^{-20}$ м$^{-3}$	c^2	$a_0\cdot10^3$	$a_1\cdot10^3$	A_0	α_0	β_0 (с$^{-1}$)
ИРП-2090 (СКН-18)	1,884	3,06	1,704	0,40	0,0108	0,0136	0,0612
ИРП (СКМС-30 АРК)	0,434	3,61	3,0	1,17	0,1179	0,2024	0,237
ИРП-1078 (СКН-18 + СКН-26)	2,54	8,32	2,1	1,6	0,0322	0,038	0,0095

с использованием метода деформируемого многогранника Нелдера и Мида [7].

На фигуре представлены экспериментальные данные для саженаполненной резины ИРП-1078: кривая *1* соответствует f (МПа), а кривые *2*, *3* — $\operatorname{tg}\varphi$ и f_∞ (сплошные линии — теоретические кривые), T — температура (K), t — время (с).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ильюшин А. А.* Механика сплошной среды. М.: Изд-во МГУ, 1978. 287 с.
2. *Флори П.* Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
3. *Волькенштейн М. В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.– Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
4. *Прохоров Ю. В., Розанов Ю. А.* Теория вероятностей. М.: Наука, 1967. 495 с.
5. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
6. *Бленд Д.* Нелинейная динамическая теория упругости. М.: Мир, 1972. 183 с.
7. *Химмельблау Дж.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.

Краснодар

Поступила в редакцию
12.X.1983