

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева  
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Воронин Михаил Сергеевич

**Моделирование вязко-упругого поведения полимеров  
в рамках подхода Максвелла-Годунова**

Специальность: 01.02.04 — механика деформируемого твердого тела

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук, профессор

Мержиевский Лев Алексеевич

Новосибирск — 2017

## Оглавление

	Стр.
<b>Список сокращений и условных обозначений . . . . .</b>	<b>4</b>
<b>Введение . . . . .</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Особенности строения. Модели деформирования полимеров . . . . .</b>	<b>21</b>
1.1 Микроструктурные механизмы деформирования . . . . .	21
1.2 Модели деформирования полимеров . . . . .	29
1.3 Модель вязко-упругого тела максвелловского типа . . . . .	32
<b>Глава 2. Построение уравнения состояния . . . . .</b>	<b>36</b>
2.1 Общие положения, краткий обзор УрС . . . . .	36
2.2 Холодное слагаемое УрС . . . . .	39
2.3 Особенности построения тепловых слагаемых УрС в случае полимеров . . . . .	39
2.4 Тепловые слагаемые УрС . . . . .	43
2.5 Особенности построения девиаторного слагаемого УрС в случае полимеров . . . . .	47
2.6 Уравнения состояния ПММА, ПТФЭ, эпоксидной смолы, резины и ПЭ . . . . .	52
<b>Глава 3. Построение зависимостей для ВРКН . . . . .</b>	<b>61</b>
3.1 Выбор зависимости для ВРКН . . . . .	61
3.2 Учет облучения среды в функции ВРКН . . . . .	63
3.3 Определение параметров ВРКН . . . . .	66
3.4 Упрощённый метод определения параметров ВРКН . . . . .	68
3.5 Особенности определения параметров ВРКН в случае полимеров . . . . .	71
3.6 Параметры ВРКН и диаграммы деформирования ПММА. . . . .	78
3.7 Параметры ВРКН и диаграммы деформирования ПТФЭ. . . . .	84

	Стр.	
3.8	Параметры ВРКН и диаграммы деформирования эпоксидной смолы. . . . .	90
3.9	Параметры ВРКН и диаграммы деформирования резины. .	95
3.10	Параметры ВРКН и диаграммы деформирования облученных полимеров. . . . .	97
<b>Глава 4.</b>	<b>Задачи ударно-волнового деформирования . . . . .</b>	<b>102</b>
4.1	Численный метод . . . . .	102
4.2	Распространение стационарных ударных волн . . . . .	108
4.3	Соударение пластин, трансформация импульса . . . . .	114
4.4	Затухание ударной волны . . . . .	122
4.5	Моделирование откольного явления в ПММА . . . . .	125
<b>Заключение</b>	<b>. . . . .</b>	<b>128</b>
<b>Список литературы</b>	<b>. . . . .</b>	<b>129</b>

## Список сокращений и условных обозначений

<b>ПММА</b>	Полиметилметакрилат, плексиглас, оргстекло
<b>ПТФЭ</b>	Политетрафторэтилен, тефлон, фторопласт
<b>ПЭ</b>	Полиэтилен
<b>СВМПЭ</b>	Сверх <b>В</b> ысоко <b>М</b> олекулярный <b>П</b> олиэтилен
<b>УрС</b>	<b>У</b> равнение <b>С</b> остояния
<b>УВ</b>	<b>У</b> дарная <b>В</b> олна
<b>УА</b>	<b>У</b> дарная <b>А</b> диабата
<b>ВРКН</b>	<b>В</b> ремя <b>Р</b> елаксации <b>К</b> асательных <b>Н</b> апряжений

## Введение

Полимеры являются материалами, которые благодаря своим уникальным свойствам, очень часто используются как элементы экспериментальных установок, технических изделий аэрокосмической, автомобильной и оборонной промышленности, где требуется как можно более точное описание поведения этих материалов в условиях динамического нагружения. В частности, плексиглас в экспериментальных сборках применяется как окно, поскольку сохраняет прозрачность до высоких давлений, а также используется как инертная преграда при исследовании чувствительности взрывчатых веществ. Фторопласт используется как изоляция в экспериментах по измерению профилей давления с помощью манганиновых датчиков, а также для снижения трения между элементами конструкций. Эпоксидные смолы нашли широкое применение в качестве матрицы в композитных материалах. В этой связи является **актуальным** построение и апробация моделей, адекватно описывающих поведение полимеров в условиях динамического нагружения. Также в связи с развитием вычислительной техники компьютерное моделирование конструкций, подвергаемых внешним воздействиям различного типа, становится всё более значимым и актуальным. В настоящее время экспериментаторы при проектировании экспериментальных установок всё более широко используют методы математического моделирования, поскольку это помогает избежать проведения дополнительных экспериментов, то есть лишних затрат времени и ресурсов.

Во второй половине прошлого столетия возникла модель вязко-упругого тела максвелловского типа [1], ставшая обобщением идей Максвелла [2] на случай конечных деформаций и сложного нагружения. Первой работой, посвященной формулировке основных положений модели, выводу уравнений и обоснованию термодинамической корректности, явилась статья [3]. Идея модели основана на том что, в реальных средах существуют процессы, которые приводят к изменению напряжений, даже если среда покоится и, следовательно, тензор скоростей деформации равен нулю, а метрический тензор деформаций не меняется со временем. Описание изменения напряжений в покоящейся среде ограничено подходом, предложенным Максвеллом: изотропная среда в отсутствие какого-либо

макроскопического перемещения и без притока или оттока тепла от её элементов меняет своё напряжённое состояние так, что при этом в ней убывают касательные напряжения.

В последствии эта модель успешно применялась к описанию динамического деформирования металлов [4–6] и керамики [7]. Поскольку полимеры проявляют вязко-упругое поведение при деформировании, то возник интерес применения этой модели и к полимерным материалам.

Для применения модели к какому-либо типу материалов необходимо предварительное построение двух определяющих соотношений. Первым соотношением является уравнение состояния среды в виде зависимости термодинамического потенциала от первого и второго инвариантов тензора эффективной упругой деформаций. Такое уравнение состояния применимо и в тех областях, где нельзя ограничиться рассмотрением шарового тензора деформаций. Для практических расчётов широкое применение получил метод полуэмпирических уравнений состояния [8], в котором термодинамический потенциал (например, свободную энергию) представляют в виде суммы слагаемых: холодной энергии и слагаемых, определяемых тепловым возбуждением.

Для того, чтобы уравнение состояния было пригодно для замыкания системы уравнений рассматриваемой модели, в него необходимо добавлять еще одно, так называемое, девиаторное слагаемое. Одной из первых работ, где подобное уравнение состояния строилось для металлов, была [9]. Для холодной и атомной-тепловой составляющих в нём использовались интерполяционные формулы, константы для которых находились на основе уравнений состояния из [10]. В качестве девиаторного слагаемого в нём было предложено использовать линейную связь удельной внутренней энергии и второго инварианта тензора эффективной упругой деформации. При этом коэффициентом пропорциональности является квадрат поперечной скорости звука как функция степени сжатия. Во всех выше перечисленных работах, где модель применялась к описанию динамического деформирования металлов и керамики, использовалась точно такая же связь. В данной работе показано, что такой же связи достаточно при решении задач ударно-волнового деформирования полимеров.

Для более точного описания механического поведения полимера при скоростях деформации ниже чем в ударных волнах, необходимо учитывать

зависимость его модуля сдвига от температуры и скорости деформации. Если не вводить такой зависимости, т. е. использовать девиаторное слагаемое из [9], то, например, не удастся описать переменный наклон упругого участка диаграмм деформирования полимера. Он будет один и тот же независимо от скорости деформации или температуры. В работах [11; 12] было предложено представлять модуль упругости полимеров в виде суммы вкладов  $E = \sum E_i$ , соответствующих влиянию того или иного механизма релаксации, и, в зависимости от скорости деформации, смещать график отдельного вклада  $E_i(T)$  на такую же величину, на какую смещается максимум механических потерь соответствующего релаксационного перехода. В результате получается поверхность  $E(T, \dot{\epsilon})$ . В данной работе предложена аппроксимация этой поверхности, с помощью которой можно получить квадрат поперечной скорости звука и, в итоге, девиаторное слагаемое в виде функции от инвариантов тензора деформаций, а также температуры и скорости деформации. Благодаря этому удалось описать переменный угол наклона упругого участка диаграмм деформирования полиметилметакрилата (далее ПММА) в соответствии с экспериментальными исследованиями.

В [13] было использовано очень простое по своей формулировке и удобное для расчётов малопараметрическое уравнение состояния, где в рамках рассматриваемой модели решались одномерные и двумерные задачи динамического деформирования металлов. В данной работе это уравнение состояния использовалось при расчётах диаграмм деформирования полимеров, его параметры были определены для рассматриваемых в работе полимеров. Поскольку в уравнении состояния [13] используется постоянная теплоёмкость, оно оказалось не применимо к описанию ударной адиабаты полимеров в широком диапазоне нагрузок и, как следствие, для решения соответствующих ударно-волновых задач. При постоянной теплоёмкости расчёт по уравнению состояния приводит к завышенным значениям температуры вдоль ударной адиабаты полимера по сравнению с экспериментальными. С помощью уравнения состояния из [9] также невозможно описать температуру вдоль ударной адиабаты полимера, поскольку его теловая составляющая основана на функции Дебая, чего недостаточно в случае с полимерами. Оба этих уравнения состояния применимы лишь

в небольших диапазонах нагрузок, где изменением теплоёмкости можно пренебречь.

В работе [14] уравнение состояния из [13] было дополнено зависимостью коэффициента Грюнайзена от плотности. Там же была сделана попытка описать ударно-волновые импульсы умеренной амплитуды в политетрафторэтилене (далее ПТФЭ) с помощью модели многофазной среды, идейно близкой к рассматриваемой в данной работе. Расчёты, моделирующие аналогичные эксперименты, проведены в данной работе. Уравнение состояния ПТФЭ, использовавшееся в данной работе, имеет более сложную тепловую составляющую, чем в [14], поскольку строилось под широкий диапазон нагрузок. Но формулировка самой модели намного проще, чем в [14], при этом результаты расчётов оказались не менее точными, чем в [14].

Вопрос широко-диапазонных уравнений состояния полимеров на сегодняшний день решён в достаточной мере для ударно-волновых задач. Например, в работах [15; 16] приводятся формулировки широко-диапазонных уравнений состояния для полимеров и результаты расчётов с их использованием для ПММА и карбогала в диапазоне нагрузок до нескольких Мбар. На сайте института высоких температур [17] общедоступен интерфейс, с помощью которого можно делать расчёты по уравнению состояния [18] для большого числа полимеров. Тем не менее, такие уравнения состояния являются достаточно громоздкими с точки зрения количества счётных операций, т. е. существенно снизят скорость расчёта, в котором уравнение состояния используется многократно на каждом шаге по времени. Вдобавок к этому, параметры этих уравнения состояния опубликованы лишь для небольшого числа полимеров, что также затрудняет их использование в собственных расчётах.

В этой ситуации было принято решение о построении уравнения состояния, которое было бы как можно более простым в своей формулировке, имело точность близкую к широко-диапазонным в диапазоне нагрузок до 100 ГПа, а также описывало имеющиеся экспериментальные данные температуры за фронтом ударных волн и теплоёмкости полимера. Построение, главным образом, коснулось только теплового атомного слагаемого, поскольку за холодное слагаемое взята функция из широко-диапазонного уравнения состояния [19], а за основу девиаторного слагаемого было взято слагаемое из [9].

При построении теплового слагаемого уравнения состояния можно отталкиваться от выражения для изохорной теплоёмкости, поскольку тепловая энергия получается через её интегрирование. Признанной моделью теплоёмкости полимеров на сегодняшний день является модель Вундерлиха [20; 21]. Например, при определении характеристических температур широко-диапазонного уравнения состояния [15] она бралась за основу. Формулировка выражения теплоёмкости в этой модели является очень громоздкой даже в случае полиэтилена, мономер которого является одним из самых простых. Тем не менее, эта модель применялась в данной работе как эталон, на основе которого проводилась аппроксимация и определение некоторых искомых параметров полученного теплового слагаемого.

Более простое выражение теплоёмкости полимера, чем в модели Вундерлиха, было использовано в [22], где строилось уравнение состояния фторопласта в диапазоне давлений до 80 ГПа. За основу там принималось выражение свободной энергии набора гармонических осцилляторов. В результате этого вклады в теплоёмкость от оптической части колебательного спектра выражались в виде суммы энштейновских функций, количество слагаемых в которой зависит от сложности структуры мономера. В данной работе использована эта же идея, но с существенным упрощением. Для рассматриваемых в работе полимеров было показано, что их теплоёмкость, рассчитанная по модели Вундерлиха, может быть описана суммой из трёх энштейновских функций. При этом приходится жертвовать точностью описания вкладов от акустических и оптических колебательных мод. Этого подхода оказалось достаточно, чтобы описать зависимость температуры за фронтом ударных волн в соответствии с имеющимися экспериментами [23–26].

В работе [27], при построении уравнения состояния ПТФЭ в мегабарном диапазоне, была также использована достаточно простая формулировка тепловой энергии всего с одной энштейновской функцией. Этого удётся достичь за счёт введения специальной дополнительной зависимости характеристической температуры от удельного объёма.

Вторым определяющим и замыкающим соотношением модели вязкоупругого тела максвелловского типа является время релаксации касательных напряжений, как функция от параметров характеризующих состояние

среды - интенсивности касательных напряжений и температуры. Это соотношение является основной особенностью модели. Многие из моделей деформирования полимеров, например [28—31], основаны на мультипликативном разложении тензора деформационного градиента на упругую и пластическую составляющие. Введение времени релаксации касательных напряжений (далее ВРКН), а также понятия эффективной упругой деформации [1], позволяет избежать такого разбиения и описывать деформацию с помощью эволюционных уравнений для компонент тензора эффективных упругих деформаций. При этом величина ВРКН характеризует вид деформации в точке среды при текущих касательных напряжениях и температуре. Можно сказать, что эта функция выполняет критерий пластичности. Так, например, в пределе бесконечно большого ВРКН уравнения эволюции тензора эффективной упругой деформации переходят в аналогичные уравнения для тензора полной деформации из теории упругости. При бесконечно малой величине ВРКН система уравнений рассматриваемой модели переходит в систему уравнений газовой динамики. При промежуточных значениях ВРКН всегда существует некоторое значение интенсивности касательных напряжений  $\sigma^*$  ниже которого ВРКН имеет очень большое значение и среда ведёт себя упруго, а вблизи  $\sigma^*$  ВРКН экспоненциально спадает и дальнейшая деформация среды является пластической.

Основной экспериментальной информацией, которая используется для определения параметров ВРКН, связанных с конкретным материалом, а иногда и с разными марками одного и того же материала, является зависимость предела упругости от скорости деформации и температуры. В случае полимеров такая зависимость была предметом исследования ряда работ [32—42]. Несмотря на то, что выражение, связывающее предел упругости и скорость деформации, во всех этих работах может отличаться, природа необратимой (или пластической) деформации полимеров в них считается термоактивируемой. То есть, за основу принимается формула Больцмана-Аррениуса, а далее её усложняют чтобы учесть напряжённое состояние, упрочнение или разупрочнение материала и т. п. В данной работе применялся такой же подход.

В работе [14] при моделировании динамического деформирования ПТФЭ использовалась формула ВРКН, которая ранее применялась при

описании динамического поведения металлов, основанная на кинетике непрерывного надбарьерного скольжения дислокаций. Вероятно, такой подход оправдан, поскольку ПТФЭ является полукристаллическим полимером. В данной работе динамическое деформирование ПТФЭ удалось описать с использованием ВРКН основанного на термоактивируемой кинетике необратимой деформации.

Обычно при построении зависимости предела упругости полимеров от скорости деформации и температуры, а также при моделировании диаграмм деформирования полимеров [11; 12; 43] рассматривают два основных вида молекулярной подвижности – сегментальную и мелкомасштабную подвижность. Их также называют  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксация соответственно. Данные релаксационной спектроскопии [44] свидетельствуют о том, что в полимерах возможно протекание более двух механизмов релаксации, поэтому представление только о двух видах релаксации есть усреднение. В данной работе для сред, в которых возможно протекание более одного механизма релаксации, было предложено в качестве функции ВРКН использовать сумму слагаемых, каждое из которых соответствует вкладу от того или иного механизма релаксации. Это позволило единообразно описать зависимость предела упругости полимеров как для квазистатических скоростей деформации, так и для динамических, а также в широком диапазоне температур. Следует отметить, что такой подход позволяет повысить, по сравнению с предыдущими работами [45], точность описания предела упругости и в случае металлов, например, алюминия.

В некоторых работах, например, [11; 42] для описания деформационного упрочнения на участках пластического течения диаграмм деформирования полимера строятся дополнительные выражения. Они основаны на представлении о том, что с ростом величины пластической деформации всё большее количество макромолекул полимера принимают, так называемую, развёрнутую конформацию [46]. В данной работе для описания пластических участков диаграмм деформирования полимеров применялся подход из предыдущих работ, например, [5], где в рамках рассматриваемой модели рассчитывались диаграммы деформирования металлов. Понятие конформаций молекул при этом не рассматривается, а в выражение для энергии активации вводятся дополнительные коэффициенты упрочнения, пропорциональные пластической деформации. В случае с полимерами приходится

вводить более сложную зависимость энергии активации от деформации и скорости деформации, чем в металлах.

Также было показано, что принцип суммы времён релаксации применим и для описания пластических участков диаграмм деформирования. Идея принципа по-прежнему заключается в том, что каждое из слагаемых ВРКН соответствует какому-либо одному механизму деформирования, которые могут сменить друг друга по мере роста пластической деформации. Применение этого принципа позволяет описать диаграммы деформирования сложного вида, в отличие от более простого подхода, применявшегося с металлами. Диаграммы простого вида оба подхода описывают практически с одинаковой точностью.

Для определения параметров ВРКН, связанных с конкретным материалом, традиционным стал метод решения задачи о деформировании тонкого стержня в рамках рассматриваемой модели [4; 5; 7; 45; 47; 48]. Следует отметить работу [49], где на примере алюминиевых сплавов приводится альтернативный способ расчёта диаграмм деформирования, релаксационных и дислокационных характеристик металлов, в том числе величины ВРКН на пластическом участке диаграммы. Приводимые там выражения позволяют определить искомые параметры ВРКН не решая системы дифференциальных уравнений традиционного метода. Поскольку в методе [49] рассматриваются лишь участки пластического течения диаграмм деформирования, то этот метод может использоваться для определения параметров ВРКН, ответственных за описание этих участков. Предел упругости в этом методе всё-таки используется как параметр.

В данной работе на основе традиционного метода предложен упрощенный метод расчёта параметров ВРКН, ответственных за описание предела упругости материала, но не требующий решения системы дифференциальных уравнений традиционного метода. Идея упрощения основана на рассмотрении не всей диаграммы деформирования, а только лишь точки предела упругости. В этой точке можно получить явную связь между ВРКН и скоростью деформации. Далее для всех экспериментальных точек предела упругости необходимо решить систему из двух нелинейных уравнений. После этого варьируя искомые параметры минимизировать отклонения расчётных и экспериментальных значений. В традиционном же

методе необходимо на каждом шаге варьирования искомых параметров решать систему дифференциальных уравнений, что требует гораздо больше итогового времени счёта.

Для описания ударноволнового деформирования полимеров используются разные подходы [14; 50—56], но во всех учитывается ярко выраженный релаксационный характер поведения полимеров при деформировании. За основу, как правило, принимается каноническая модель Максвелла [2] релаксации напряжений.

В выше перечисленных работах решались одномерные задачи, поскольку они являются наиболее удобными для определения параметров модели. Двумерная задача соударения двух пластин из ПММА решалась в [57]. В работах [50—52] основной целью было описание формы фронта ударной волны низкой амплитуды в ПММА до того как она станет стационарной. В остальных работах наиболее распространённой задачей является задача о распространения ударно-волнового импульса, т. е. ударной волны, за которой на некотором расстоянии следует волна разгрузки. В работах [50; 51; 56] профили УВ импульсов удалось описать с использованием постоянного времени релаксации, значение которого было определено по самим профилям. В модели [54] для количественного согласования получаемых результатов с экспериментальными данными в качестве структурных элементов вводятся несколько элементов упругости и вязкости соединённых последовательно и параллельно.

Следует отметить, что не все модели (также и квазистатического деформирования) являются термодинамически согласованными, поскольку в них не рассматривается понятие уравнения состояния. Не всегда рассматривается вопрос прочности материала при деформировании ударными волнами небольшой амплитуды, либо используются традиционные критерии пластичности Мизеса [58] и Треска [57]. Для примера, в широко используемом коммерческом пакете Ansys Autodyn (версии 17.2) плексиглас задан без прочнотчи, для фторопласта задан критерий Мизеса, а также полимеры не рассматриваются как вязко-упругие. Как уже говорилось, в рассматриваемой в данной работе модели нет необходимости введения таких критериев, поскольку введение зависимости времени релаксации от

интенсивности касательных напряжений приводит к автоматическому выполнению условий пластичности. В этом смысле, как наиболее корректные следует выделить модели [14; 55].

Модель вязко-упругого тела максвелловского типа интенсивно развивалась, как в теоретическом так и в численном направлениях [59–64]. Примером такого развития является модель Пешкова-Роменского [65], применяемой для описания вязких и невязких сжимаемых ньютоновских и неньютоновских жидкостей, а также упругих и вязко-упругих твёрдых тел. В работе [66] в формулировку этой модели были добавлены уравнения для учёта теплопроводности среды и приводятся результаты расчётов ряда задач таких как поток Хагена-Пуазейля в канале, вихревая дорожка Кармана, 2-х и 3-х мерный вихрь Тэйлора-Грина, вязкое двойное Маховское отражение, задача Лэмба. Для решения системы уравнений этой модели применяются численные схемы ADER (arbitrary high order derivatives) конечных объёмов и разрывный метод конечных элементов Галёркина [67; 68]. Модель также использовалась зарубежными авторами [69; 70].

В данной работе, после того как определяющие соотношения были построены для нескольких полимеров, тестирование модели проводилось с помощью решения ряда задач ударно-волнового деформирования. В одномерной постановке были решены задачи распространения стационарной ударной волны в ПММА; распространения ударно-волнового импульса в ПММА, ПТФЭ, эпоксидной смоле, резине; трансформации импульса сжатия при прохождении через образец из ПММА; затухания ударной волны при взаимодействии с догоняющей волной разгрузки в ПММА; определения точки образования откольного разрушения в ПММА. При этом удалось описать нелинейный участок ударной адиабаты ПММА в координатах волновая скорость-массовая скорость. Проведён анализ величины касательных напряжений за фронтом стационарной ударной волны в зависимости от её интенсивности. Удовлетворительное соответствие результатов расчётов имеющимся экспериментальным данным свидетельствует о том, что модель вязко-упругого тела максвелловского типа адекватно описывает механическое поведение полимеров при динамических нагрузках.

**Целью** настоящей диссертационной работы является построение определяющих соотношений модели вязко-упругого тела максвелловского

типа и последующее её применение к описанию деформирования ряда полимеров: ПММА (плексиглас, оргстекло), ПТФЭ (фторопласт, тефлон), эпоксидной смолы, резины, полиэтилена, а также тестирование модели с помощью решения одномерных задач ударно-волнового деформирования этих полимерных материалов.

### **Основные задачи исследований**

1. Для рассматриваемого ряда полимеров необходимо построить уравнения состояния ( $U\rho C$ ), включающие зависимость термодинамического потенциала от первого и второго инвариантов тензора эффективных упругих деформаций.
2. При построении уравнения состояния требуется сформулировать новый вид слагаемого свободной энергии, описывающего вклад от теплового возбуждения атомов, удовлетворяющего нескольким требованиям: 1) расчёт теплоёмкости по уравнению состояния должен соответствовать имеющимся моделям теплоёмкости полимеров; 2) расчёт температуры за фронтом ударной волны должен соответствовать имеющимся экспериментальным данным ударной адиабаты; 3) формулировка должна быть как можно более простой, для того чтобы полученное уравнение состояния не снижало скорости расчётов, в которых оно интенсивно используется.
3. Необходимо сформулировать вид функции времени релаксации касательных напряжений (ВРКН) для полимерных сред, в которых возможно протекание нескольких механизмов релаксации. Определить параметры этой функции для рассматриваемого набора полимеров, а также для нескольких полимеров, предварительно подвергнутых ионизирующему излучению (ПММА, ПТФЭ, сверхвысокомолекулярный полиэтилен).
4. Сформулировать новый метод определения параметров функции ВРКН, а также ускорить расчёт параметров, ответственных за описание предела упругости материала.
5. Используя построенные определяющие соотношения, провести одномерные расчёты ударно-волнового деформирования рассматриваемых полимеров и сравнить полученные с помощью нового метода результаты расчетов с соответствующими экспериментальными данными.

## Научная новизна

1. Предлагаемый новый подход к моделированию вязко-упругого поведения сплошной среды впервые в полной мере применяется для описания деформирования полимеров. Основная особенность подхода заключается в использовании уравнения состояния в виде зависимости энергии от первого и второго инвариантов тензора деформаций, использовании функции времени релаксации касательных напряжений, зависящей от параметров, характеризующих состояние среды, а также понятия тензора эффективной упругой деформации, предложенного С. К. Годуновым. Благодаря этому возможно единообразное описание упругой и пластической деформаций среды, то есть нет необходимости делать разложение тензора деформации на соответствующие составляющие и вводить критерии пластичности.
2. Предложена новая формулировка теплового слагаемого уравнения состояния полимера, которая является более точной по сравнению с использовавшимися ранее простыми уравнениями состояния металлов, поскольку позволяет рассчитать теплоёмкость полимера в зависимости от температуры и плотности. С другой стороны предложенная формулировка имеет достаточно простой вид по сравнению с широко-диапазонными УрС, что является преимуществом при использовании этого слагаемого в расчётах, интенсивно использующих УрС.
3. В рамках рассматриваемого подхода впервые применён принцип суммы нескольких ВРКН для описания механического поведения среды с несколькими микроструктурными механизмами релаксации. Идея принципа основана на результатах релаксационной спектроскопии полимеров, регистрирующих большое число различных микроструктурных механизмов релаксации напряжений в полимерах. Благодаря введению этого принципа возможно описание предела упругости и, как следствие, механического поведения полимеров в широком диапазоне скоростей деформации и температур. Также благодаря этому принципу стало возможным описание пластических участков диаграмм деформирования некоторых полимеров при больших значениях деформации.

4. Предложен новый упрощённый метод определения параметров ВРКН основанный на традиционном, которым является метод решения задачи о деформирования тонкого стержня. Упрощённый метод позволяет намного быстрее рассчитывать параметры ВРКН, ответственные за описание предела упругости материала.

### **Практическая значимость**

1. Построенные в работе уравнения состояния могут быть использованы в любых моделях и расчётах динамического деформирования полимеров. При этом несмотря на свой несложный вид, их точность сравнима с точностью имеющихся широко-диапазонных уравнений состояния в диапазоне давлений до 60–100 ГПа. Помимо теплоёмкости и температуры за фронтом ударной волны, они могут быть использованы для расчёта других термодинамических функций, например коэффициента Грюнайзена, являющегося функцией плотности и температуры в случае полимеров.
2. Предложенный упрощенный метод расчёта параметров ВРКН может быть легко преобразован для решения обратной задачи – расчёта предела упругости материала по заданным скорости деформации и температуре. Построенные в работе функции ВРКН полимеров могут быть использованы в таких расчётах для любых моделей, где требуется величина предела упругости материала.
3. Построенную в работе модель вязко-упругого тела максвелловского типа для полимеров можно внедрить в коммерческие пакеты, например ANSYS Autodyn.
4. Развитый в работе подход для решения одномерных задач можно адаптировать для решения двумерных и трёхмерных задач ударно-волнового деформирования полимеров. Полученные в данной работе определяющие соотношения можно использовать при решении таких классов задач.

**Методология и методы исследования.** При построении уравнений состояния используется метод полуэмпирических уравнений состояния. Численным методом определения искомым параметров УрС является минимизация суммы квадратичных отклонений расчётных значений ударной адиабаты от соответствующих экспериментальных данных в процессе

варьирования искомых параметров. При этом используется готовая программная реализация соответствующего численного метода из пакета MATLAB. Для определения всех искомых параметров необходимо и достаточно наличие данных о теплоёмкости и ударной адиабате материала.

Определение искомых параметров функции ВРКН основано на традиционном методе решения задачи о деформировании тонкого стержня. Система уравнений для этого метода является упрощением исходной системы уравнений рассматриваемой модели. Для определения искомых параметров необходимы диаграммы деформирования материала. В работе предлагается дальнейшее упрощение метода, для которого достаточно наличия данных только предела упругости материала. Определение искомых параметров также основано на минимизации суммы квадратичных отклонений расчётных и экспериментальных значений.

В основе численного метода решения ударно-волновых задач лежит ранее разработанный метод, аналогичный методу распада разрывов Годунова. Расчёт на каждом шаге по времени производится в два этапа. На первом этапе производится расчёт промежуточных «распадных» величин в акустическом приближении. Второй этап заключается в интегрировании законов сохранения с использованием «распадных» величин, найденных на предыдущем этапе.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. На основе модели вязко-упругого тела максвелловского типа построена модель деформирования полимеров.
2. Построены новые замыкающие соотношения модели – уравнения состояния при нешаровом тензоре деформаций и функции времени релаксации касательных напряжений для ряда полимерных материалов: ПММА, ПТФЭ, эпоксидной смолы, резины.
3. Валидация модели с помощью расчётов серии одномерных тестовых задач ударно-волнового деформирования полимеров.

**Достоверность.** Проверка адекватности модели является одной из целей работы. Определение параметров определяющих соотношений основано на использовании соответствующих экспериментальных данных. Приводимые в работе результаты расчётов задач ударно-волнового деформирования полимеров также сравниваются с соответствующими экспериментальными данными разных независимых авторов.

**Апробация работы.** Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

- IX Харитоновские тематические научные чтения (Саров, 2007)
- Забабахинские научные чтения (Снежинск, 2007, 2012)
- Проблемы механики сплошных сред и физики взрыва (Новосибирск, 2007)
- Всероссийская конференция «Новые математические модели механики сплошных сред: построение и изучение» (Новосибирск, 2009)
- Международная конференция «Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике», посвященная 110-летию академика М.А. Лаврентьева (Новосибирск, 2010)
- XIII и XV Международные конференции «Супервычисления и математическое моделирование» (Саров, 2011, 2014)
- II и III Всероссийские конференции «Деформирование и разрушение структурно-неоднородных сред и конструкций» (Новосибирск, 2011, 2014)
- V и VII Российские конференции «Механика микронеоднородных материалов и разрушение» (Екатеринбург, 2008, 2012)
- XXIII Всероссийская конференция «Численные методы решения задач теории упругости и пластичности» (Барнаул, 2013)
- Всероссийская конференция «Взрыв в физическом эксперименте» (Новосибирск, 2013)
- Proc. International conference «Failure of Heterogeneous Materials under Intense Loading: Experiment and Multi-scale Modeling» (Perm, 2014)
- XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Казань, 2015)
- Семинар отдела механики твёрдого деформируемого тела ИГиЛ СО РАН под руководством академика Анина Б. Д. (Новосибирск, 2017)

**Личный вклад.** Представленная в работе формулировка теплового слагаемого свободной энергии была предложена автором. Автором был предложен и сформулирован упрощённый метод определения параметров ВРКН. В рамках рассматриваемого подхода автором был предложен принцип суммы слагаемых ВРКН при описании зависимости предела упругости

полимеров и моделировании пластических участков диаграмм деформирования полимеров. Автором был разработан набор программ в пакете MATLAB, с помощью которого были выполнены все приводимые в работе результаты расчётов.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 печатных изданиях, 8 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 145 страниц, включая 108 рисунков и 27 таблиц. Список литературы содержит 154 наименования.

# Глава 1. Особенности строения и механического поведения полимеров.

## Модели деформирования полимеров.

### 1.1 Микроструктурные механизмы деформирования, связь с диаграммами деформирования

Полимер представляет собой систему, состоящую из различных типов структурных элементов (атомов, молекул, молекулярных групп и сегментов, и др.). Совокупность структурных элементов каждого типа представляет собой подсистему. Таким образом, полимер есть некоторая система, состоящая из подсистем. Каждая подсистема отличается как тепловой подвижностью структурных элементов, так и временами жизни в случае наличия более сложных структурных элементов, что и обуславливает набор различных релаксационных процессов.

Важной особенностью химической структуры полимеров является распределение макромолекул по молекулярным массам, от которого зависят реологические и прочностные свойства полимера.

К физической структуре полимеров относят все, что связано с взаимным расположением макромолекул и ее частей, в частности кристаллическую и аморфную структуры. Макромолекулы полимера могут принимать разные конформации – мгновенное взаимное расположение звеньев в пространстве. Также макромолекулы могут иметь разную конфигурацию – порядок расположения химических связей, соединяющих атомы или атомные группы в макромолекуле.

Известно [44; 71; 72], что аморфные линейные полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем физических состояниях, которые также называют релаксационными состояниями, являющимися свойствами аморфной фазы полимера, находящейся обычно в метастабильном термодинамическом состоянии. Кристаллическая фаза, присутствующая в кристаллических полимерах, занимает больший или меньший объем полимера и сосуществует с аморфной фазой.

Важным параметром полимерной цепи является величина статистического отрезка цепи, называемого сегментом [73]. Сегмент является статистическим структурным элементом полимерной цепи, и в этом смысле он представляет собой некоторую квазичастицу, из которых состоит вся молекула. Все сегменты в полимере составляют свою подсистему.

Под сегментом понимается последовательность из  $s$  звеньев полимерной цепи, на протяжении которой практически полностью утрачивается корреляция между первым и последним звеном, входящим в сегмент. Чем меньше значение  $s$ , тем больше гибкость полимера. Сегменты гибкоцепных полимеров включают обычно 5 звеньев (иногда до 10 звеньев). Сегменты полужестких полимеров состоят из 30–50 звеньев, а сегменты жестких полимеров – из сотен звеньев.

Изменение конформации цепи происходит путем вращения звена вокруг С-С связи. Для этого необходимо интенсивное тепловое движение, которое при температуре выше  $T_c$  обеспечивает молекулярную подвижность во всех сегментах. Температура, при которой происходит размораживание сегментальной подвижности, названа температурой стеклования  $T_c$ , а сам релаксационный процесс, связанный с сегментальной подвижностью,  $\alpha$ -процессом релаксации (или  $\alpha$ -релаксацией).

Вращения сегментов вокруг С-С связи не прекращаются вплоть до температуры  $T_\beta$ , ниже которой они замораживаются. Ниже этой температуры вся молекулярная подвижность заключена в пределах одного звена, а не всей цепи. Такая форма молекулярной подвижности в цепях получила название мелкомасштабной, а релаксационный процесс, связанный с ней, называют  $\beta$ -процессом релаксации (или  $\beta$ -релаксацией). Структурным элементом  $\beta$ -релаксации обычно считают звено цепи.

Также в полимерах наблюдаются медленные  $\lambda$ -процессы релаксации, связанные с подвижностью упорядоченных микрообластей, состоящих из большого числа сегментов. Объем их имеет микроскопические размеры, линейные размеры – 10–100 нм. Через каждую упорядоченную микрообласть проходит большое число макромолекул, поэтому каждая микрообласть является полифункциональным физическим  $\lambda$ -узлом молекулярной сетки. Модель линейного полимера представляется как совокупность полимерных цепей, связанных в пространственную сетку полифункциональными  $\lambda$ -узлами.

Указанные три вида процессов являются фундаментальными релаксационными процессами для всех аморфных полимеров вне зависимости от их конкретной структуры. Таким образом, при построении любых моделей поведения полимеров (в том числе моделей деформирования) в широких диапазонах параметров необходимо учитывать три подсистемы их структуры – звеньев, сегментов и микрообластей сегментов.

В полимерах, в цепях которых имеются боковые группы, могут возникать локальные межмолекулярные взаимодействия, играющие роль локальных физических узлов молекулярной сетки. Такие локальные узлы при обычных температурах, в отличие от химических связей, время от времени распадаются под действием теплового движения и затем вновь восстанавливаются. Таким образом, локальные физические узлы имеют определенные времена жизни и соответствующие им времена релаксации.

Боковые группы, входящие в физический узел, совершают вдоль диполь-дипольной связи колебательные движения без возможности вращательных движений. Распад с повышением температуры локального физического узла и переход боковых групп в свободное состояние связаны с релаксационным процессом, который обозначен как  $\pi$ -процесс релаксации в случае полярных боковых групп или как  $\mu$ -процесс релаксации в случае неполярных.

Релаксационные переходы принято обозначать греческими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т. д. в алфавитном порядке по мере уменьшения температуры, при которой переход проявляется. Проявление этих переходов регистрируют разными экспериментальными методами: динамическими механическими и термомеханическими, акустическими. На рис. 1.1 показан график температурной зависимости скорости звука и фактора механических потерь  $\text{tg } \delta$ , характерных для аморфного линейного полимера [44]. График скорости звука (сплошная линия) получают при заданной частоте  $\nu = \text{const}$  и медленном повышении температуры (скорость нагревания  $W = \text{const}$ ). На этой кривой отмечены в качестве примера четыре релаксационных перехода: два  $\gamma$ -перехода, один  $\beta$ -переход и один  $\alpha$ -переход. Всем им соответствуют спады на графике скорости звука, один из которых ярко выражен ( $\alpha$ -переход).

Температурная зависимость фактора потерь  $\text{tg } \delta$  (пунктир), полученная при той же частоте  $\nu = \text{const}$  и практически при  $W \approx 0$ , показывает,

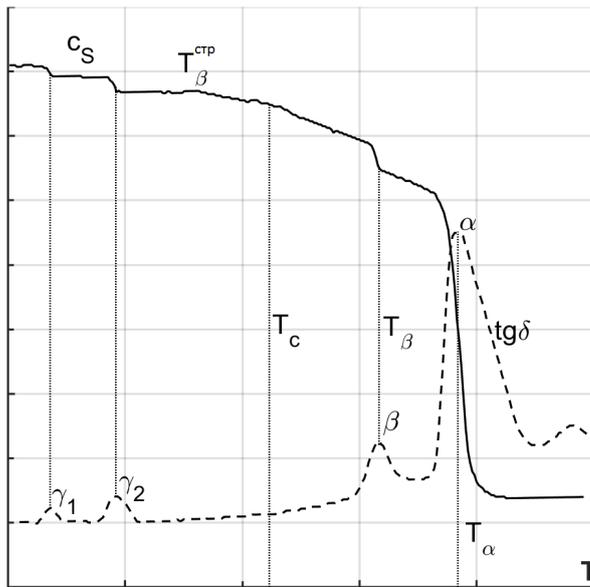


Рисунок 1.1 — Температурная зависимость скорости звука (сплошная линия) и фактор механических потерь (пунктир) аморфного полимера.

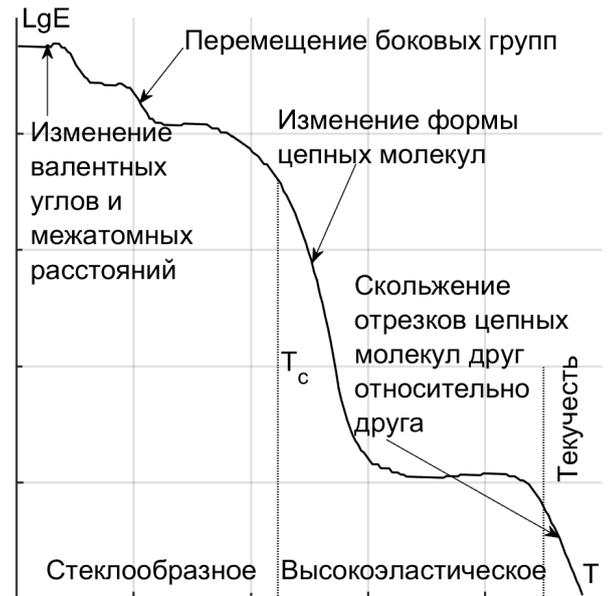


Рисунок 1.2 — Спектр возможных релаксационных состояний полимера и виды молекулярной подвижности, соответствующие этим состояниям.

что спадам на графике скорости звука соответствуют максимумы механических потерь.

При переходе от высоких к низким температурам (рис. 1.1) сначала происходит механическое стеклование при температуре  $T_\alpha$ , зависящей от частоты (или скорости деформации). Механическое стеклование происходит в структурно-жидком состоянии полимера, при котором равновесная структура изменяется с понижением температуры, а также изменяются физические свойства полимера – замедляется движение крупномасштабных кинетических единиц (сегментов), увеличивается модуль упругости, время  $\alpha$ -релаксации и т. д. При понижении температуры ниже  $T_\beta$  полимер по-прежнему находится в структурно-жидком состоянии вплоть до температуры структурного стеклования  $T_c$ , при которой сегментальное движение прекращается (замораживается). Ниже  $T_c$  температурный ход скорости звука становится иным, более пологим, и это объясняется тем, что полимер находится в структурно-твердом состоянии, которое и называется стеклообразным. При некоторой температуре  $T_\beta^{\text{стр}}$  происходит теперь уже

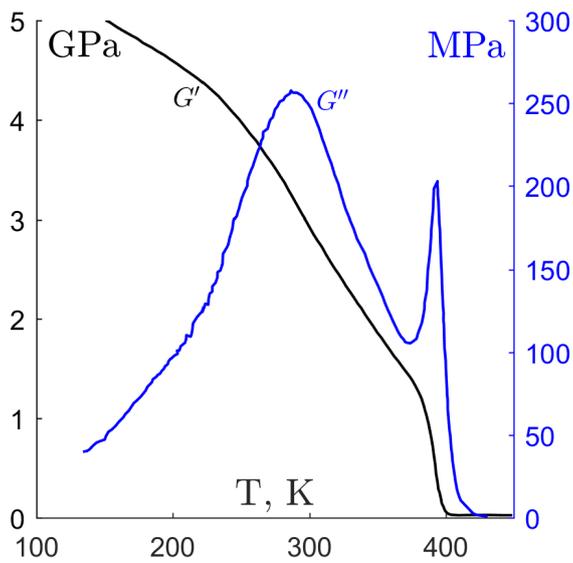


Рисунок 1.3 — Температурная зависимость динамического модуля упругости  $G'$  и модуля механических потерь  $G''$  ПММА [11].

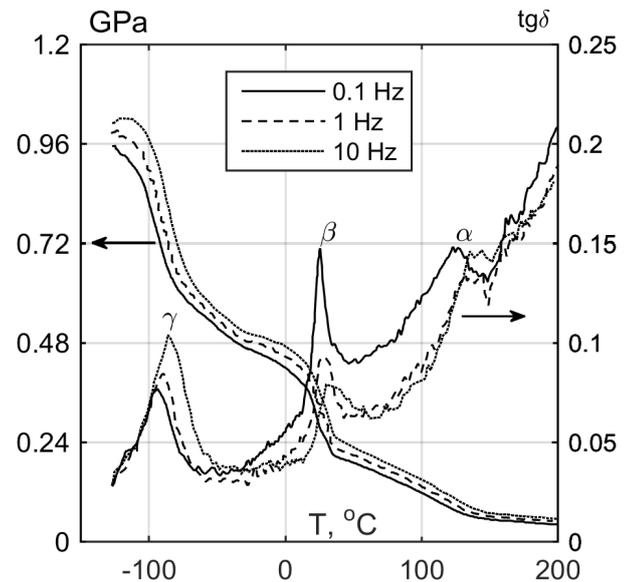


Рисунок 1.4 — Температурные зависимости модуля упругости и фактора механических потерь ПТФЭ при трёх частотах испытания [43].

структурный  $\beta$ -переход, при котором мелкомасштабные движения основной полимерной цепи замораживаются. Далее происходит замораживание подвижности различных боковых групп ( $\gamma_1, \gamma_2$ ).

На рис. 1.2 схематично показана зависимость логарифма модуля упругости от температуры, а также показано, какие мелкомасштабные движения прекращаются или размораживаются при соответствующем релаксационном переходе; отмечены области трёх возможных релаксационных состояний полимера.

На рис. 1.3–1.5 приводятся результаты динамических механических испытаний для рассматриваемых в данной работе полимеров. На них показаны области основных релаксационных переходов в этих полимерах.

На рис. 1.6 показана схематичная диаграмма растяжения, которая характерна для аморфных полимеров. Пунктиром отмечены участки, на которых доминирующими являются разные механизмы релаксации напряжений. На участке, обозначенном  $a$ , связь напряжения с деформацией близка к линейной (область упругости). На участке  $b$  напряжение достигает максимума. В ходе последующего падения напряжения на этом участке

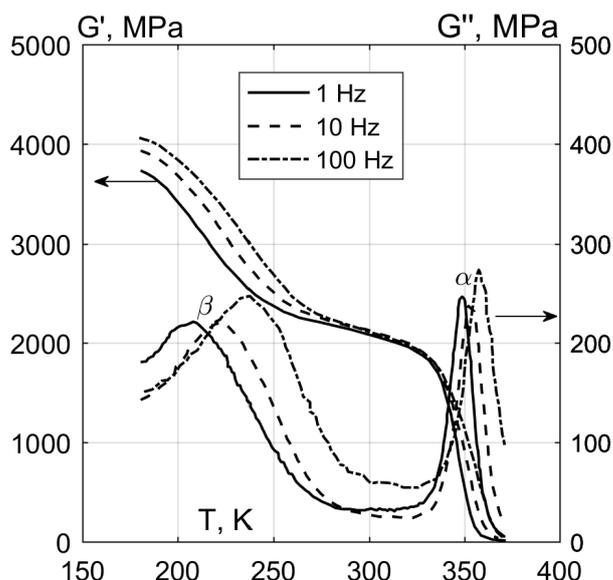


Рисунок 1.5 — Динамический модуль упругости и модуль механических потерь эпоксидной смолы [12].

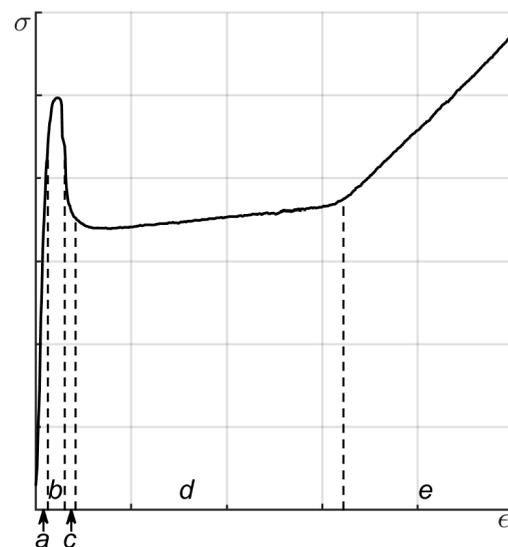


Рисунок 1.6 — Типичная диаграмма деформирования аморфного полимера в широком диапазоне деформаций.

в экспериментальном образце полимера начинает образовываться так называемая «шейка» и наблюдается образование полос сдвига [74]. На участке  $d$  «шейка» стационарно распространяется вдоль всего образца и напряжение почти не изменяется. При больших деформациях (участок  $e$ ) всё большая часть макромолекул принимает «развернутую» конформацию, что приводит к увеличению прочности материала.

На рис. 1.7 показано качественное изменение формы диаграммы деформирования полимера при изменении начальной температуры образца [75]. При низких температурах напряжение растет практически линейно с деформацией вплоть до точки хрупкого разрушения. Повышение температуры приводит к появлению максимума на диаграмме (предел упругости) с падением напряжения перед разрушением образца и иногда с образованием «шейки». То есть разрушение становится вязким, но еще при небольших деформациях,  $\epsilon \approx 0.1$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению стационарной «шейки» и последующему упрочнению. В этих случаях возможны деформации вплоть до 1000%. И наконец, дальнейшее повышение температуры приводит к однородной деформации и точке разрушения при очень большой деформации. В аморфных полимерах такое

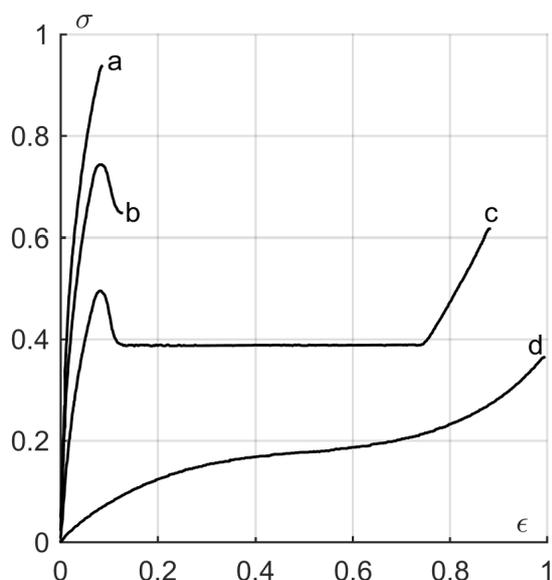


Рисунок 1.7 — Типичные диаграммы растяжения полимера при различных начальных температурах: а – хрупкое разрушение, b – вязкое разрушение, с – образование «шейки» и холодная вытяжка, d – однородная деформация (резиноподобное поведение).

высокоэластичное поведение проявляется выше температуры стеклования, поэтому величина напряжения в этом случае очень низкая. Отметим, что ввиду принципа температурно-временной эквивалентности качественный вид диаграмм деформирования полимера при одной и той же начальной температуре, но разной скорости деформации будет подобным показанному на рис. 1.7.

На экспериментальных диаграммах деформирования полимеров также часто наблюдают зависимость модуля упругости от скорости деформации или температуры. Это выражается в виде переменного угла наклона упругого участка диаграммы в зависимости от скорости деформации или начальной температуры. Упругость в полимерах имеет двойную природу.

Помимо перехода макромолекул из одной конформации в другую, полимер обнаруживает аналогичную простой жидкости и стеклу мгновенную упругость, не связанную с каким-либо процессом диффузии. Если при действии силы в образце полимера и не происходит перемещения сегментов в новое равновесное положение, тем не менее может произойти небольшая его деформация. Это связано с возможной деформацией валентных связей или углов под действием межмолекулярных сил, приводящей к взаимному перемещению соседних молекул.

Деформация, реализуемая в ходе направленного изменения конформаций макромолекул, является также упругой, то есть такой, при которой образец полимера целиком восстанавливает свою форму. Это связано с тем, что после прекращения действия силы вновь наступает равновесное распределение конформаций. Такая упругость называется конформационной упругостью. Она ответственна за переменный модуль упругости полимера, поскольку с увеличением скорости деформации или понижением начальной температуры движения некоторой части кинетических единиц замораживаются, и смена конформаций требует приложения большего напряжения. Подобное поведение полимеров есть одно из проявлений т. н. принципа температурно-временной эквивалентности.

В области пластического (вязкого) течения макромолекулы движутся как целое и при их движении разрушаются любые, в том числе и самые стабильные узлы молекулярной сетки. При деформировании стержня из полимера до деформаций со значениями более 20% в нём происходит существенный рост температуры и начинают протекать процессы релаксации, которые не проявляются при меньших значениях деформации. На одной и той же диаграмме деформирования полимера могут быть участки как упрочнения, так и разупрочнения.

В процессе пластического течения макромолекулы начинают перемещаться в преимущественном направлении действия внешних сил. Этот процесс необратим. В полимерах имеется три вида вязкого течения [44], один из которых (сегментальный) связан с  $\alpha$ -релаксацией, другой (макромолекулярный или сдвиговый) – с  $\lambda$ -релаксацией и третий – с химическим течением и химическими процессами  $\delta$ -релаксации. В высокоэластическом состоянии деформация линейного полимера состоит из двух стадий. Сначала происходит растяжение/сжатие цепей молекулярной сетки, кинетика которого связана с сегментальной подвижностью ( $\alpha$ -релаксация). На следующей стадии происходит распад/образование  $\lambda$ -узлов молекулярной сетки, то есть  $\lambda$ -релаксация.

При достаточно высоких температурах (или напряжениях) возникает химическое течение, имеющее два механизма. Первый реализуется в том случае, если поперечные связи менее прочны (то есть имеют меньшую энергию активации термического распада), чем химические связи

в полимерных цепях. Такой вариант имеет место в серных вулканизатах эластомеров и в резинах. В этом случае механизм вязкого течения надо представлять как процессы разрыва и восстановления поперечных связей, в промежутке между которыми макромолекулы успевают проскальзывать. Второй механизм реализуется в том случае, если все, в том числе и поперечные химические связи, равнопрочные. В результате термически активированного распада химических связей перемещаются и осуществляют вязкое течение фрагменты сетки, например узлы с обрывками цепей.

## 1.2 Модели деформирования полимеров

В настоящее время для описания поведения полимеров, как и для других типов твердых тел, используются четыре основных типа моделей [76]: молекулярно-динамические, микроструктурные, континуальные и многоуровневые.

В молекулярно-динамических моделях используются подходы, развитые ранее для поликристаллических тел, в основе которых полагается существование потенциала взаимодействия, строящегося на основе теоретических, полуэмпирических моделей взаимодействия атомов и молекул и эмпирических данных. В качестве примеров решаемых с использованием таких моделей задач можно указать задачи о кристаллизации полимеров из расплава [77], циклическом нагружении [78], релаксации напряжений [79], трибологических свойствах [80; 81], индентировании [82]. Часть из перечисленных задач решается с использованием «мезоскопической» молекулярной динамики.

Часть континуальных моделей использует традиционные представления о нелинейно-упругом или упругопластическом поведении материалов. В первом случае преобладают модели гиперупругих материалов [83; 84]. В основном в континуальных моделях используются представления о вязкоупругом поведении полимеров – модели Максвелла, Фойгта, а также модели, в которых комбинируются вязкие и упругие элементы.

В настоящее время, достаточно точные модели построены для описания деформирования эластомеров. Можно выделить несколько подходов.

Первый был опубликован в [85], где размягчение при небольших скоростях деформации и быстрое упрочнение при высоких скоростях объяснялось только геометрией. Авторы этой работы предположили, что в молекулярной сетке резины существуют два типа точек взаимодействия между макромолекулами: постоянные – образованные химическими связями между соседними макромолекулами, и временные – получающиеся в результате переплетения цепей молекул. Далее они заменили эти временные зацепления молекул на «скользящие связи», которые позволяют одной молекуле скользить вдоль другой. В последствии авторы этого подхода развили свою теорию в [86], где добавили ограничение на максимальное растяжение среды  $\lambda_{max}$ , которое достигается при распрямлении всех макромолекул. Их теория может с высокой точностью описывать экспериментальные диаграммы деформирования резины при выборе адекватных значений соответствующих констант.

Второй подход к описанию высокоэластичности полимеров был разработан [46] и являлся обобщением модели [87]. Обобщение заключалось в добавлении числа цепей. В модели Arruda и Boyce восемь цепей расположены внутри куба материала так, что один конец цепи закреплен в вершине куба, а второй в центре. При деформировании куба в прямоугольный параллелепипед с коэффициентами растяжения  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , и  $\lambda_3$  каждая из восьми цепей растягивается на одно и то же удлинение  $\lambda_{chain}$ :

$$\lambda_{chain} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{1/2}.$$

В [46] показали, что модель с восемью цепями намного лучше описывает поведение вулканизированной резины при одноосном, двуосном растяжении и сдвиге, чем модели с тремя и четырьмя цепями, а также их модель хорошо описывает одноосное и плоское сжатие неопренового каучука и смолы.

В [88] продолжили дальнейшее обобщение модели Arruda–Boyce и разработали модель с бесконечным числом цепей в кубическом элементе. Вопреки ожиданиям, при описании одноосного и двуосного деформирования резины модель Wu–Giessen оказалась менее точной, чем модель Arruda–Boyce.

Совсем отличный от предыдущих подход был разработан Stepto и его сотрудниками в [89; 90], в котором также учитывается размягчение

Mooney–Rivlin’га. Подход Stepto не является феноменологическим, а основан на конструктивных соображениях, которые дают точное описание конформационных состояний элементов полимерной цепи в процессе растяжения среды. Ими был предложен способ расчета свободной энергии растянутой сети макромолекул, основанный на конформационной энергии поворотных изомерных состояний цепей сети.

Авторы этого подхода с помощью серий расчетов методом Монте-Карло получили упругие свойства сетки макромолекул из распределения расстояний между концами цепей, а также предполагая, что они возникают исключительно в результате допустимых конформационных изменений отдельных цепей сетки. Свободная энергия сетки макромолекул в этой модели имеет следующий вид:

$$F = \frac{RT\rho}{M_c} s \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $\rho$  – плотность;  $M_c$  – средняя молекулярная масса цепей;  $s$  – дополнительно введенный фактор, являющийся функцией продольного удлинения  $\lambda$ , и количественно учитывающий размягчение Mooney–Rivlina. В этой теории размягчение возникает из-за того, что некоторые цепи в деформированной сетке достигают полного распрямления и не вносят вклад в понижение энтропии при дальнейшем деформировании. Следовательно, они так же не вносят дальнейший вклад в напряжение сетки, которое соответственно уменьшается. Stepto с соавторами показали, что их теория даёт точное количественное описание диаграмм деформирования полидиметилсилоксановой молекулярной сетки [89]. При этом они основывались только на значениях для поворотных изомерных состояний, полученных в модели Flory–Crescenzi–Mark для полидиметилсилоксана [91]. В дополнение к этому с помощью своей теории они количественно предсказывают значение коэффициента оптического двойного лучепреломления [92; 93].

Для описания деформирования эластомеров большое применение получила модель [94]. Эта модель позволяет весьма точно описать экспериментальные диаграммы деформирования, включая гистерезис при циклическом нагружении и зависимость диаграмм от скорости деформирования. Она успешно применялась к описанию вязкоупругого поведения резины [95] и полиуретана [96].

В работе [97] была приведена гибридная модель и на примере больших деформаций и циклической нагрузки в СВМПЭ было показано, что она является более точной, чем ряд континуальных моделей (в том числе [46; 94]), разработанных до неё. Подобное сравнение и успешное применение этой модели было сделано в [98] при описании многоосного механического поведения сшитого СВМПЭ.

В [99] привели еще более усовершенствованную термомеханическую модель для СВМПЭ, которая является точнее [97]. Эта модель также учитывает влияние температуры на поведение материала при деформировании. Следует отметить, что эта и предыдущая модели авторами тестировались лишь для диапазона квазистатических скоростей деформации, но в [100] было показано, что модель [94] может также успешно применяться и для описания диаграмм деформирования эластомеров при высоких скоростях деформации. Отметим, что вышеприведенные модели деформирования эластомеров не рассматривают механизмов релаксации.

### 1.3 Модель вязко-упругого тела максвелловского типа

Уравнения движения среды формулируются без учета теплопередачи, химических реакций и других внутренних процессов. Состояние среды характеризуется полем скоростей  $u_i(x_1, x_2, x_3, t)$ , полем напряжений  $\sigma_{ij}(x_1, x_2, x_3, t)$  и температурой  $T(x_1, x_2, x_3, t)$ . Предполагаются выполненными законы сохранения массы, импульса и энергии:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{du_i}{dt} - \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} &= 0, \\ \frac{dE}{dt} - \sigma_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} &= 0, \end{aligned} \tag{1.1}$$

где  $\rho$  – плотность,  $E$  – внутренняя энергия,  $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u_k \frac{\partial}{\partial x_k}$  – производная вдоль траектории частицы.

Для описания деформации вводится понятие *тензора эффективной упругой деформации* – тензор, определённый по измеренному напряжённому состоянию и температуре, а также в соответствии с этим *эффективный метрический тензор упругой деформации*  $G^{eff} = \|g_{ij}^{eff}\|$ . По аналогии с выражениями для эволюции метрического тензора реальной деформации  $G$  и реальной дисторсии  $A$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} A + u_k \frac{\partial}{\partial x_k} A + AW &= 0, \\ A = \|a_{ik}\|, a_{ik} &= \frac{\partial x_{i0}}{\partial x_k}, W = \|w_{ik}\|, w_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k}, \\ \frac{dG}{dt} + W^*G + GW &= 0, G = A^*A \end{aligned} \quad (1.2)$$

можно записать выражения для эволюции метрического тензора эффективной упругой деформации:

$$\frac{dG^{eff}}{dt} + W^*G^{eff} + G^{eff}W = -\Phi = -\|\varphi_{ij}\|, \quad (1.3)$$

отличающиеся от уравнений для полного метрического тензора деформации (1.2) только наличием правых частей  $-\varphi_{ij}$ , которые в рассматриваемой модели задают скорость неупругих процессов – скорость релаксации. Компоненты  $\varphi_{ij}$  выбираются так, чтобы выполнялось уравнение неразрывности (или закон сохранения массы), как и в среде без релаксации:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = -\varphi_{kj} \frac{\partial \rho}{\partial g_{kj}^{eff}} = 0. \quad (1.4)$$

В главных осях тензора деформаций эволюционные уравнения удобно записывать с помощью логарифмического тензора деформаций Генки  $H = -\frac{1}{2} \ln G$ . Тогда для диагональных компонент  $h_i (i = 1, 2, 3)$  тензора  $H$  уравнения (1.3) преобразуются к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dh_i}{dt} - \frac{\partial u_i}{\partial x_i} &= -\varphi_i, \\ \varphi_i &= \frac{1}{\tau} \left( h_i - \frac{h_1 + h_2 + h_3}{3} \right) = \frac{d_i}{\tau}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

в полученных уравнениях суммирование по индексу  $i$  не производится. Удобство выбора тензора Генки также обсуждается в работах [101; 102], где на основе соответствующего анализа делается утверждение о том, что

для изотропной гиперупругой среды единственной парой сопряжённых лагранжевых тензоров напряжений и деформаций из семейства Хилла, пролонгирующих закон Гука из области малых в область умеренных деформаций и имеющих прикладное значение, является пара тензоров – тензор напряжений Нолла и правый тензор логарифмических деформаций (правый тензор деформаций Генки).

Время релаксации  $\tau$ , входящее в (1.5), зависит от напряженного состояния и температуры. О методах определения этой зависимости будет говориться в следующих разделах.

В случае конечных деформаций связь тензора напряжений с метрическим тензором деформации  $\|g_{ij}\|$  в нелинейной теории упругости дается формулами Мурнагана [103]:

$$\sigma_{ij} = -2\rho g_{ij} \frac{\partial E}{\partial g_{ij}}, T = E_S. \quad (1.6)$$

Но, по определению тензора эффективных упругих деформаций, его компоненты определяются из соотношений нелинейной теории упругости, то есть как решение уравнений (1.6), поэтому формулы (1.6) автоматически верны для метрического тензора эффективных деформаций  $G^{eff}$ . Для тензора деформаций Генки  $H$  в главных осях соотношения (1.6) упрощаются:

$$\sigma_i = \rho \frac{\partial E}{\partial h_i}, T = E_S. \quad (1.7)$$

Построение зависимости уравнения состояния будет обсуждаться в одной из следующих глав.

Корректно сформулированная модель должна обеспечивать выполнение законов сохранения и основных термодинамических законов. Как уже было сказано, закон сохранения массы выполнен в силу наложения ограничений на пластические члены (1.4). Требование первого закона термодинамики выполняется в силу формул Мурнагана (1.7). Второй закон термодинамики, выражающий факт неубывания энтропии, легко сформулировать, получив следствие из уравнения энергии системы (1.1):

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = \frac{1}{3\rho\tau T} [(\sigma_1 - \sigma_2)(h_1 - h_2) + (\sigma_2 - \sigma_3)(h_2 - h_3) + \\ + (\sigma_3 - \sigma_1)(h_3 - h_1)] = \kappa. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Требование  $\kappa \geq 0$  является необходимым условием гиперболичности системы [3], так что ограничение, налагаемое на уравнение состояния из законов термодинамики, вполне естественно.

Таким образом, замкнутая полная система уравнения модели вязкоупругой среды содержит законы сохранения импульса и энергии из системы (1.1), эволюционные уравнения (1.3) и замыкаются формулами Мурнагана (1.7), зависимостью времени релаксации касательных напряжений от состояния среды  $\tau(h_1, h_2, h_3, S)$  и уравнением состояния при нешаровом тензоре деформаций  $E(\delta, D, S)$ .

В одномерном случае система уравнений рассматриваемой модели принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho r^\nu)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u r^\nu)}{\partial r} &= 0, \quad \frac{\partial(\rho u r^\nu)}{\partial t} + \frac{\partial[(\rho u^2 - \sigma_1) r^\nu]}{\partial r} + \nu r^{\nu-1} \sigma_2 = 0, \\ \frac{\partial[\rho(E + u^2/2) r^\nu]}{\partial t} + \frac{\partial[(\rho u(E + u^2/2) - \sigma_1 u) r^\nu]}{\partial r} &= 0, \\ \frac{\partial h_2}{\partial t} + u \frac{\partial h_2}{\partial r} - \frac{\nu(3-\nu)u}{2r} &= -\frac{d_2}{\tau}, \quad \frac{\partial h_3}{\partial t} + u \frac{\partial h_3}{\partial r} - \frac{\nu(\nu-1)u}{2r} = -\frac{d_3}{\tau}, \quad (1.9) \\ E = E(\delta, D, S), \quad \tau = \tau(\sigma_i, T), \quad \sigma_i &= \rho \left( \frac{\partial E}{\partial h_i} \right)_S, \quad T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\delta, D}, \\ \delta = \frac{\rho}{\rho_0} = \exp \left( - \sum_{i=1}^3 h_i \right), \quad D &= \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^3 d_i^2 \right), \quad d_i = h_i + \frac{1}{3} \ln \delta. \end{aligned}$$

## Глава 2. Построение уравнения состояния

### 2.1 Общие положения, краткий обзор УрС

Для описания свойств неидеальных сред в широком диапазоне параметров в данной работе использовался метод полуэмпирических уравнений состояния [8; 10], в которых общий вид функциональных зависимостей устанавливается на основании теоретических соображений, а данные эксперимента используются для определения численных значений коэффициентов в этих зависимостях.

Наиболее традиционным в полуэмпирических моделях является разделение термодинамического потенциала (например, свободной энергии) на холодную составляющую  $E_x(\delta)$  и определяемые термическим возбуждением тепловые члены. В свою очередь, тепловые компоненты представляются в виде суммы вкладов теплового движения атомов или молекул  $F_a(\delta, T)$  и вклада термически возбужденных электронов  $F_e(\delta, T)$ . В рассматриваемой модели необходимо добавление еще одного – девиаторного слагаемого  $F_d(\delta, D)$ , что приводит к общему выражению

$$F(\delta, D, T) = E_x(\delta) + F_d(\delta, D) + F_a(\delta, T) + F_e(\delta, T), \quad (2.1)$$

где  $\delta$  – первый;  $D$  – второй инварианты тензора деформаций;  $T$  – температура. Конкретный вид и форма записи отдельных членов (2.1) зависят от общности соответствующего полуэмпирического уравнения состояния.

Широкое распространение получила квазигармоническая модель в форме уравнения состояния Ми-Грюнайзена [18]:

$$P(V, E) = P_x(V) + \frac{\gamma(V)}{V} [E - E_x(V)]. \quad (2.2)$$

Уравнение (2.2), описывающее свойства твердых тел при относительно невысоких температурах, содержит две неизвестные функции –  $P_x(V)$  и  $\gamma(V)$ , связанные дифференциальным уравнением

$$\gamma(V) = \frac{t-2}{3} - \frac{V}{2} \frac{(P_x V^{2t/3})''_{VV}}{(P_x V^{2t/3})'_V} \quad (2.3)$$

Его решение не позволяет, однако, на практике однозначно найти зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности, поскольку необходимые для расчета значения производных от  $P_x$  определяются на основе экспериментальной ударной адиабаты с большой потерей точности. При этом различные аналитические выражения, одинаково хорошо описывающие исходную ударно-волновую информацию, дают качественно разный характер изменения  $\gamma(V)$ .

В интернете на сайте Объединённого института высоких температур РАН [17] создан интерфейс, с помощью которого можно делать расчёты по уравнению состояния (2.2). В данной работе оно было использовано при определении интерполяционных констант холодной составляющей строимого УрС рассматриваемых в работе полимеров.

В [104] было предложено широкодиапазонное УрС полимеров, холодная составляющая которого имела вид, подобный (2.2), а для тепловых вкладов применялись достаточно сложные выражения учитывающие то, что колебательный спектр полимеров состоит из двух диапазонов: акустических и оптических колебательных мод. Константы уравнения состояния для рассматриваемых в [104] полимеров не приводились.

В [16] также было построено широко-диапазонное уравнение состояния для двух полимеров – ПММА и карбогала, имеющее достаточно сложную формулировку. Это УрС, как и [104], с хорошей точностью описывают кинематические параметры полимеров до давлений в несколько мегабаров, а также температуру за фронтом ударной волны при давлениях 10–300 ГПа.

В [105] было построено УрС для двух полимеров – поликарбоната и ПТФЭ, применимое при давлениях до 1 ГПа. УрС имело несложную формулировку, отличающуюся от полуэмпирических УрС типа Ми-Грюнайзена. Свободная энергия полимера представлялась суммой слагаемых, не зависящих от давления (или слагаемых при нулевом давлении), и одного слагаемого, являющегося функцией давления, согласующегося с уравнением Тэта:

$$G(P, T) = \sum_{m=0}^6 c_m T^m + c_L T \ln T + G_p(P). \quad (2.4)$$

Наборы констант УрС в случае поликарбоната были найдены для диапазонов ниже и выше температуры стеклования, а в случае ПТФЭ – для трёх

фаз, экспериментально наблюдаемых в рассматривавшемся диапазоне. В работе [106] такое же УрС было построено для ПММА, где была предложена формулировка неравновесного УрС.

В более ранних работах [4; 7], где рассматриваемую модель применяли к описанию ударно-волнового поведения металлов и  $Al_2O_3$ , использовали УрС типа Ми-Грюнайзена, в котором тепловое слагаемое было аппроксимацией функции Дебая, предложенной ещё в [9]. Это УрС, если и применимо к описанию ударно-волнового поведения полимеров, то лишь при небольших интенсивностях ударных волн. Поскольку с помощью него не удастся описать температуру за фронтом ударной волны, например, в ПММА при  $P > 10$  ГПа. Это в первую очередь связано с тем, что для описания вкладов от оптической части колебательного спектра недостаточно одной функции Дебая.

В данной работе одной из задач ставилось построение такого уравнения состояния полимеров, которое бы: 1) достаточно точно описывало ударную адиабату и энтропии разгрузки как при низких, так и до давлений 60–100 ГПа; 2) описывало теплоёмкость полимера в соответствии с литературными данными; 3) имело достаточно простую формулировку чтобы не замедлять расчётов по рассматриваемой модели. Расчёты задач с невысокими амплитудами ударных волн, где можно пренебречь отклонением теплоёмкости от значения при комнатной температуре, выполнялись со следующим простым уравнением состояния:

$$E(\delta, D, S) = \frac{K_0}{2\alpha_0^2} (\delta^{\alpha_0} - 1)^2 + 2c_{\perp}^2 \delta^{\beta_0} D + c_{V0} T_0 \delta^{\gamma_0} \left[ \exp\left(\frac{S}{c_{V0}}\right) - 1 \right], \quad (2.5)$$

где  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  – интерполяционные константы;  $K_0$  – квадрат объёмной скорости звука;  $c_{\perp}$  – поперечная скорость звука,  $T_0$  – начальная температура;  $S$  – изменение энтропии относительно состояния  $\delta = 1, T = T_0$ , которому также соответствуют  $c_{V0}$  – изохорная теплоёмкость и  $\gamma_0$  – коэффициент Грюнайзена.

## 2.2 Холодное слагаемое УрС

Холодная составляющая строимого УрС задаётся аналитически, с несколькими подгоночными параметрами. Принята следующая функциональная зависимость для холодного давления:

$$P_x(\delta) = a\delta^m + b\delta^n, \quad (2.6)$$

где  $a$ ,  $m$ ,  $b$ ,  $n$  – интерполяционные константы;  $\delta = \rho/\rho_0$ . Функция (2.6) заимствована из [19], где она применялась для описания холодной составляющей УрС металлов. Она имеет простой вид и с хорошей точностью аппроксимирует холодные составляющие упоминаемых выше широко-диапазонных УрС как в области сжатий, так и разрежений.

Для удобства «ноль» холодной составляющей ( $E_x = 0$ ,  $P_x = 0$ ) будем считать при  $\delta = 1$ , поэтому итоговые выражения для холодной энергии и давления примут вид:

$$\begin{aligned} E_x(\delta) &= V_{0K} \left( \frac{a\delta^{m-1}}{m-1} + \frac{b\delta^{n-1}}{n-1} \right) - E_{x0}, \quad E_{x0} = V_{0K} \left( \frac{a}{m-1} + \frac{b}{n-1} \right), \\ P_x(\delta) &= a\delta^m + b\delta^n - P_{x0}, \quad P_{x0} = a + b. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Интерполяционные константы находятся с помощью аппроксимации холодной составляющей широко-диапазонного УрС [17].

## 2.3 Особенности построения тепловых слагаемых уравнения состояния в случае полимеров

При построении тепловой составляющей уравнения состояния любого типа сред обычно исходят из рассмотрения всевозможных степеней свободы атомов и молекул, составляющих рассматриваемую среду. Это приводит к необходимости формулировки модели теплоемкости для рассматриваемого типа сред, чтобы впоследствии сравнить ее с экспериментом.

Делая обобщение, типы молекулярных движений в полимерах можно разделить на четыре основных типа. Первый тип – колебательные движения атомов молекулы вокруг фиксированных положений. Такие движения протекают с малыми амплитудами, обычно это доли ангстрема (или 0.1 нм). Остальные три типа движений протекают с большими амплитудами.

Второй тип включает в себя конформационные движения. Таковыми являются внутренние вращения молекулы, приводящие, например, к повороту одной половины молекулы относительно другой вплоть до  $360^\circ$ . Для вращений  $CH_3$ -группы требуется немного свободного объема, в то время как для больших сегментов молекулы может потребоваться гораздо больше объема, ввиду чего такие движения ограничены связанными вращениями.

Оставшиеся два типа движений – это перенос и вращение молекулы в целом. Для макромолекул они играют небольшую роль, поскольку для большой молекулы эти степени свободы делают совсем небольшой вклад в энергию. Для небольших молекул в газовой или жидкой фазах среды, напротив, эти степени свободы являются определяющими для полной энергии молекулы.

Колебательный спектр полимеров делят на два участка – скелетные (акустические) и групповые (оптические) колебательные моды [20; 21]. Диапазон скелетных колебаний начинается от нуля и включает в себя диапазон акустических колебаний 20–20000 Гц. Колебания с очень низкими частотами считаются межмолекулярными, так как длина их волны больше длины молекул, в результате чего детальное распределение молекул относительно друг друга не играет большой роли. Поэтому при описании вклада в теплоемкость от колебаний из диапазона низких частот ( $T < 10$  К) применяют функцию Дебая [21] для трехмерного континуума:

$$D_3 \left( \frac{\Theta_3}{T} \right) = 3 \left( \frac{T}{\Theta_3} \right)^3 \int_0^{\Theta_3/T} \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx, \quad (2.8)$$

где  $\Theta_3$  – характеристическая температура соответствующего типа колебаний (дебаевская температура).

Скелетные колебания спектра с более высокими частотами представляют колебаниями линейных макромолекул. Чтобы описать вклад в

теплоемкость от этих колебаний, применяют функцию Дебая для одномерного континуума:

$$D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) = \left(\frac{T}{\Theta_1}\right) \int_0^{\Theta_1/T} \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx, \quad (2.9)$$

где  $\Theta_1$  – характеристическая температура.

В итоге выражение для вклада в теплоемкость от скелетных колебаний имеет вид (формула Тарасова [21]):

$$c_V^s = N_s R \left[ D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} \left( D_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) \right) \right], \quad (2.10)$$

где  $N_s = n - 1$ ;  $n$  – число атомов в звене полимера (для полиэтилена  $n = 2$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Все движения с более высокими частотами называют групповыми колебаниями, поскольку они включают в себя осцилляции достаточно изолированных групп атомов, расположенных вдоль макромолекулы. Для расчета вкладов от боковых групп полимерной цепи используют приближения, предложенные в [20]. Отдельные очень узкие участки колебательного спектра («пики») рассматривают как  $\delta$ -функции, а их вклад в теплоёмкость выражается функцией Эйнштейна:

$$c_E = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x = \frac{\theta_E}{T}. \quad (2.11)$$

Более широкие участки спектра заменяют прямоугольным распределением, вклад в теплоемкость от которого является комбинацией из двух одномерных функций Дебая:

$$c_{box} = R \frac{\theta_U}{\theta_U - \theta_L} \left[ D_1\left(\frac{\theta_U}{T}\right) - \frac{\theta_L}{\theta_U} D_1\left(\frac{\theta_L}{T}\right) \right]. \quad (2.12)$$

Таким образом, вклад в теплоемкость полимера от всех колебательных мод оптического диапазона есть сумма слагаемых вида (2.11) и (2.12):

$$c_V^g = R \sum_i \frac{N_i^E (\theta_i^E/T)^2 \exp(\theta_i^E/T)}{(\exp(\theta_i^E/T) - 1)^2} + \\ + R \sum_j \frac{N_j^{box} \theta_j^U}{\theta_j^U - \theta_j^L} \left[ D_1\left(\frac{\theta_j^U}{T}\right) - \frac{\theta_j^L}{\theta_j^U} D_1\left(\frac{\theta_j^L}{T}\right) \right], \quad (2.13)$$

где  $N_i^E$ ,  $N_j^{box}$  – числа соответствующих колебательных мод;  $\theta_i^E$ ,  $\theta_j^U$ ,  $\theta_j^L$  – характеристические температуры для этих мод. Таблицы этих параметров для разных колебательных мод приведены в [107; 108] для ряда полимеров, включая рассматриваемые в данной работе.

Полная теплоёмкость полимера есть сумма функций (2.10) и (2.13):

$$c_V = c_V^s + c_V^g. \quad (2.14)$$

Для полимеров со сложной структурой звена сумма (2.13) групповых вкладов в теплоемкость будет иметь большое количество слагаемых, например, 45 для ПММА и 16 для ПТФЭ.

В работе [22] рассматривали более простой вариант выражения для теплоемкости полимера, представляя все вклады от оптических мод суммой эйнштейновских функций. Полимер рассматривали как твердое тело, тепловая энергия которого есть сумма энергий набора гармонических осцилляторов, которые являются нормальными колебаниями «решетки». Частоты этих колебаний предполагают функциями лишь объема. Свободная энергия такой системы имеет вид:

$$F(V, T) = U_0(V) + kT \sum_{i=1}^{3n} \ln(1 - e^{-x_i}), \quad x_i = \frac{\theta_i}{T}, \quad (2.15)$$

где  $U_0$  – холодная энергия;  $n$  – количество осцилляторов;  $\theta_i$  – характеристические температуры. Из (2.15) следует выражение для теплоемкости гармонического осциллятора и всей системы:

$$\frac{c_i}{k} = \frac{x_i^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2}, \quad c_V = \sum c_i. \quad (2.16)$$

При температурах выше комнатной акустические моды колебательного спектра можно считать полностью возбужденными, поэтому их вклад в теплоемкость можно заменить асимптотическим значением (2.10), равным  $N_s R$ . В результате получится следующее выражение для теплоемкости полимера:

$$c_V = R \left( N_s + \frac{1}{N_s} \sum_i \frac{x_i^2 \exp x_i}{(\exp x_i - 1)^2} \right), \quad (2.17)$$

где  $1/(N_s + 1)$  – доля мономеров в моле вещества.

Поскольку при больших значениях давления и температуры необходимо учитывать влияние сжатия вещества на его теплоемкость, то обычно

характеристические частоты осцилляторов рассматривают как функции удельного объема. В связи с этим вводят аналоги параметра Грюнайзена  $\gamma_i$  для колебательных мод «решетки»:

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V}, \quad (2.18)$$

где  $\nu_i$  – частоты осцилляторов. Так как частоты связаны с характеристическими температурами  $h\nu_i/kT = \theta_i/T$ , то получим

$$\theta_i(\delta) = \theta_{0i} \exp \left( \int_1^\delta \frac{\gamma_i(\delta)}{\delta} d\delta \right), \quad (2.19)$$

где  $\delta = V_0/V$  – степень сжатия. Таким образом, получаем зависимость теплоемкости от температуры и объема.

## 2.4 Тепловые слагаемые УрС

Поскольку все выше приведённые формулы теплоёмкости, а следовательно и свободной энергии, содержат сумму, количество слагаемых в которой может быть достаточно большим, то это может приводить к снижению скорости расчётов. Поэтому было проделано дальнейшее упрощение формулы теплоёмкости.

Оказалось, что теплоёмкость, которая получается по (2.14), можно с хорошей точностью аппроксимировать суммой из не менее трех эйнштейновских функций:

$$c_V = \sum_{i=1}^3 c_i = R_\mu \sum_{i=1}^3 N_i \frac{x_i^2 \exp x_i}{(\exp x_i - 1)^2}, \quad (2.20)$$

где  $R_\mu$  – универсальная газовая постоянная, деленная на молярную массу. Ввиду своей простоты формула (2.20) была принята за исходную формулу теплоёмкости при построении теплового «атомного» слагаемого УрС.

На рис. 2.1 показано сравнение расчетов полной изохорной теплоёмкости и вкладов в неё от скелетных и групповых колебательных мод. Пунктирными линиями показан расчёт по формулам (2.10), (2.13) и (2.14),

соответствующим модели [20; 21]. Можно принять, что в (2.20) одно из слагаемых грубо описывает вклад от скелетных колебаний (сплошная линия *skeletal* на рис. 2.1), а сумма из двух оставшихся слагаемых усреднённо описывает вклады от всех групповых колебаний (сплошная линия *group* на рис. 2.1). Видно, что при существенных отличиях для скелетных и групповых вкладов полная теплоемкость (2.20) практически совпадает с (2.14).

Отметим, что в случае с ПММА и ПТФЭ числа осцилляторов  $N_i$  из (2.20) удовлетворяют условию  $\sum N_i \approx N$ , где  $N$  есть сумма чисел всех колебательных мод. Для ПММА  $N = 45$  [107], а по аппроксимации (2.20)  $\sum N_i = 44.2761$  (константы построенных УрС будут приведены в одном из следующих разделов). Для ПТФЭ  $N = 9$  [108],  $\sum N_i = 8.9954$ .

Если точность аппроксимации функцией (2.20) неудовлетворительна, то необходимо добавить ещё одно или более слагаемых. Для ПММА, ПТФЭ, эпоксидной смолы и полиизопрена (или резины) оказалось достаточно трёх слагаемых в (2.20). При этом с удовлетворительной точностью описываются имеющиеся экспериментальные данные теплоемкости и температуры вдоль ударной адиабаты до 60 ГПа.

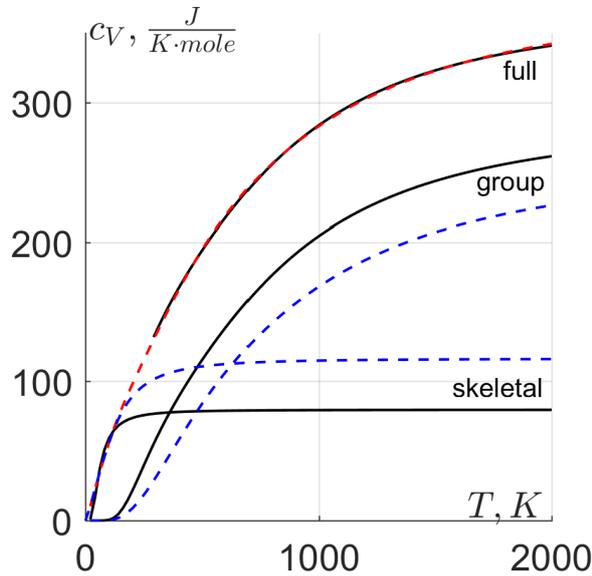


Рисунок 2.1 — Сравнение расчетов  $c_V$  ПММА по (2.20) и (2.14).

Таким образом, в соответствии с (2.20) свободная энергия «атомного» теплового слагаемого строимого УрС имеет вид:

$$F_a(\delta, T) = R_{\mu} T \sum_{i=1}^3 N_i \ln(1 - e^{-x_i}), \quad (2.21)$$

$$x_i = \frac{\theta_i(\delta)}{T}, \theta_i(\delta) = \theta_{0i} \delta^{\gamma_{0i}},$$

где  $N_i$ ,  $\theta_{0i}$ ,  $\gamma_{0i}$  – интерполяционные константы, имеющие смысл «усреднённых» чисел осцилляторов, характеристических температур и коэффициентов Грюнайзена. Константы  $N_i$ ,  $\theta_{0i}$  находятся с помощью аппроксимации изохорной теплоёмкости. Константы  $\gamma_{0i}$  определяются с помощью аппроксимации экспериментальной ударной адиабаты. Для этого, варьируя  $\gamma_{0i}$ , находим минимум:

$$\min \sum_i \left[ \omega_P (P_i^* + \sigma_1(\delta_i, 0, T_i))^2 + \omega_V \left( V_i^* - \frac{V_0}{\delta_i} \right)^2 + \omega_T (T_i^* - T_i)^2 \right] \rightarrow 0, \quad (2.22)$$

где суммирование проводится по всем экспериментальным точкам;  $\omega_P$ ,  $\omega_V$ ,  $\omega_T$  – весовые множители; величины со знаком \* обозначают соответствующее экспериментальное значение; значения  $\delta_i$  и  $T_i$  определяются из соотношений на УА:

$$\begin{cases} E(\delta_i, 0, T_i) - E_0 - \frac{1}{2\rho_0} (\sigma_1(\delta_i, 0, T_i) + \sigma_{i0}) \left( \frac{1}{\delta} - 1 \right) = 0, \\ (U_i^*)^2 + (-\sigma_1(\delta_i, 0, T_i) + \sigma_{i0}) \left( \frac{1}{\delta} - 1 \right) = 0, \\ E_0 = E(1, 0, T_0), \sigma_{i0} = \sigma_1(1, 0, T_0), E = F - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\delta, D}, \sigma_1 = \left( \frac{\partial F}{\partial h_1} \right)_T, \end{cases} \quad (2.23)$$

где  $U_i^*$  – массовая скорость за фронтом УВ;  $h_1$  – соответствующая компонента тензора эффективной упругой деформации.

В УрС также добавлено слагаемое, учитывающее тепловое возбуждение электронов при больших интенсивностях УВ, поскольку без него не удаётся описать температуру вдоль УА для ПММА. То же самое были вынуждены сделать в [15]. В случаях с ПТФЭ и эпоксидной смолой имеющиеся экспериментальные данные температуры вдоль УА удаётся описать

без этого слагаемого, а для резины такие данные найти не удалось. Функциональная зависимость для этого слагаемого выбрана подобной (2.21):

$$\begin{aligned} F_e(\delta, T) &= TN_e \ln(1 - e^{-x_e}), \\ x_e &= \frac{\theta_e(\delta)}{T}, \theta_e(\delta) = \theta_{0e} \delta^{\gamma_{0e}}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

где  $N_e$ ,  $\theta_{0e}$ ,  $\gamma_{0e}$  – интерполяционные константы. Более простое выражение

$$F_e(\delta, T) = \frac{1}{2} \beta_0 \delta^{-\Gamma_0} T^2 \quad (2.25)$$

вносит ошибку в расчет теплоёмкости при 1 атм и комнатной температуре, поэтому не использовалось.

Выпишем некоторые следствия принятых тепловых составляющих свободной энергии:

$$\begin{aligned} E_a(\delta, T) &= F_a - T \frac{\partial F_a}{\partial T} = R_\mu \sum_i \frac{N_i \theta_i}{e^{x_i} - 1} = R_\mu \sum_i E_i^a, \\ E_e(\delta, T) &= \frac{N_e \theta_e}{e^{x_e} - 1}, \\ P_a(\delta, T) &= \rho_0 \delta^2 \frac{\partial F_a}{\partial \delta} = \rho_0 R_\mu \delta \sum_i \gamma_{0i} E_i^a, \quad P_e(\delta, T) = \rho_0 \gamma_{0e} \delta E_e, \\ S(\delta, T) &= \frac{1}{T} (E_a + E_e - F_a - F_e), \\ c_V &= -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_\delta = R_\mu \sum_i N_i \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} + \frac{x_e^2 e^{x_e}}{(e^{x_e} - 1)^2} = \sum_i c_i + c_e. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Выражение для полного коэффициента Грюнайзена получим, используя термодинамическое тождество

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad (2.27)$$

и соотношение

$$\frac{\gamma}{V} = \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{c_V} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (2.28)$$

из которых следует

$$\gamma = \frac{\sum_i c_i \gamma_{0i} + c_e \gamma_{0e}}{c_V}. \quad (2.29)$$

Выражение (2.29) связывает макроскопический параметр Грюнайзена с аналогами  $\gamma_{0i}$  этого параметра для отдельных колебательных мод «решетки».

Выпишем выражения, по которым можно рассчитать изотермическую и изэнтропическую объемные скорости звука:

$$C_T^2(\delta, D, T) = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \delta \left( 2 \frac{\partial F}{\partial \delta} + \delta \frac{\partial^2 F}{\partial \delta^2} \right), \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} C_S^2(\delta, D, T) = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S &= \frac{1}{\rho_0} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial \delta} \right)_T + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\delta \left( \frac{dT}{d\delta} \right)_S \right] = \\ &= C_T^2 + T c_V \gamma^2. \end{aligned} \quad (2.31)$$

## 2.5 Особенности построения девиаторного слагаемого уравнения состояния в случае полимеров

В данной работе при выборе вида функциональной зависимости девиаторного слагаемого использовался подход, который уже применяли в случае поликристаллических сред [4; 9]. Предполагалось, что рассматриваемые деформации близки к шаровым, поэтому можно ограничиться линейной зависимостью внутренней энергии единицы массы вещества от второго инварианта  $D$  тензора деформаций с коэффициентом, который зависит от плотности:

$$F_d(\delta, D) = G(\delta)D = 2c_{0\perp}^2 \delta_0^{\xi_0} D, \quad (2.32)$$

где  $c_{0\perp}$  – поперечная скорость звука среды при  $T = 0$ ;  $\xi_0$  – интерполяционная константа.

Формулы (2.32) достаточно для того, чтобы решать ударно-волновые задачи, в том числе и в полимерах, что подтверждается результатами расчетов, которые будут приведены далее. Как уже говорилось в разделе 1.1, модуль упругости полимеров зависит от температуры и скорости деформации. Если стоит задача построения наиболее точного описания диаграмм

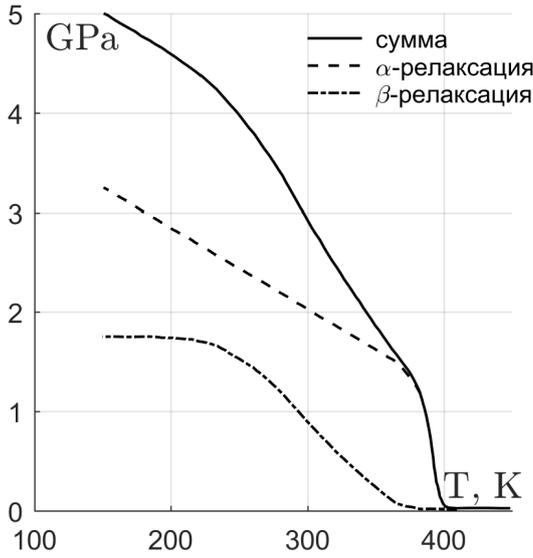


Рисунок 2.2 — Модуль упругости ПММА в виде суммы вкладов [11].

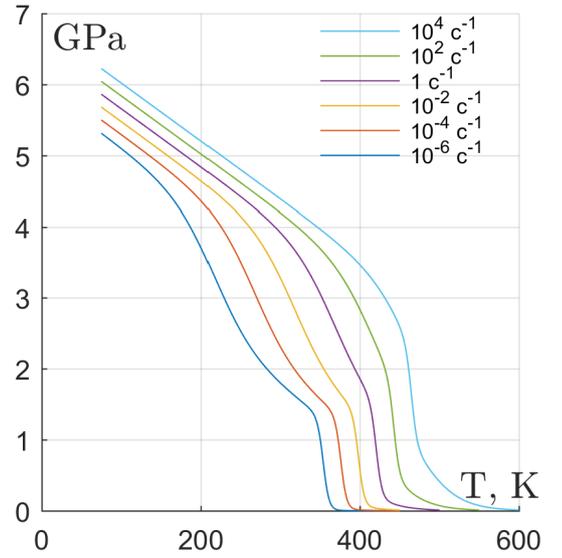


Рисунок 2.3 — Модуль упругости ПММА как функция  $E(T, \dot{\epsilon})$ .

деформирования полимера, которая также решалась в данной работе, то девиаторного слагаемого вида (2.32) будет недостаточно, поскольку оно подразумевает постоянный модуль сдвига. В связи с этим возникает вопрос о выборе зависимости  $F_d(\delta, D, T, \dot{\epsilon})$ .

В работе [11] было предложено представлять модуль упругости полимеров в виде суммы вкладов, соответствующих влиянию того или иного механизма релаксации (см. рис. 2.2). При изменении скорости деформации было предложено смещать каждый вклад вдоль температуры на такую же величину, на какую смещается соответствующий максимум механических потерь. В результате получается поверхность  $E(T, \dot{\epsilon})$ , сечения которой показаны на рис. 2.3.

Такое представление модуля упругости можно аппроксимировать следующей функцией:

$$E(T, \dot{\epsilon}) = \sum_i \frac{P_i^m(t_i)}{\exp(A_{0i}(t_i - B_{0i})) + 1}, \quad (2.33)$$

$$t_i = T - k_i \lg \left( \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right),$$

где  $\dot{\epsilon}_0$  — скорость деформации, при которой был измерен модуль упругости в эксперименте;  $k_i$  — коэффициент пропорциональности между температурой  $i$ -го релаксационного перехода и скоростью деформации

Таблица 1 — Параметры аппроксимации (2.33) для ПММА.

	$\alpha$ -релаксация	$\beta$ -релаксация
$P^m$	$p_1 = -8.159, p_0 = 4479$	$p_0 = 1752$
$A_0$	0.2731	0.03899
$B_0$	390.8	301.5
$k$	11.1	25.2

(предполагается их линейная зависимость),  $P_i^m = p_m t^m + p_{m-1} t^{m-1} + \dots + p_1 t + p_0$  — полином  $m$ -го порядка;  $A_{0i}, B_{0i}$  — интерполяционные константы. Каждое слагаемое в сумме (2.33) аппроксимирует вклад от соответствующего механизма релаксации. В таб. 1 приведены константы такой аппроксимации модуля упругости для ПММА. Значение  $\dot{\epsilon}_0 = 2.1 \cdot 10^{-3} c^{-1}$  и параметра  $k$  взяты из [11].

В качестве первого приближения величину поперечной скорости звука можно выразить как

$$c_{\perp}^2(T, \dot{\epsilon}) = \frac{E(T, \dot{\epsilon})}{2\rho_0(1 + \mu)}, \quad (2.34)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона ( $\mu = 0.35$  для ПММА).

Для сравнения были специально проведены одномерные расчеты распространения ударно-волновых импульсов в диапазоне небольших интенсивностей (не более 1 км/с по массовой скорости) сначала с УрС, в котором девиаторное слагаемое имело вид (2.32), а после — с девиаторным слагаемым

$$F_d(\delta, D) = 2c_{\perp}^2(T, \dot{\epsilon}) \delta_0^{\dot{\epsilon}_0} D, \quad (2.35)$$

где  $c_{\perp}$  имела вид (2.34). Полученные ударно-волновые импульсы практически не отличались (см. рис. 2.4), независимо от выбора девиаторного слагаемого. Главным образом это связано, с тем, что величина поперечной скорости звука  $c_{\perp}(T, \dot{\epsilon})$  за фронтом УВ меняется незначительно, то есть её можно считать константой (см. рис. 2.5). Это, в свою очередь, связано с тем, что скорость деформации за фронтом УВ имеет один и тот же порядок величины (см. рис. 2.5), а температура меняется в диапазоне нескольких десятков градусов ниже температуры стеклования. В связи с этим, а также со снижением количества вычислений, при решении ударно-волновых

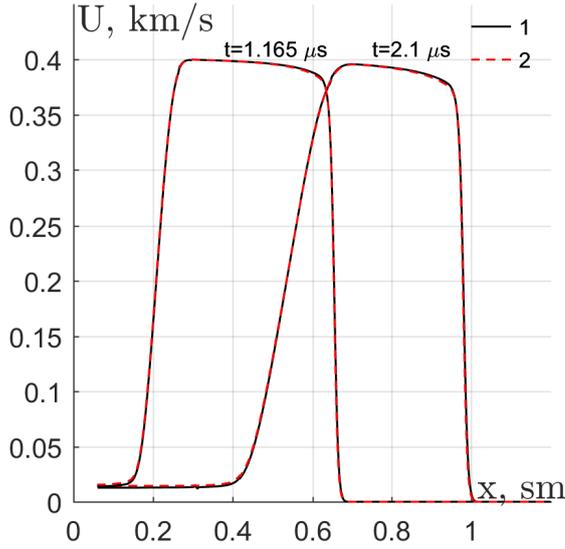


Рисунок 2.4 — Массовая скорость в УВ импульсе при девиаторном слагаемом 1 — (2.35) и 2 — (2.32) ( $c_{\perp} = 1.17$  км/с).

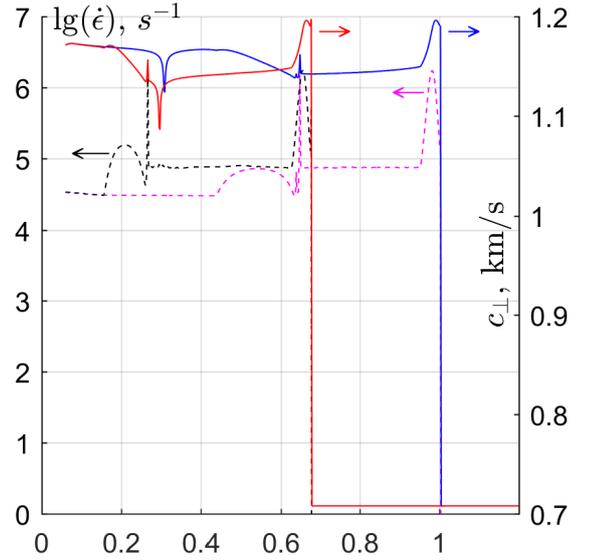


Рисунок 2.5 — Переменная поперечная скорость звука (2.34) и скорость деформации (2.38) в УВ импульсе.

задачах предпочтение было отдано слагаемому (2.32). К тому же, экспериментальные данные, необходимые для аппроксимации (2.34), имеются только для ПММА и эпоксидной смолы.

Следует отметить, что вопрос определения скорости деформации в рамках модели (на эйлеровой сетке) остался не до конца ясным, поэтому при расчётах в описанном сравнении УВ профилей скорость деформации рассчитывали следующим простым методом. Считаем, что в ячейках, где на новом шаге по времени произошло увеличение плотности, всё это увеличение пошло на продольную деформацию:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{\delta} - 1, \quad (2.36)$$

где  $\varepsilon_1$  — полная (а не эффективная упругая) деформация в направлении распространения волны, отрицательные значения соответствуют сжатию. Поскольку в УВ импульсе плотность растёт только во фронте УВ волны, то такое приближение оправдано. В волне разрежения считаем, что изменение плотности (или увеличение объёма) пошло равномерно на все три

направления, поэтому

$$\varepsilon_1 = \sqrt[3]{\frac{1}{\delta}} - 1. \quad (2.37)$$

Скорость деформации считается как

$$\dot{\bar{\varepsilon}}_1 = \frac{1}{2} \left( \dot{\varepsilon}_1 + \frac{\bar{\varepsilon}_1 - \varepsilon_1}{\Delta t} \right), \quad (2.38)$$

где величины с чертой взяты с нового шага по времени,  $\Delta t$  – шаг по времени. Значение скорости деформации на новом шаге по времени вычисляется как усреднение значений с предыдущего и нового шагов по времени. Без этого возникает неустойчивость, связанная с тем, что величина скорости деформации резко изменяется при небольших изменениях плотности.

При расчётах диаграмм деформирования использовали оба варианта слагаемых (2.32) и (2.35), в зависимости от вида диаграмм и наличия необходимых экспериментальных данных. В случаях, когда для аппроксимации (2.33) экспериментальной информации было недостаточно, а модуль упругости был переменным, поперечную скорость звука представляли либо как функцию скорости деформации и начальной температуры  $c_{\perp} = c_{\perp}(T_0, \dot{\varepsilon})$ , либо функцией только скорости деформации  $c_{\perp} = c_{\perp}(\dot{\varepsilon})$ . В этих случаях по имеющимся экспериментальным диаграммам подбирали такие значения  $c_{i\perp}(T_{0i}, \dot{\varepsilon}_i)$ , при которых наклон упругого участка (или модуль упругости) расчетной диаграммы совпадал с экспериментальным. Далее полученные значения  $c_{i\perp}$  аппроксимировали сплайном. Таким образом, при расчётах диаграмм деформирования поперечная скорость звука вдоль каждой диаграммы была константой, но её значение выбиралось в соответствии с такой аппроксимацией.

Для нахождения параметров девиаторного слагаемого также использовали экспериментальные данные о касательных напряжениях [109–112].

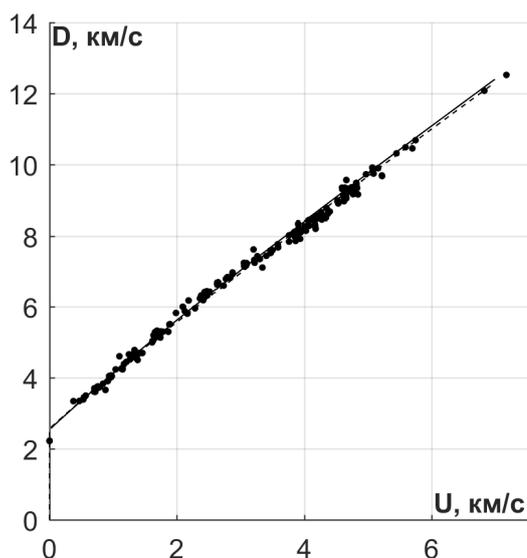


Рисунок 2.6 — Ударная адиабата ПММА. Скорость волны–массовая скорость.

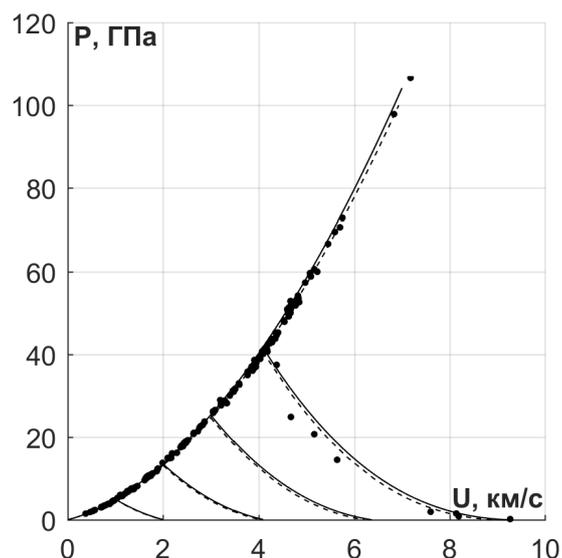


Рисунок 2.7 — Ударная адиабата ПММА. Давление–массовая скорость.

## 2.6 Уравнения состояния ПММА, ПТФЭ, эпоксидной смолы, резины и ПЭ

В данном разделе приводятся результаты построения описанного выше уравнения состояния для четырёх полимеров, рассматриваемых в данной работе.

На рис. 2.6–2.9 приводятся результаты расчетов по построенному уравнению состояния ПММА. Расчет на этих рисунках показан сплошной линией, пунктиром – расчет по широко-диапазонному УрС [17]. На рис. 2.6 и 2.7 символами показана вся совокупность экспериментальных данных, ссылки на которые также доступны на сайте [17]. Параметры УрС ПММА приводятся в табл. 2.

На рис. 2.6 показана ударная адиабата в координатах  $D$  – скорость УВ,  $U$  – массовая скорость. Известно [113], что ударная адиабата ПММА в диапазоне массовой скорости 0–0.6 км/с имеет нелинейный вид. В данной работе в расчётах задачи о распространении стационарной УВ было показано, что влияние времени релаксации приводит как раз к такой нелинейности УА ПММА. Расчёт по УрС выдаёт линейную зависимость

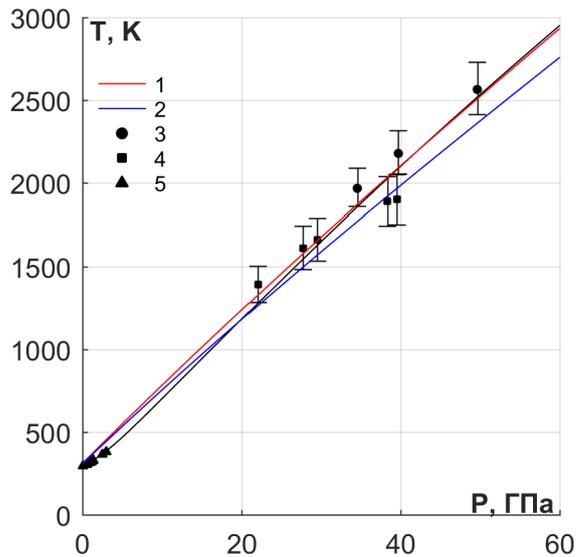


Рисунок 2.8 — Ударная адиабата ПММА. Температура за фронтом УВ–давление.

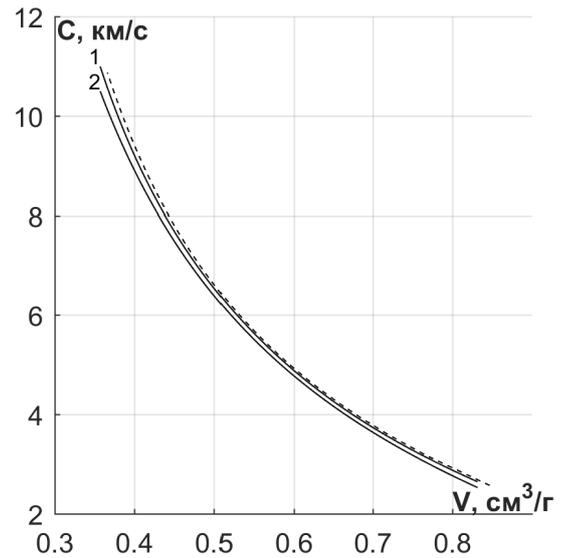


Рисунок 2.9 — Ударная адиабата ПММА. Скорость звука–удельный объём.

скорости волны от массовой скорости, поскольку в УрС не учитывается нестационарность распространения УВ в случае релаксации касательных напряжений. Подробнее это будет обсуждаться в разделе 4.2.

На рис. 2.7 показаны ударная адиабата и несколько изэнтроп разгрузки ПММА в координатах  $P$  – давление за фронтом УВ,  $U$  – массовая скорость. Экспериментальные данные для изэнтроп взяты из [114].

На рис. 2.8 приводится расчет температуры за фронтом ударной волны в ПММА. Номерам в легенде соответствуют: 1 – [15], 2 – [16], 3 – [115], 4 – [23], 5 – [116].

На рис. 2.9 приведены расчеты объемной скорости звука за фронтом ударной волны: 1 – изотермическая, 2 – изэнтропическая.

На рис. 2.10–2.13 приводятся результаты расчетов по построенному уравнению состояния ПТФЭ. Обозначения на рис. 2.10, 2.11 такие же как и на аналогичных рис. 2.6, 2.7 для ПММА. Параметры УрС ПТФЭ приводятся в табл. 2.

На рис. 2.12 приводится расчет температуры за фронтом ударной волны в ПТФЭ. Номерам в легенде соответствуют: 1 – данная работа; 2 – расчет при постоянной теплоёмкости  $c_V = 0.65 \cdot 3nk$  (теплоёмкость при комнатной температуре); 3 – расчет при постоянной теплоёмкости  $c_V =$

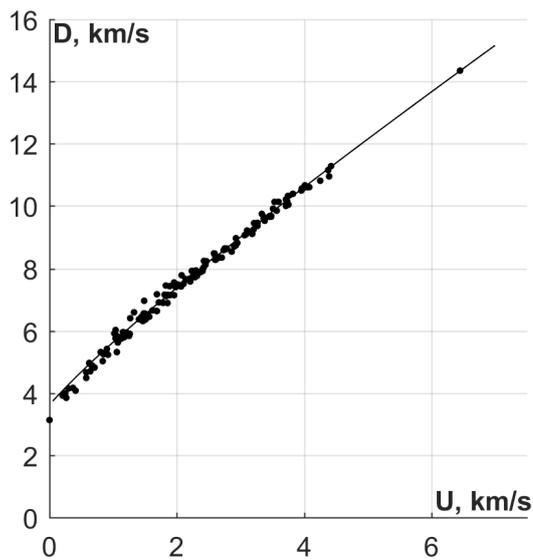


Рисунок 2.10 — Ударная адиабата ПТФЭ. Скорость волны–массовая скорость.

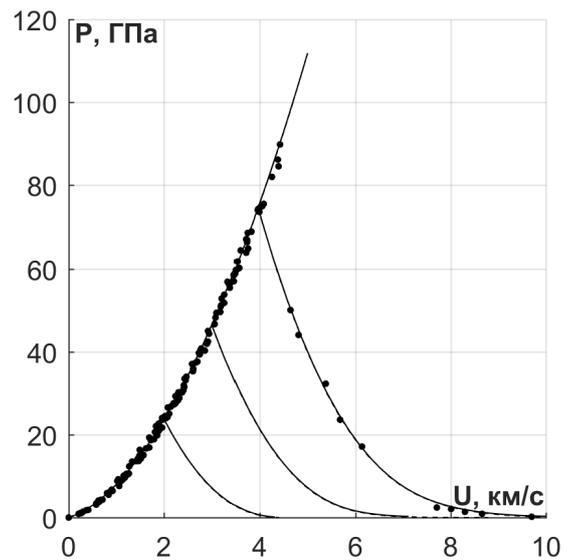


Рисунок 2.11 — Ударная адиабата ПТФЭ. Давление–массовая скорость.

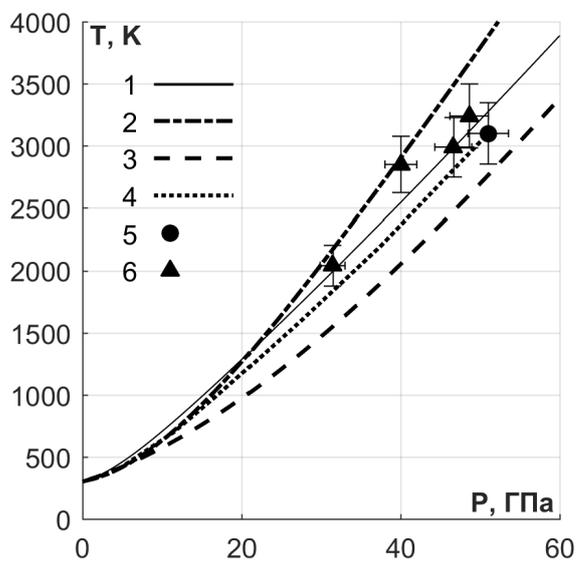


Рисунок 2.12 — Ударная адиабата ПТФЭ. Температура за фронтом УВ–давление.

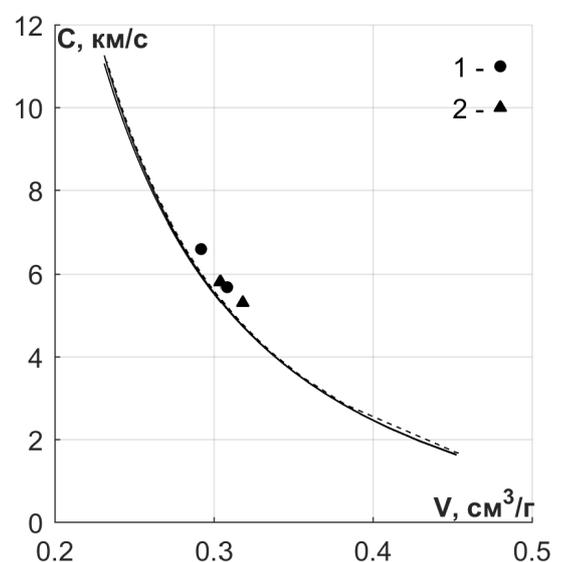


Рисунок 2.13 — Ударная адиабата ПТФЭ. Скорость звука–удельный объём.

Таблица 2 – Параметры уравнения состояния ПММА и ПТФЭ.

Параметр	ПММА	ПТФЭ
<b>Холодное слагаемое</b>		
$V_{0K} = 1/\rho_{0K}$ , см <sup>3</sup> /г	1/1.186	1/2.204
$a$	-38.323848562192964	-1.71792119513532
$b$	38.164257972857214	1.457325344000704
$m$	2.67001802089913	1.849998212391691
$n$	2.87998235535463	6.050004332186232
<b>Девиаторное слагаемое</b>		
$c_{\perp}$ , км/с	1.4	0.7
$\xi_0$	3	0
<b>Тепловое слагаемое</b>		
$R_{\mu} = R/\mu$ , кДж/(г·К)	$8.3144 \cdot 10^{-3}/100.1164$	$8.3144 \cdot 10^{-3}/50.01$
$N_1$	17.026519863393354	3.545811222333583
$N_2$	9.573259965958464	1.794995602069873
$N_3$	17.676327349261882	3.654602914553616
$\theta_{01}$ , К	2996.215353884607	1636.739458159254
$\theta_{02}$ , К	194.5744332105364	107.0406730763543
$\theta_{03}$ , К	1061.501235257565	502.3877733735132
$\gamma_{01}$	0.01	2.034877914597229
$\gamma_{02}$	1.70078440279048	1.745779754699533
$\gamma_{03}$	0.6	0.001
<b>Тепловое электр. слагаемое</b>		
$N_e$	0.004448295652775	
$\theta_{0e}$	6541.617837242669	
$\gamma_{0e}$	2/3	

$Znk$  (теплоёмкость в пределе высоких температур); 4 – расчёт из [22]; 5 – [24]; 6 – [26].

На рис. 2.13 сплошными линиями приведены расчеты объемной скорости звука за фронтом ударной волны в ПТФЭ. В масштабе рисунка изэнтропическая и изотермическая скорости звука неразличимы. Пунктиром показан расчёт по УрС [17]. Символами показаны результаты экспериментов: 1 – [117], 2 – [118].

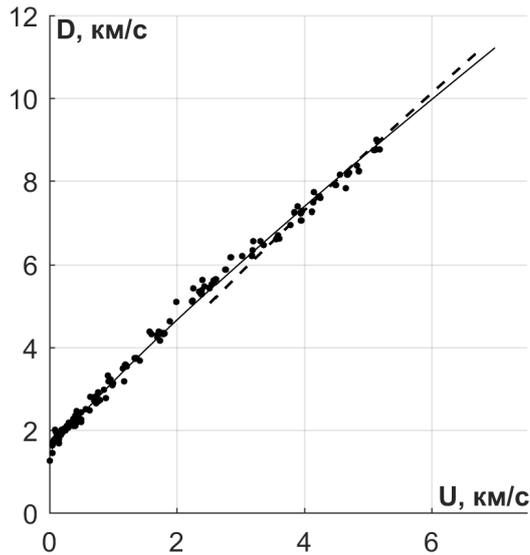


Рисунок 2.14 — Ударная адиабата эпоксидной смолы. Скорость волны–массовая скорость.

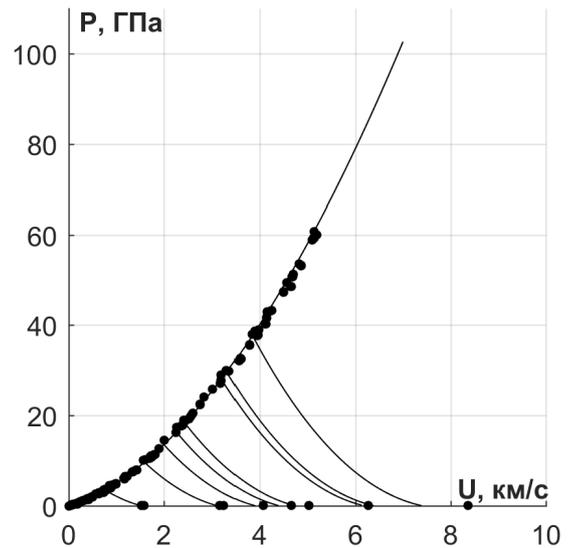


Рисунок 2.15 — Ударная адиабата эпоксидной смолы. Давление–массовая скорость.

На рис. 2.14–2.17 сплошными черными линиями приводятся результаты расчетов по построенному уравнению состояния эпоксидной смолы. Обозначения на рис. 2.14, 2.15 и 2.17 такие же как и на аналогичных рисунках для ПММА и ПТФЭ. Параметры УрС эпоксидной смолы приводятся в табл. 3.

На рис. 2.16 сплошной чёрной линией приводится расчет температуры за фронтом ударной волны в эпоксидной смоле. Номерам в легенде соответствуют: 1 — расчёт из [25]; 2 — расчет из [119]; 3 — эксперименты из [25] и [26]. При нахождении констант теплового слагаемого УрС эпоксидной смолы были использованы данные из [120] для материалов бисфенол Е и F.

Авторы [119] предположили, что в эпоксидной смоле, в области фазового перехода в диапазоне давлений 18–35 ГПа, протекает эндотермическая реакция, и рассчитали температуру вдоль УА эпоксидной смолы, используя очень простое УрС с постоянной теплоёмкостью. В экспериментах [26] в зоне перехода на УА не было зафиксировано понижения температуры с ростом давления. Весь набор экспериментальных точек удовлетворительно описывается непрерывной кривой, полученной по построенному УрС.

На рис. 2.18–2.21 сплошными черными линиями приводятся результаты расчетов по построенному уравнению состояния резины. Обозначения

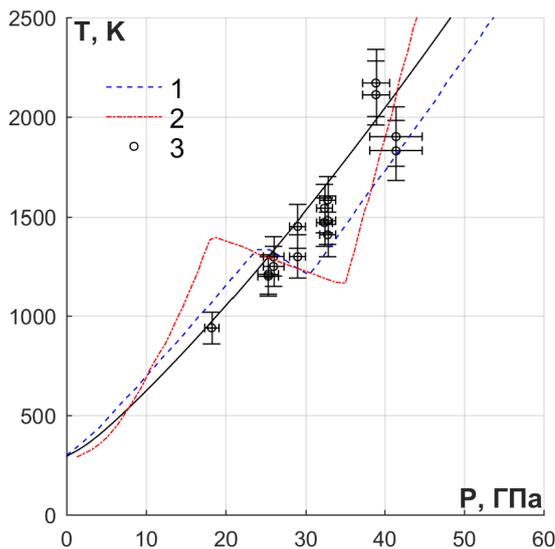


Рисунок 2.16 — Ударная адиабата эпоксидной смолы. Температура за фронтом УВ–давление.

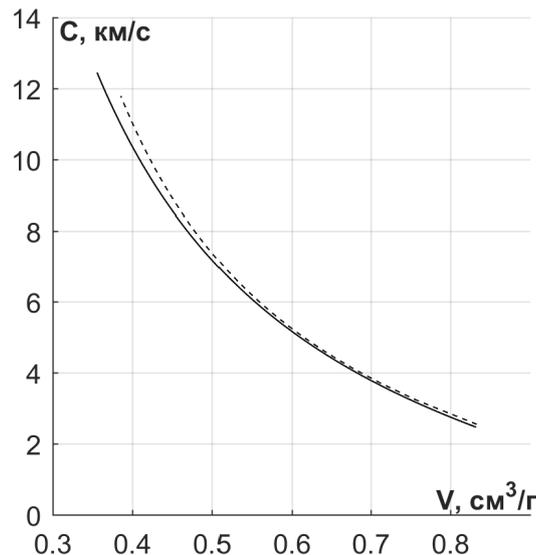


Рисунок 2.17 — Ударная адиабата эпоксидной смолы. Скорость звука–удельный объём.

такие же, как на предыдущих аналогичных рисунках. Символами на рис. 2.18, 2.19 обозначены данные из [121]. Константы теплового слагаемого подбирались с использованием экспериментальных данных теплоемкости полиизопрена [20]. Параметры УрС резины приводятся в табл. 3.

На рис. 2.22–2.25 показаны расчёты теплоёмкости по построенному УрС для рассматриваемых полимеров. Символами обозначены экспериментальные данные [107] для ПММА, [108] для ПТФЭ, [120] для эпоксидной смолы и [20] для резины. На всех этих рисунках сплошной чёрной линией показана изохорная теплоёмкость при  $\delta = 1$ . Пунктирной линией показана теплоёмкость при 1 атм. Штрих-пунктирной линией для сравнения показан расчёт изохорной теплоёмкости по формуле 2.14 модели [20]. Во вставках на каждом рисунке показана изохорная теплоемкость вдоль ударной адиабаты в более широком диапазоне температур.

В табл. 4 приведены параметры упрощённого УрС (2.5) для рассматриваемых в данной работе полимеров. Начальная температура  $T_0$  подразумевается равной 293.15 К.

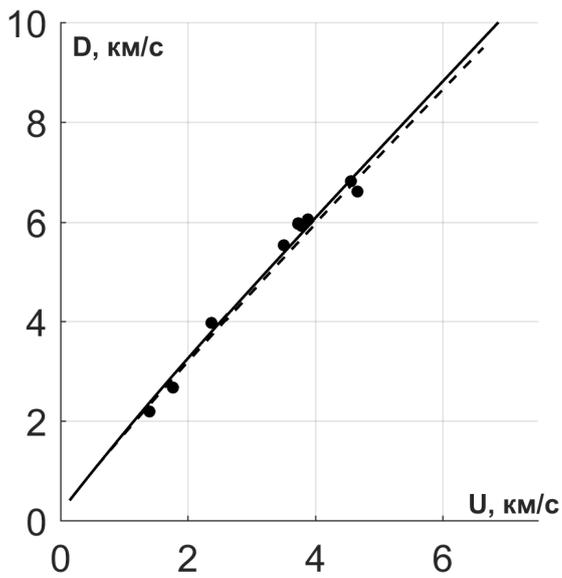


Рисунок 2.18 — Ударная адиабата резины. Скорость волны–массовая скорость.

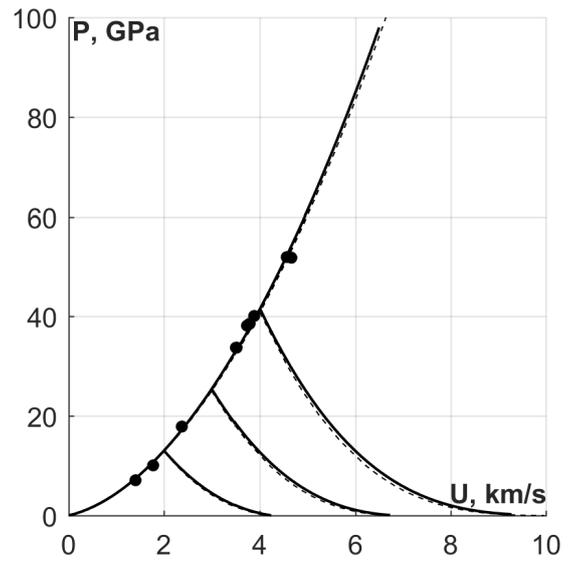


Рисунок 2.19 — Ударная адиабата резины. Давление–массовая скорость.

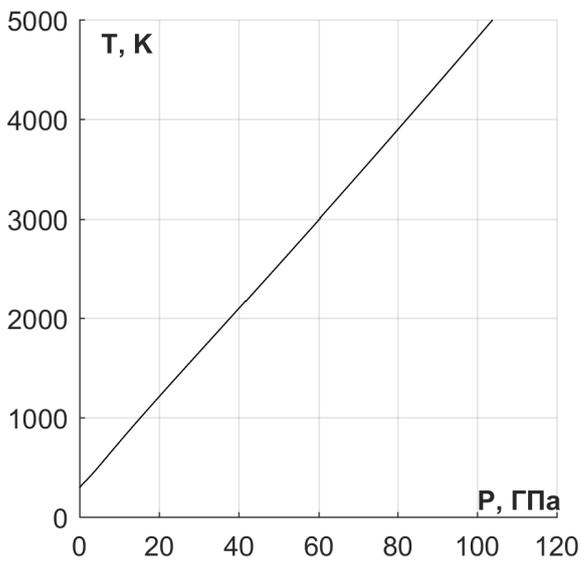


Рисунок 2.20 — Ударная адиабата резины. Температура за фронтом УВ–давление.

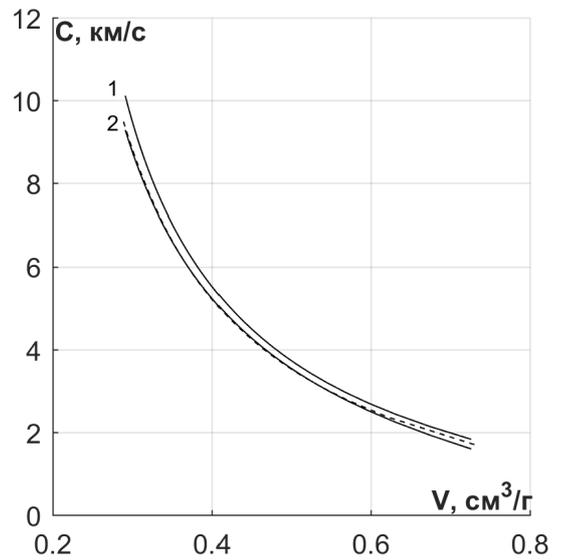


Рисунок 2.21 — Ударная адиабата резины. Скорость звука–удельный объём.

Таблица 3 — Параметры уравнения состояния эпоксидной смолы, резины и ПЭ.

Параметр	Эпоксидная смола	Резина	Полиэтилен
<b>Холодное слагаемое</b>			
$V_{0K}=1/\rho_{0K},$ см <sup>3</sup> /г	1/1.2	1/1.372	1/0.954
$a$	-22.99210	21.22995	4.74532
$b$	22.68568	-20.73335	-4.88856
$m$	2.97009	3.54279	3.99999
$n$	3.32993	3.45659	2.50001
<b>Девиаторное слагаемое</b>			
$c_{\perp},$ км/с	1.1	0.06–0.13	0.36
$\xi_0$	0	0	0
<b>Тепловое слагаемое</b>			
$\mu,$ г/моль	326.3923	68.12	14.17
$N_1$	73.46518	14.43024	2.63062
$N_2$	15.29259	3.38884	1.73264
$N_3$	29.81524	22.05275	4.62560
$\theta_{01},$ К	1577.81552	470.12566	3777.72473
$\theta_{02},$ К	86.32951	83.375	208.95704
$\theta_{03},$ К	443.61455	2303.65281	1488.32881
$\gamma_{01}$	0.01	0.70189	0.001
$\gamma_{02}$	0.63855	1.37555	1.87099
$\gamma_{03}$	0.02702	0.39385	0.10717

Таблица 4 — Параметры упрощённого уравнения состояния (2.5).

	$K_0,$ км <sup>2</sup> /с <sup>2</sup>	$\alpha_0$	$c_{\perp},$ км/с	$\beta_0$	$c_{V0},$ кДж/(г·К)	$\gamma_0$
ПММА	6.786	1.1399	1.4	3	0.0014864	0.7228
ПТФЭ	1.3696	3.2712	0.7	0	0.0010198	0.44
Эпоксидная смола	5.1076	1.6785	1.1	0	0.0013833	0.2
Резина	2.1668	1.4375	0.06-0.13	0	0.0019091	1.2473
ПЭ	7.1774	1.5451	0.36	0	0.0014266	0.5862

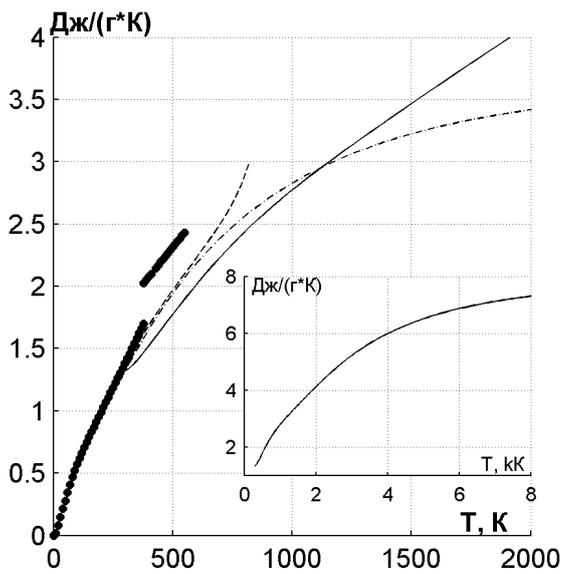


Рисунок 2.22 — Теплоёмкость  
ПММА.

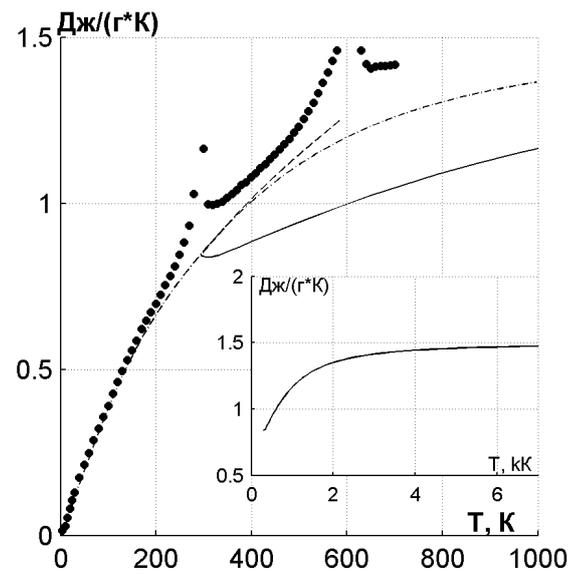


Рисунок 2.23 — Теплоёмкость  
ПТФЭ.

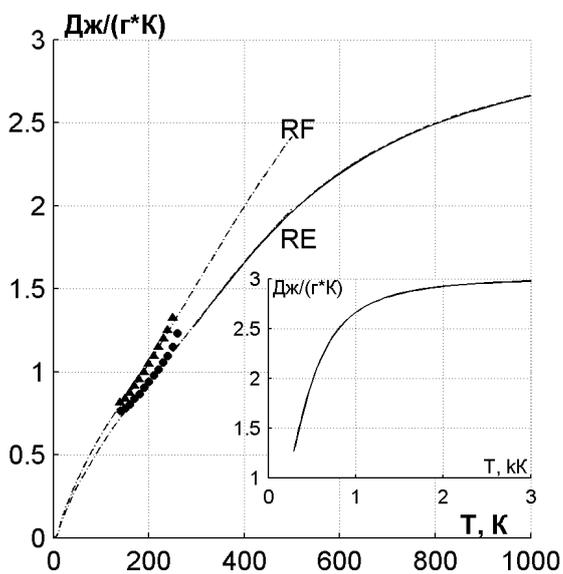


Рисунок 2.24 — Теплоёмкость  
эпоксидной смолы.

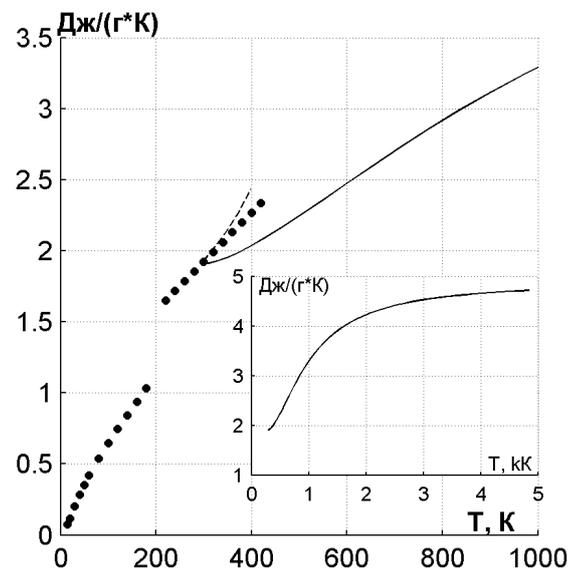


Рисунок 2.25 — Теплоёмкость  
резины (полиизопрен, натуральный  
каучук).

## Глава 3. Построение зависимостей для времени релаксации касательных напряжений

### 3.1 Выбор зависимости для ВРКН

В полимере все структурные элементы (кинетические единицы) подсистем и субподсистем могут быть описаны спектром молекулярной подвижности, в дискретном приближении характеризуемым набором времен релаксации  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  [44]. Более точно молекулярная подвижность описывается непрерывным спектром времен релаксации, в котором каждый максимум соответствует одному из дискретных времен релаксации  $\tau_i$ , имеющему смысл  $i$ -го локального наивероятного времени релаксации. В изначальном подходе, предложенном Дж. Максвеллом [2], формулировался закон релаксации, соответствовавший одному дискретному времени релаксации

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_0} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{E_0\tau}, \quad (3.1)$$

где  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  – деформация и напряжение;  $E_0$  – модуль упругости;  $\tau$  – время релаксации. В действительности же одним временем релаксации можно описать отдельно взятый из множества релаксационный процесс либо с некоторой точностью – какую-то группу релаксационных процессов.

Данные релаксационной спектроскопии свидетельствуют о том, что большинство релаксационных процессов в полимерах имеют экспоненциальный характер (исключением является релаксационный  $\alpha$ -процесс в области стеклования). В связи с этим время  $\tau$ , в течение которого кинетическая единица, соответствующая процессу, находится в одном равновесном состоянии, выражают формулой Больцмана–Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right), \quad (3.2)$$

где  $U$  – потенциальный барьер (энергия активации), который необходимо преодолеть кинетической единице для перехода в новое равновесное состояние;  $T$  – температура;  $\tau_0$  – некоторое характерное для кинетической единицы время. Для кинетических единиц с простой структурой, например

атом,  $\tau_0$  является периодом колебания единицы около положения равновесия. Для более сложных и громоздких кинетических единиц, таких как сегмент полимерной макромолекулы, физический смысл  $\tau_0$  определен менее точно. Отметим, что если из эксперимента для каких-либо процессов релаксации получают близкие значения этого параметра, то считается, что эти процессы реализуются за счет движения одной и той же кинетической единицы.

Для времени релаксации какого-либо отдельного механизма релаксации выбирают зависимость, аналогичную (3.2).

Если к полимеру приложены внешние напряжения, то энергия активации изменяется из-за работы внешних сил на переход кинетической единицей из одного равновесного состояния в другое. В этом случае энергия активации запишется как:

$$U(\sigma) = U_0 - \nu_A \sigma \quad (3.3)$$

где  $\sigma$  – приложенное напряжение;  $\nu_A$  – объем кинетической единицы или активационный объем;  $U_0$  – энергия активации в ненапряженном состоянии. В результате этого

$$\tau(\sigma, T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \nu_A \sigma}{RT}\right). \quad (3.4)$$

Поскольку в рассматриваемой модели изменение напряжённого состояния элемента среды происходит за счёт релаксации касательных напряжений (при неизменном деформационном состоянии), то будем строить  $\tau(\sigma, T)$  как функцию интенсивности касательных напряжений:

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \nu_A \hat{\sigma}}{RT}\right), \quad (3.5)$$

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2}{6}},$$

где  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  – главные напряжения.

На основании того, что в случае полимеров имеется спектр механизмов релаксации, естественно представить функцию ВРКН суммой из слагаемых вида (3.5):

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \sum_i \tau_{0i} \exp\left(\frac{U_{0i} - \nu_{0i} \hat{\sigma}}{RT}\right), \quad (3.6)$$

где каждое из слагаемых ассоциируется с отдельным механизмом релаксации.

В зависимости от внешних условий, то есть в определённых диапазонах  $\sigma_i$ ,  $T$ ,  $\dot{\varepsilon}$ , какая-то часть спектра механизмов релаксации может быть заморожена, и релаксация в процессе деформирования будет протекать за счет незамороженной части спектра, а время релаксации при этом будет определяться самым медленным из них. Поэтому из всей суммы (3.6) «доминирует» только одно слагаемое, подавляя остальные, то есть оно имеет бесконечно большую величину по сравнению с остальными. При смене внешних условий механизм, определяющий время релаксации, может кардинально измениться. Это проявляется, например, на температурных зависимостях модуля упругости полимеров.

Формулы (3.6) достаточно для описания области упругости и в некоторых случаях – небольшого участка пластического течения (до деформаций  $\varepsilon \leq 0.2 \div 0.3$ ). При необходимости описания поведения полимера до больших значений деформации нужно усложнять вид энергии активации, добавляя дополнительные слагаемые, которые могут быть функциями напряжённого состояния, температуры, пластической деформации и скорости деформации, в зависимости от имеющейся экспериментальной информации:

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \sum_i \tau_{0i} \exp \left( \frac{U_{0i} - \nu_{0i} \hat{\sigma} + f(T, \hat{\sigma}, \varepsilon, \dot{\varepsilon})}{RT} \right). \quad (3.7)$$

### 3.2 Учет облучения среды в функции ВРКН

Полимеры в различных технических устройствах могут подвергаться воздействию ионизирующего излучения. В результате облучения структура полимеров существенно меняется, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. В этой связи является актуальным исследование влияния такого воздействия на механические свойства полимерных материалов. В работе [122] были проведены экспериментальные исследования влияния излучения на механические свойства

Сшивающиеся полимеры	Деструктурирующие полимеры
Полиэтилен	Полиизообутилен
Полипропилен	Поливинилиденхлорид
Поливинилхлорид	Полихлортрифторэтилен
Полистирол	Полиметакрилонитрил
Натуральный каучук	Поли- $\alpha$ -метилстирол
Полиэтиленоксид	Целлюлоза и ее производные
Полиакрилонитрил	Полиметилметакрилат
Политетрафторэтилен	

ряда полимеров. В данной работе построена модель, описывающая изменение механических характеристик облученных образцов. Результаты расчетов хорошо описывают полученные в [122] данные.

Основное влияние ионизирующего излучения сводится к тому, что при его воздействии главная цепь полимера может претерпевать разрывы или деструктировать, другими словами, макромолекулы разрываются на более мелкие фрагменты. Также возможен и процесс сшивания – соединение соседних молекул друг с другом поперечными связями, в результате чего образуются молекулы более крупных размеров. По этому признаку все полимеры грубо можно разделить на две группы: это полимеры, в которых под действием облучения преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание). В табл. 3.2 приведены некоторые из них.

В [122] образцы полимеров облучали ускорителем электронов. Доза облучения была в диапазоне от 25 до 300 кГр. Далее исходные и облученные образцы испытывали на сжатие с квазистатической скоростью деформации.

Для учета облучения необходимо внести изменения в энергию активации во ВРКН. Будем исходить из простого предположения, что на перемещение или движение деструктировавших молекул необходимо затратить меньше энергии, чем для движения целых. Соответственно, на перемещения сшитых молекул наоборот необходимо затратить больше энергии, чем для движения несшитых. Поэтому энергию активации начального состояния необходимо представить функцией дозы облучения. В качестве первого приближения выбираем линейную зависимость энергии активации

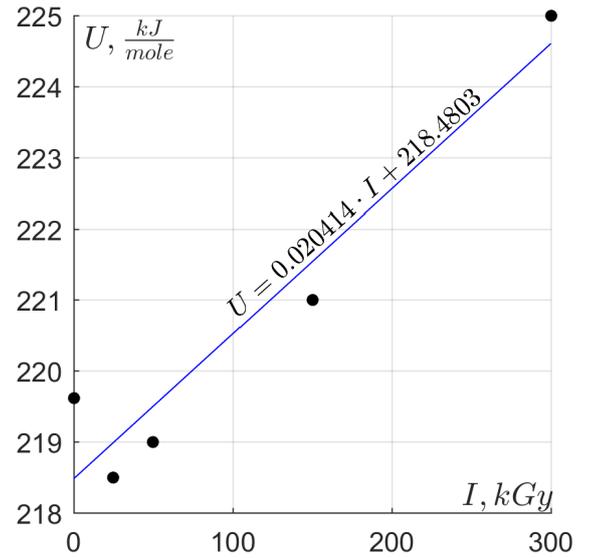
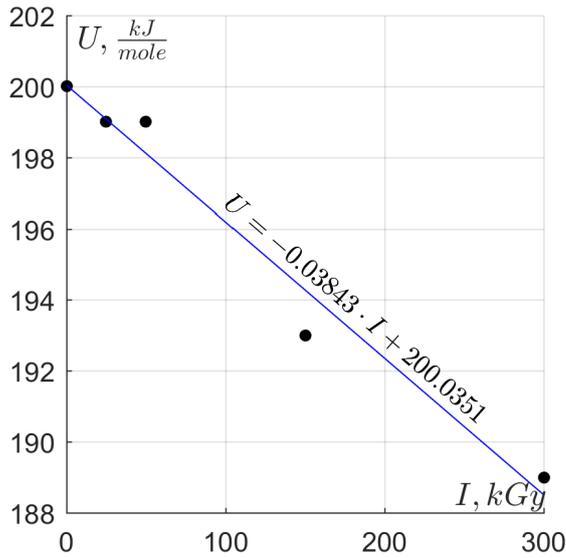


Рисунок 3.1 — Зависимость энергии активации ПММА от дозы облучения.

Рисунок 3.2 — Зависимость энергии активации ПТФЭ от дозы облучения.

от дозы облучения:

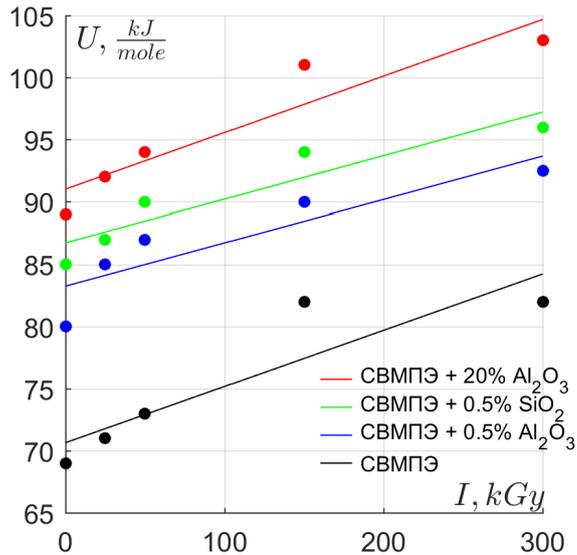
$$U(\hat{\sigma}, T, \dots) = U_{0I} - \nu_A \hat{\sigma} + f(T, \hat{\sigma}, \dots),$$

$$U_{0I} = U_0 + \varphi_0 I,$$

где  $I$  — величина дозы облучения;  $\varphi_0$  — интерполяционная константа.

На рис. 3.1–3.2 показана линейная аппроксимация значений энергии активации от дозы облучения ПММА и ПТФЭ соответственно. Точки на этих рисунках были получены в результате расчётов данной работы. Об определении параметров ВРКН будет говориться в следующем разделе. Рисунки показывают, что плексиглас относится к разрушающимся полимерам, поскольку его энергия активации уменьшается с дозой облучения, а фторопласт — к сшивающимся.

На рис. 3.3 показаны графики линейной аппроксимации энергии активации от дозы облучения для сверхвысокомолекулярного полиэтилена и трех его композитов. Точки также были найдены в результате расчётов данной работы. В табл. 3.2 показаны параметры аппроксимации  $U_{0I}$ . СВМП относится к сшивающимся полимерам.



Полимер	$U_0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\varphi_0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{кГр}}$
ПММА	200.0351	-0.03843
ПТФЭ	218.4803	0.02041
СВМПЭ	70.6446	0.0453
СВМПЭ + 0.5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	83.2510	0.0348
СВМПЭ + 20% $\text{Al}_2\text{O}_3$	91.0186	0.0455
СВМПЭ + 0.5% $\text{SiO}_2$	86.7293	0.0350

Рисунок 3.3 — Зависимость энергии активации СВМП от дозы облучения.

### 3.3 Определение параметров ВРКН

Для определения параметров ВРКН  $\tau(\hat{\sigma}, T)$  традиционным стал метод численного решения задачи о деформировании тонкого стержня в рамках модели и подбор таких параметров ВРКН, при которых расчетные  $\sigma - \varepsilon$  диаграммы деформирования с удовлетворительной точностью описывают экспериментальные [4; 5; 7; 45; 47; 48]. Приведём формулировку этой задачи.

Пусть тонкий стержень  $0 \leq x_1 \leq l$  подвергается одноосной деформации в направлении оси  $x_1$ . Деформация стержня происходит в результате вынужденного движения одной из границ  $l = l(t)$ . Другая граница  $x_1 = 0$  предполагается неподвижной. Первоначальная длина равна  $l(0) = l_0$ .

Если стержень изготовлен из однородного изотропного материала, то естественно предполагать, что тензор напряжений во всех точках стержня одинаков и, кроме того, не изменится, если повернуть стержень вокруг оси  $x_1$  на любой угол. Отсюда легко вывести, что компоненты  $\sigma_{21}$ ,  $\sigma_{31}$  вектора напряжения на площадке с нормалью, направленной вдоль оси  $x_1$  равны

нулю. Напряжения на площадках, перпендикулярных осям  $x_2, x_3$ , должны быть также перпендикулярны этим площадкам, чтобы переходить в себя при любых отражениях относительно координатных осей (напряженное состояние при таких отражениях в нашем случае не должно меняться). Отсюда  $\sigma_{12} = \sigma_{32} = 0$ ,  $\sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$ . Равноправие осей  $x_2, x_3$  ведет также к равенству  $\sigma_{22} = \sigma_{33} = s_2$ . Поскольку к боковой поверхности стержня не приложены растягивающие (или сжимающие) усилия, то  $s_2 = 0$ . Итак, в этой задаче тензор напряжений обязан иметь вид:

$$\|\sigma_{ij}\| = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Тензор эффективной упругой деформации  $G^{\text{эфф}}$ , вычисленный по тензору напряжений и температуре среды, должен обладать теми же свойствами симметрии, что и тензор напряжений, и, следовательно, иметь вид

$$G^{\text{эфф}} = \begin{pmatrix} h_1 & 0 & 0 \\ 0 & h_2 & 0 \\ 0 & 0 & h_3 \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Поле скоростей при рассматриваемой одномерной деформации естественно предполагать следующим:

$$\begin{aligned} u_1(x_1, x_2, x_3, t) &= \frac{x_1}{l(t)} \frac{dl}{dt} = x_1 \frac{\dot{l}(t)}{l(t)}, \\ u_2(x_1, x_2, x_3, t) &= u_3(x_1, x_2, x_3, t). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Отношение

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{l}(t)}{l(t)} = \frac{1}{l(t)} \frac{dl(t)}{dt} \quad (3.11)$$

имеет размерность, обратную времени, и является характеристикой скорости деформации. По известной скорости  $\dot{\varepsilon}$  длина стержня  $l$  восстанавливается как решение уравнения

$$\frac{dl}{dt} = \dot{\varepsilon}(t)l. \quad (3.12)$$

На самом деле, компоненты скорости определяются решением полной системы, содержащей как законы сохранения, так и уравнения, связывающие напряжения с процессом деформации. Однако, если скорость

деформации  $\dot{\varepsilon}$  мало меняется за время пробега волн возмущений через стержень, то можно считать, что обеспечены условия однородности деформации стержня, которые ведут к постулированному распределению скорости (3.10).

С учётом сказанного, исходная система модели (1.9) упрощается и принимает вид:

$$\begin{aligned}\frac{dl}{dt} &= \dot{\varepsilon}l, \\ \frac{dh_1}{dt} &= \dot{\varepsilon} - \frac{2}{3} \frac{h_1 - h_2}{\tau}, \\ \frac{dS}{dt} &= \frac{2}{3} \frac{E_D}{E_S} \frac{(h_1 - h_2)^2}{\tau}, \\ [E_{h_2}(h_1, h_2, h_3, S)]_{h_2=h_3} &= 0,\end{aligned}\tag{3.13}$$

где через  $E_D$ ,  $E_S$ ,  $E_{h_2}$  обозначены частные производные энергии по соответствующей переменной. Решением системы (3.13) является  $\sigma - \varepsilon$  диаграмма деформирования материала, где  $\varepsilon$  считается как  $\varepsilon = \dot{\varepsilon}_0 t$ , поскольку в расчетах скорость деформации задаётся неизменной  $\dot{\varepsilon}_0$ , что также обычно предполагается и в соответствующих экспериментах. Для того чтобы определить параметры ВРКН  $\tau(\hat{\sigma}, T)$ , необходимо, варьируя эти параметры, добиться удовлетворительного соответствия расчётных и экспериментальных диаграмм.

Описанный метод очень удобен, поскольку, решая нуль-мерную задачу, мы определяем функцию ВРКН, которую впоследствии можно использовать при решении 1–3-мерных задач деформирования изотропной среды.

### 3.4 Упрощённый метод определения параметров ВРКН

Определение параметров ВРКН можно проводить в два этапа. Сначала нужно определить параметры, ответственные за описание предела упругости (назовём их базовыми), а после этого – параметры, описывающие пластические участки диаграмм деформирования. В случаях, когда

из эксперимента доступна только информация о пределе упругости, проводить только первый этап, при этом традиционный метод, описанный в предыдущем разделе, можно упростить. В любом случае, определение базовых параметров рекомендуется находить с помощью упрощённого метода, описываемого в этом разделе.

В книге [1] доказывається, что при решении системы (3.13) вид графика  $h_1(\varepsilon)$  подобен графику  $\sigma_1(\varepsilon)$ , или в силу того, что  $\dot{\varepsilon} = const$ , график  $h_1(t)$  подобен графику  $\sigma_1(t)$ . Для определения предела упругости  $\sigma_Y$  можно брать точку, в которой  $\dot{\sigma}_1 = 0$ . На основании того что графики  $h_1(t)$  и  $\sigma_1(t)$  подобны, делается утверждение, что в точке предела упругости также выполняется  $dh_1/dt = 0$ . Подставляя это равенство во второе уравнение системы (3.13), мы можем установить явную связь скорости деформации и времени релаксации касательных напряжений в точке предела упругости:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2}{3} \frac{h_1 - h_2}{\tau(\sigma_Y, T)}. \quad (3.14)$$

Для определения значений  $h_1$  и  $h_2$  в точке предела упругости необходимо численно решить систему:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &\equiv [E_{h_1}(h_1, h_2, h_3, S_0)]_{h_2=h_3} = \sigma_Y, \\ \sigma_2 &\equiv [E_{h_2}(h_1, h_2, h_3, S_0)]_{h_2=h_3} = 0, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где второе уравнение, как и в системе (3.13), выражает условие того, что боковая поверхность стержня предполагается свободной. Поскольку до предела упругости деформация адиабатическая и обратимая, то энтропию в упругой деформации предполагаем неизменной, что также можно наблюдать в расчете. Поэтому в (3.15) подставляется начальное значение энтропии недеформированного материала. Температура в (3.14) вычисляется по  $[E_S(h_1, h_2, h_3, S_0)]_{h_2=h_3}$  после того как  $h_1$  и  $h_2$  были найдены из (3.15).

Для того чтобы определить параметры ВРКН, необходимо по всем имеющимся экспериментальным значениям  $\sigma_{Y_i}$  с помощью системы (3.15) вычислить  $h_{1i}$  и  $h_{2i}$  для каждой экспериментальной точки, вместе с этим рассчитывая температуру  $T_i$ . После чего, варьируя искомые параметры ВРКН, минимизируем функционал:

$$\sum_i (\dot{\varepsilon}_i - \dot{\varepsilon}(\sigma_{Y_i}, T_i))^2 \rightarrow 0, \quad (3.16)$$

где  $\dot{\epsilon}_i$  – экспериментальное значение скорости деформации;  $\dot{\epsilon}(\sigma_{Yi}, T_i)$  – скорость деформации, рассчитанная по (3.14).

Следует отметить, что в случае когда наборы экспериментальных точек  $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$  получены при различных начальных температурах, прежде, чем решать (3.15), необходимо определить значение  $S_0$  для соответствующей начальной температуры  $T_0$ . Это можно сделать решив систему:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= [E_{h_1}(h_1, h_2, h_3, S)]_{h_1=h_2=h_3} = 10^{-4} \text{ (GPa)}, \\ T &= [E_S(h_1, h_2, h_3, S)]_{h_1=h_2=h_3} = T_0,\end{aligned}\tag{3.17}$$

которая определяет состояние элемента среды, всесторонне сжатого/расширившегося при охлаждении/нагревании его до температуры  $T_0$  при 1 атм. Найденная вместе с этим величина  $h_1$  может быть использована как начальное приближение при решении (3.15).

В работе [45] уже обсуждалось, что параметры ВРКН найденные с помощью минимизации (3.16) не являются единственно возможными. Поэтому параметры, не являющиеся интерполяционными константами, но имеющие какой-либо физический смысл, выбираются в соответствии с этим смыслом либо по имеющимся в литературе данным, полученным экспериментально прямо или косвенно. При минимизации такие параметры можно фиксировать известным значением и не варьировать либо задать начальное приближение, соответствующее величине, приводимой в литературе. Существует целый ряд экспериментальных методов механической релаксации для определения параметров времени релаксации. Например, расчет непрерывных спектров времен релаксации из изотерм релаксации напряжения или получение частотных спектров внутреннего трения методом вынужденных колебаний [123; 124]. Также значения энергий активации получают методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) [125; 126].

Соотношения (3.14) и (3.15) выражают основную идею метода. Расчёт базовых параметров ВРКН по этим соотношениям существенно быстрее, чем расчет традиционным методом, в котором на каждом шаге варьирования искомым параметров необходимо решать систему (3.13). Как уже сказано, базовые параметры ВРКН ответственны за описание предела упругости среды. Для определения параметров, ответственных за пластическое течение вдоль диаграммы деформирования, по-прежнему необходимо пользоваться традиционным методом либо методом предложенным в [49].

В данной работе система (3.13) решалась методом Рунге—Кутты четвёртого порядка, система (3.15) – решателем `fsolve`, минимизация (3.16) – решателем `fminsearch` пакета MATLAB.

### 3.5 Особенности определения параметров ВРКН в случае полимеров

Как уже было сказано, внешние условия определяют, за счет какого механизма протекает релаксация напряжений в полимере. Это также подтверждается экспериментальными графиками зависимости предела упругости от десятичного логарифма скорости деформации  $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$ , который в случае полимеров можно разбить минимум на два линейных участка с разным наклоном. Обычно их связывают с двумя наиболее вероятными механизмами релаксации в соответствующем диапазоне температуры и скорости деформации: сегментальной и мелкомасштабной молекулярной подвижностью, обозначая их  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксацией соответственно [12; 35; 40]. В этом случае ВРКН состоит из двух слагаемых:

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \tau_{0\alpha} \exp\left(\frac{U_\alpha - \nu_\alpha \hat{\sigma}}{RT}\right) + \tau_{0\beta} \exp\left(\frac{U_\beta - \nu_\beta \hat{\sigma}}{RT}\right) = \tau_\alpha + \tau_\beta. \quad (3.18)$$

Расчёт предела упругости вышеописанными методами с использованием в качестве ВРКН лишь одного слагаемого из (3.18) приводит к линейной зависимости  $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$ . Можно подобрать параметры слагаемых ВРКН (3.18) таким образом, что до какого-то значения скорости деформации  $\dot{\epsilon}^*$  слагаемое  $\tau_\alpha$  будет иметь бесконечно большую величину по сравнению со слагаемым  $\tau_\beta$ , а выше скорости деформации  $\dot{\epsilon}^*$  наоборот  $\tau_\beta \gg \tau_\alpha$ . При этом на расчёт предела упругости имеет влияние слагаемое с наибольшим значением. Поэтому в случае суммы (3.18) слагаемых ВРКН график предела упругости будет иметь два линейных участка. Более наглядно это показано на рис. 3.4, на котором черной сплошной линией показан расчёт предела упругости с использованием ВРКН (3.18), а цветными пунктирными линиями такой же расчёт с каждым слагаемым из (3.18) в отдельности. На рис. 3.5 соответствующими цветами показаны диаграммы

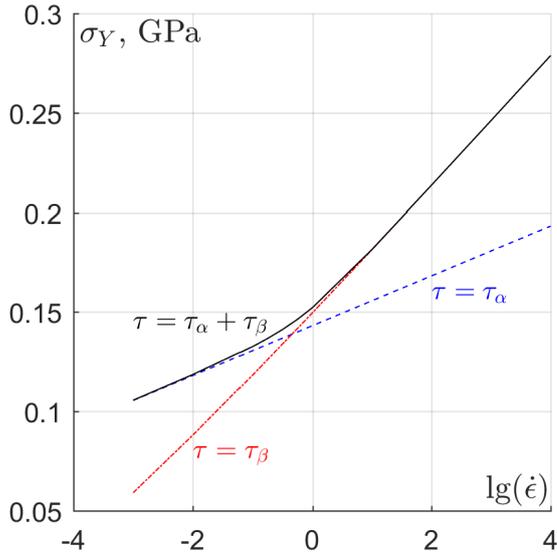


Рисунок 3.4 — Влияние слагаемых ВРКН на расчёт предела упругости.

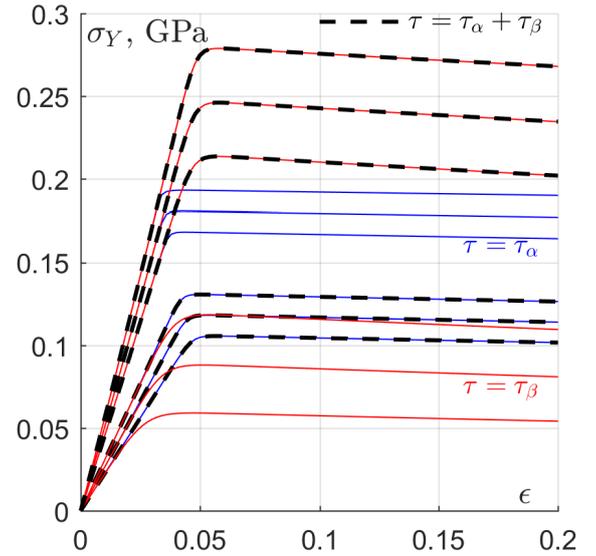


Рисунок 3.5 — Влияние слагаемых ВРКН на расчёт диаграмм.

деформирования, которые получаются в этих расчётах. Скорость деформации имеет следующие значения от нижней диаграммы к верхней:  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$   $\text{c}^{-1}$ .

Грубо оценить влияние времени релаксации на предел упругости можно, используя уравнение Максвелла (3.1):

$$\sigma = \sigma_Y \Rightarrow \dot{\sigma} = 0 \Rightarrow \sigma_Y = E_0 \dot{\epsilon} \tau, \quad (3.19)$$

из которого видно, что при одной и той же скорости деформации предел упругости прямо пропорционален времени релаксации. Для демонстрации на рис. 3.6 показано, как изменяется каждое из слагаемых (3.18) вдоль диаграмм деформирования, показанных на рис. 3.5.

Для более точного определения параметров ВРКН и наиболее полного описания экспериментальных значений предела упругости  $\sigma_Y$  необходимо рассматривать диапазон не только скоростей деформации, но и температур. Для пояснения на рис. 3.7 сплошными линиями схематично показаны графики предела упругости  $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$  при трех разных начальных температурах в случае, когда ВРКН (3.6) есть сумма из четырёх слагаемых  $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4$ . Разными цветами вдоль каждого графика показаны области  $\dot{\epsilon}$ , в которых доминирует соответствующее слагаемое (3.6). Пунктирными линиями отмечены границы  $(\dot{\epsilon}, T)$ -областей, обозначенных

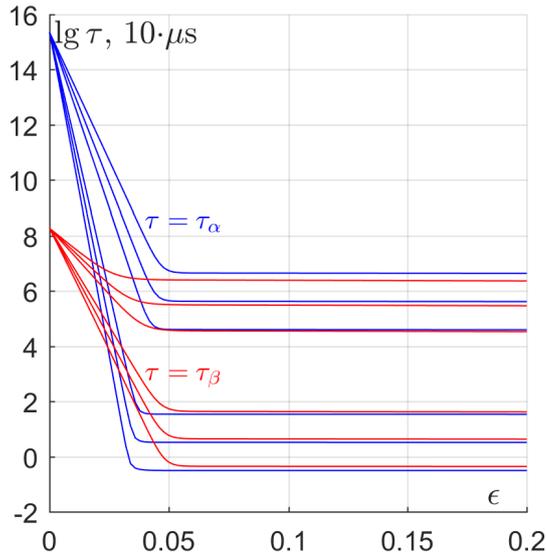


Рисунок 3.6 — Величина слагаемых ВРКН вдоль диаграмм.

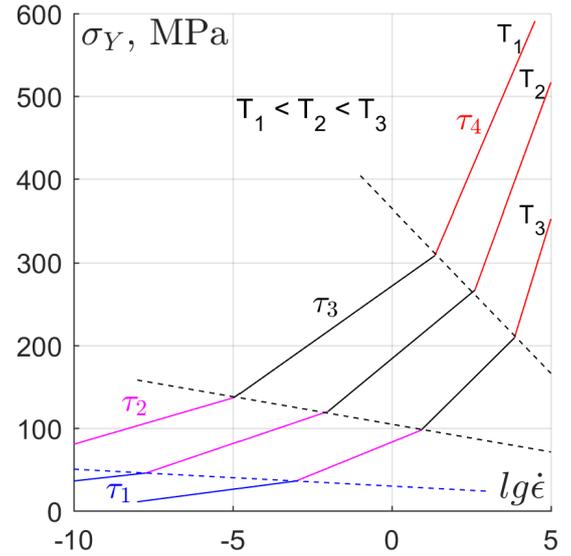


Рисунок 3.7 — Схематические зависимости  $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}))$ .

символами  $\tau_i$  в соответствии с тем слагаемым ВРКН, которое доминирует во всей этой области. То есть в области  $\tau_1$  выполняется  $\tau_1 \gg \tau_2 + \tau_3 + \tau_4$ , поэтому только первое слагаемое влияет на расчет предела упругости в этой области. В области  $\tau_2$  выполняется  $\tau_2 \gg \tau_1 + \tau_3 + \tau_4$  и т. д. На границах, когда слагаемые из соседних областей становятся сравнимыми по величине, вид графика отклоняется от линейного и проходит немного выше, чем показано на схеме.

Построение слагаемых ВРКН (3.6) можно выполнять поочередно. Сначала на экспериментальных графиках, хотя бы грубо, нужно выделить области линейного роста  $\sigma_Y$  с разным наклоном. Далее описанным методом определить параметры только для одного слагаемого  $\tau = \tau_1$ , доминирующего в области самых медленных скоростей деформации, по экспериментальным точкам из этой области. После этого добавить второе слагаемое  $\tau = \tau_1 + \tau_2$ , которое будет доминировать в следующем диапазоне более быстрых скоростей деформации. Найти параметры для  $\tau_2$  по экспериментальным точкам из соответствующей области с учетом вклада от уже построенного  $\tau_1$ . И так далее с остальными слагаемыми, в зависимости от вида экспериментальных графиков  $\sigma_Y(\lg(\dot{\epsilon}), T)$ .

Если при решении какой-либо задачи по построенной модели известно, что среда никогда не попадёт в состояние из области, где доминирующим является  $\tau_i$  слагаемое ВРКН, то это слагаемое при расчете совсем можно исключить из (3.6), при этом результат расчета практически не изменится.

В области пластического течения диаграмм деформирования полимеров возможны случаи упрочнения, разупрочнения и их комбинации. С помощью набора параметров  $\tau_0$ ,  $U_0$ ,  $\nu_0$  в этой области можно описать диаграмму с постоянным напряжением (при незначительном росте температуры и квазистатических скоростях деформирования) либо диаграмму с разупрочнением (при более существенном росте температуры). Ситуации с упрочнением или комбинацией упрочнения/разупрочнения описать не удастся.

При описании пластического участка диаграммы деформирования возникла неоднозначность, то есть возможны несколько подходов, в результате которых получаются практически одинаковые расчётные диаграммы. Первый подход применялся в более ранних работах, например [5]. В соответствии с ним в энергию активации необходимо добавить два слагаемых, пропорциональных пластической деформации  $\epsilon_p$  в первой и второй степени. Не ограничиваясь только первой и второй степенью, в данной работе применяли более общий вариант:

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \nu_0 \hat{\sigma} + \alpha_1 \epsilon_p^{n_1} + \alpha_2 \epsilon_p^{n_2}}{RT}\right), \quad (3.20)$$

где знак коэффициентов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  определяет влияние слагаемого: если знак положительный, то это коэффициент упрочнения, если отрицательный – разупрочнения. Даже уже с одним из этих слагаемых, например, когда  $\alpha_2 = 0$ , можно описать целый ряд типов диаграмм деформирования, показанных на рис. 3.8. Также на этом рисунке пунктиром показан случай, когда  $\alpha_1 > 0$ ,  $\alpha_2 < 0$  и  $n_1 < n_2$ , то есть когда сначала материал упрочняется, а после достаточно большой деформации ( $\epsilon \approx 0.5$ ) начинает разупрочняться. При  $\alpha_1 > 0$ ,  $\alpha_2 > 0$  и  $n_1 < n_2$  могут быть описаны случаи, когда после определённой деформации материал начинает упрочняться еще быстрее, чем до этой деформации.

Второй подход к описанию пластической области диаграммы деформирования основан на том же принципе суммы слагаемых ВРКН, который

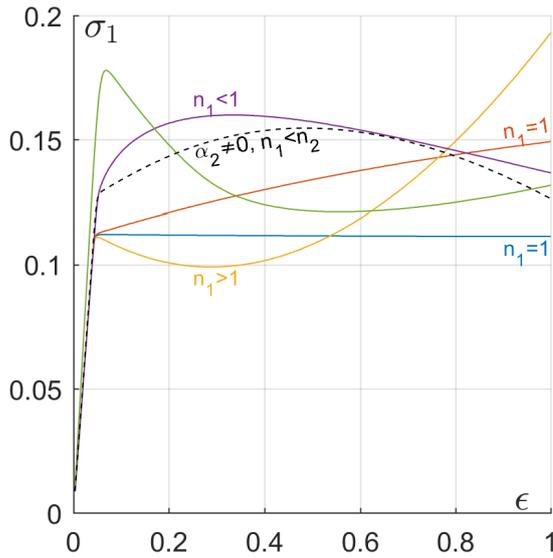


Рисунок 3.8 — Виды возможных диаграмм с использованием ВРКН (3.20).

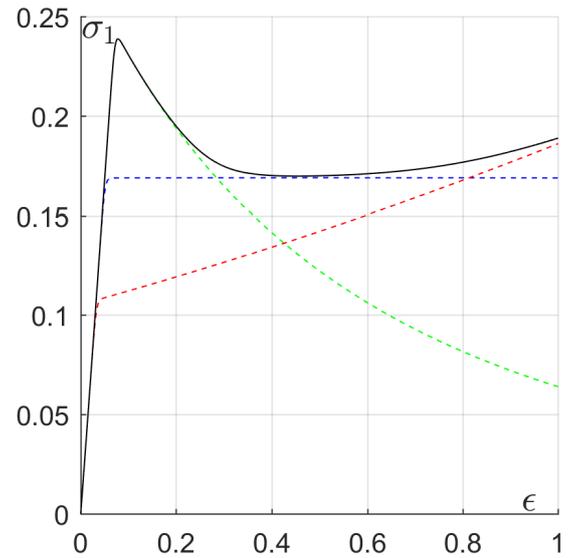


Рисунок 3.9 — Суперпозиция слагаемых ВРКН в области пластичности диаграммы.

описан выше для области упругости. То есть, до определённой деформации из суммы как минимум двух слагаемых ВРКН доминирует сначала одно слагаемое, а после этой деформации второе и так далее в соответствии с экспериментальной диаграммой. Сказанное демонстрируется на рис. 3.9, где цветными пунктирными линиями показаны диаграммы, соответствующие каждому слагаемому ВРКН в отдельности, а сплошной черной кривой показана диаграмма, соответствующая сумме этих слагаемых. Каждое из слагаемых имеет вид (3.20).

Для полимеров типичны ситуации, когда при одной и той же начальной температуре скорость упрочнения/разупрочнения в пластической области зависит от скорости деформации. Как пример этого показаны схематичные диаграммы на рис. 3.10. В некоторых полимерах, например ПММА, наблюдается обратная зависимость от скорости деформации, то есть ситуации, когда на диаграммах с малой скоростью деформации величина упрочнения выше, чем на диаграммах, соответствующих большей скоростью деформации, см. рис. 3.11. Для того чтобы описать такое поведение материала, коэффициенты упрочнения/разупрочнения необходимо делать функцией скорости деформации, а в более полном варианте – также и функцией начальной температуры. То же самое надо сказать и о

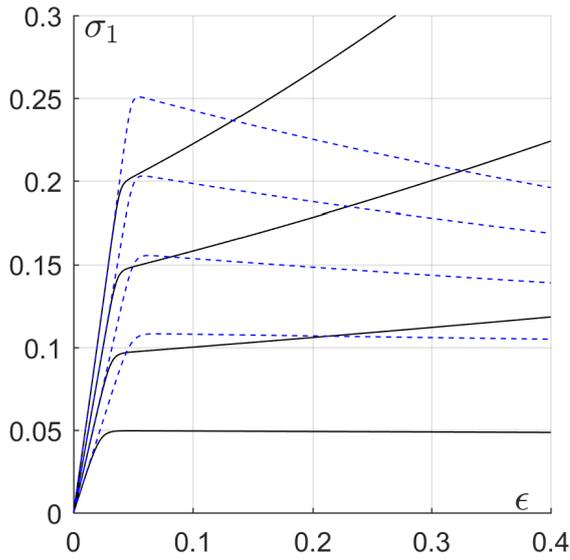


Рисунок 3.10 — Диаграммы с упрочнением/разупрочнением прямо пропорциональным скорости деформации.

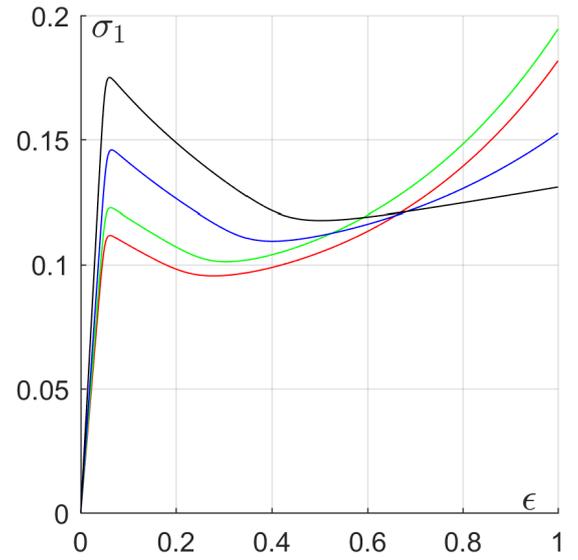


Рисунок 3.11 — Диаграммы с упрочнением обратно пропорциональным скорости деформации.

показателях  $n_i$ , влияющих на скорость упрочнения, а также на величину деформации, с которой оно начинается. Поэтому в более полном варианте выражение (3.20) необходимо записывать в следующем виде:

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \tau_0 \exp \left( \frac{U_0 - \nu_0 \hat{\sigma} + \alpha_1(\dot{\epsilon}, T_0) \epsilon_p^{n_1(\dot{\epsilon}, T_0)} + \alpha_2(\dot{\epsilon}, T_0) \epsilon_p^{n_2(\dot{\epsilon}, T_0)}}{RT} \right). \quad (3.21)$$

Отметим, что подобное описание стало необходимым при решении задачи о деформировании тонкого стержня и построении диаграмм деформирования в широкой области деформаций, скоростей деформаций и температур. Главной же целью рассматриваемой работы всё-таки были задачи ударно-волнового деформирования. Как показали расчёты, в таких задачах продольная деформация не превышает величину  $\epsilon = 0.2$ . Поэтому при их решении нет необходимости в таком детальном описании пластической области диаграмм деформирования. Но как демонстрация возможностей модели они были построены для некоторых наборов экспериментальных данных.

Использование формулы (3.21) в ударно-волновых задачах стало затруднительным, поскольку вопрос определения пластической деформации  $\epsilon_p$  в ячейках эйлеровой сетки остался нерешённым. При решении задачи о

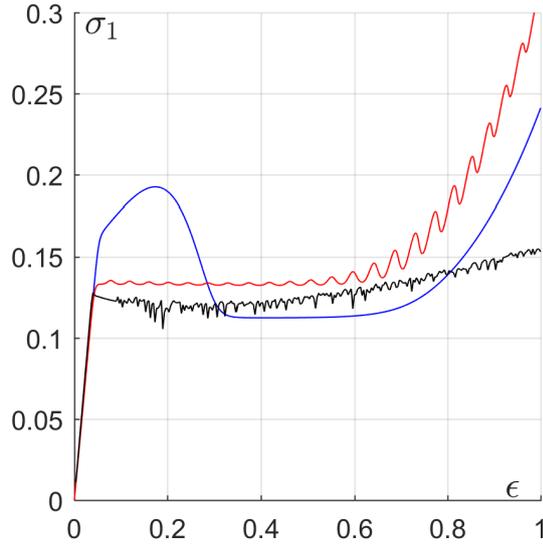


Рисунок 3.12 — Возможные варианты диаграмм деформирования.

деформировании тонкого стержня начало пластической деформации можно определять по началу роста энтропии, поскольку упругая деформация обратима и адиабатична. В поиске альтернативной меры  $\epsilon_p$  для УВ-задач возник еще один вариант формулы (3.21):

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \nu_0 \hat{\sigma} + \alpha_1 |\Delta T|^{n_1} + \alpha_2 |\Delta T|^{n_2}}{RT}\right), \quad (3.22)$$

где вместо пластической деформации  $\epsilon_p$  используется прирост температуры  $\Delta T = T - T_0$ . Такой подход может быть использован, поскольку при быстрых скоростях деформации можно пренебречь теплоотдачей, считая, что всё тепло остаётся в среде. В расчётах на пластическом участке диаграммы деформирования температура имеет монотонный близкий к линейному рост, то есть она однозначно связана с деформацией, поэтому её можно использовать вместо пластической деформации. Более того, величина скорости роста температуры  $-(\bar{T} - T)/\Delta t$  (где черта означает значение с нового шага по времени, а  $\Delta t$  – шаг по времени) может быть использована вместо скорости деформации, например, при аппроксимации коэффициента упрочнения. В данной работе такой подход рассматривался как пробный. С помощью него также удалось описать некоторые диаграммы деформирования, но УВ-задачи решались с использованием (3.21) и пренебрежением областью больших пластических деформаций.

Таким образом, вид пластического участка расчётной диаграммы деформирования полностью определяется тем, какие функции входят в

дополнительные слагаемые энергии активации ВРКН. Её можно сделать периодичной:

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \nu_0 \hat{\sigma} + \alpha_1 \varepsilon_p^n + \alpha_2 \sin(\omega_2 \varepsilon_p)}{RT}\right) \quad (3.23)$$

и получить диаграмму, показанную красной линией на рис. 3.12. В неё можно добавить «флуктуации», выдаваемые генератором случайных чисел  $rand()$ :

$$\tau(\hat{\sigma}, T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \nu_0 \hat{\sigma} + \alpha_1 \varepsilon_p^n + \alpha_2 \cdot rand()}{RT}\right), \quad (3.24)$$

и получить диаграмму, показанную черной линией на рис. 3.12, подобную тем, которые приводят в экспериментах с прерывистой текучестью. С помощью суперпозиции из любой комбинации слагаемых, приведённых в этом разделе, можно получить необходимый вид пластического участка диаграммы деформирования, например, показанной синией линией на рис. 3.12.

### 3.6 Параметры ВРКН и диаграммы деформирования ПММА.

На рис. 3.13 сплошными линиями показан расчёт предела упругости ПММА с помощью упрощённого метода в широком диапазоне скоростей деформации и температур. Цифрами около каждого графика обозначена начальная температура (в градусах Кельвина) вдоль этого графика. Символы соответствуют экспериментальным данным: 1 – [35], 2 – [127], 3 – [42], 4 – [11]; пунктир – расчёт по модели из [40].

В ходе расчетов были выявлены четыре области с одинаковым наклоном линий  $\sigma_Y(\lg(\dot{\varepsilon}))$ , что трудно увидеть в масштабе рисунка. Это соответствует четырём слагаемым ВРКН, параметры которых были найдены и приводятся в табл. 5. Первое слагаемое необходимо в области  $T_0 \geq 353\text{K}$  и  $\dot{\varepsilon} \leq 10^{-3} \text{c}^{-1}$ , поэтому при более низких температурах или более высоких скоростях деформации им можно пренебречь.

Следует отметить, что при оценке величины энергии активации по формуле, подобной (3.4), обычно используют величину напряжения  $\sigma_1$ , в

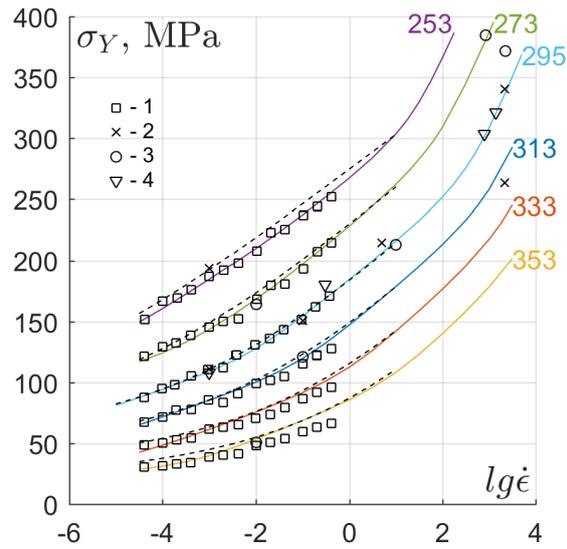


Рисунок 3.13 — Предел упругости ПММА.

Таблица 5 — Параметры слагаемых ВРКН ПММА.

№ слагаемого	Параметр		
	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль
1	5.99294e-30	288.38335	2319.31898
2	1.06929e-21	202.72191	750.31744
3	2.93671e-16	142.52082	308.49983
4	1.01905e-9	73.0616	93.58731

то время как в (3.5) используется интенсивность касательных напряжений  $\hat{\sigma}$ , которая при одноосном напряженном состоянии равна  $\sigma_1/\sqrt{3}$ . В связи с этим значения энергии активации (а также  $\nu_0$ ) из табл. 5 необходимо умножить на  $\sqrt{3}$  при сравнении с оценками, сделанными с использованием  $\sigma_1$ . В этом смысле значения энергии активации слагаемых №2–4 табл. 5 лежат в диапазоне между значениями  $Q_\alpha = 400 \div 412$  и  $Q_\beta = 80 \div 109$  кДж/моль, обычно приводимыми для  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации в ПММА [35; 40; 42; 125].

Величина активационного объёма  $\nu_0$  равна (с умножением на  $\sqrt{3}$ ): 6651, 2152, 885 и 268 Å<sup>3</sup> в соответствии с порядком слагаемых в табл. 5. Если извлечь из этой величины кубический корень, то можно получить грубую оценку линейного размера кинетической единицы: 19, 13, 10, 6 Å соответственно. Эти числа согласуются с длиной сегмента 15 Å, приводимой в [126].

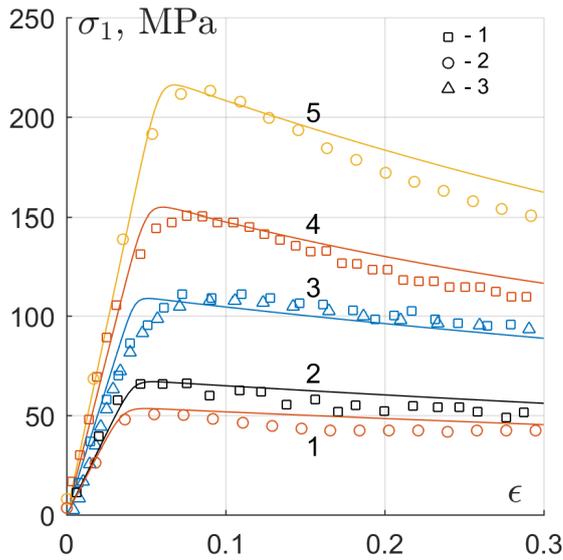


Рисунок 3.14 — Диаграммы деформирования ПММА.

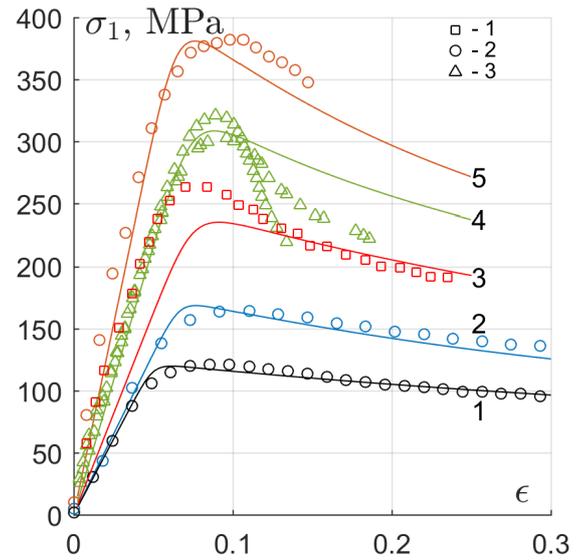


Рисунок 3.15 — Диаграммы деформирования ПММА.

При расчёте диаграмм деформирования с использованием только базовых параметров ВРКН, приведённых в табл. 5, получатся диаграммы, показанные на рис. 3.14–3.15 сплошными линиями. На рис. 3.14 номерам графиков соответствуют условия: 1 –  $T_0 = 353\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{c}^{-1}$ ; 2 –  $T_0 = 328\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{c}^{-1}$ ; 3–5:  $T_0 = 295\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3}, 10^{-1}, 10 \text{c}^{-1}$ . Символы соответствуют экспериментальным данным: 1 – [127], 2 – [42], 3 – [11]. На рис. 3.15 номерам графиков соответствуют условия: 1 –  $T_0 = 313\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-1} \text{c}^{-1}$ ; 2 –  $T_0 = 273\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{c}^{-1}$ ; 3 –  $T_0 = 333\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 2200 \text{c}^{-1}$ ; 4 –  $T_0 = 295\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^3 \text{c}^{-1}$ ; 5 –  $T_0 = 273\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 853 \text{c}^{-1}$ . Символами обозначены данные из тех же работ, что и на рис. 3.14.

Диаграммы деформирования из [128] оказались одними из самых сложных для описания (см. рис. 3.16–3.19), поскольку они были получены при квазистатических скоростях деформации и благодаря этому измерены до деформации  $\epsilon = 1$ . К тому же, они были измерены в очень широком диапазоне температур. Пределы упругости этих диаграмм отличаются от аналогичных, показанных на рис. 3.13. Поэтому для них базовые параметры ВРКН были найдены отдельно и приведены в табл. 6. Для описания этих диаграмм было применено два метода, описанных в разделе 3.5.

В первом методе использовалось ВРКН, состоявшее из двух слагаемых с базовыми параметрами, приведёнными в табл. 6. Слагаемое №1

Таблица 6 — Параметры слагаемых ВРКН ПММА для данных [128].

№ слагаемого	Параметр		
	$\tau_0, 10 \cdot \text{мкс}$	$U_0, \text{кДж/моль}$	$\nu_0, \text{см}^3/\text{моль}$
1	1.3154e-34	299.26179	956.47472
2	2.71007e-11	109.5341	208.78252

Таблица 7 — Значения  $\alpha_1(\dot{\epsilon})$ ,  $n_1(\dot{\epsilon})$  слагаемого №1 первого метода.

	$T_0 = 298$		$T_0 = 323$	
	$\alpha_1$	$n_1$	$\alpha_1$	$n_1$
$\lg(\dot{\epsilon})$				
-1	58	1.5	52	1.9
-2	78	2.35	75	2.35
-3	117	2.1	80	2.35
-3.5229	111	2.35	72	2.35

задаётся в виде (3.21), где  $\alpha_2 = 0$ . Зависимости  $\alpha_1(\dot{\epsilon}, T_0)$  и  $n_1(\dot{\epsilon}, T_0)$  приводятся в табл. 7 для каждой диаграммы. Диаграммы, полученные этим методом, показаны пунктирной линией на рис. 3.16, 3.17. Преимуществом данного метода является то, что ВРКН содержит всего два слагаемых, но он оказался чуть менее точным, чем второй.

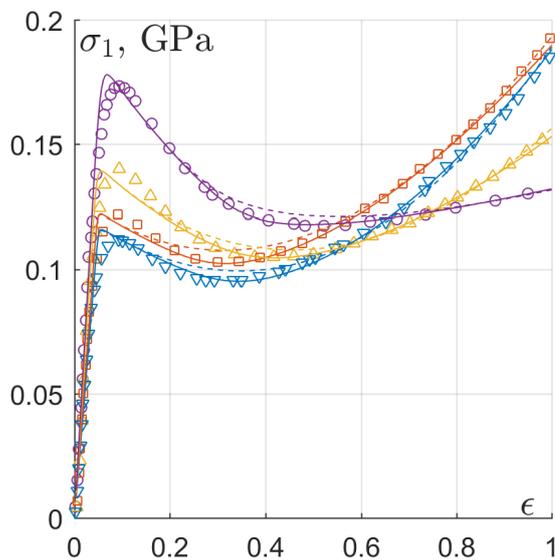
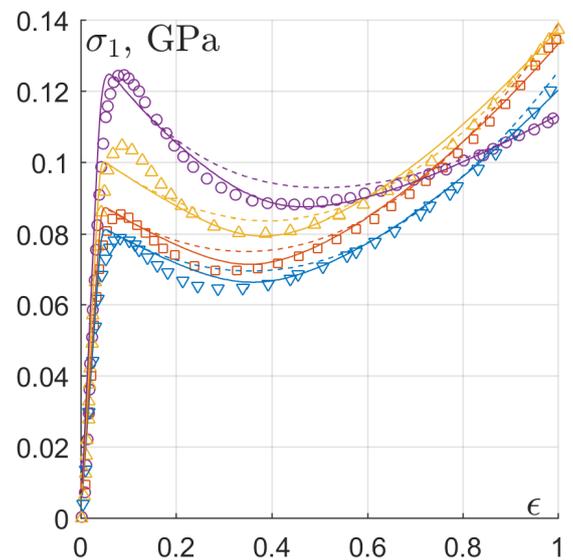
Во втором методе ВРКН состоит из трёх слагаемых, два из которых имеют простой вид (3.5) и параметры из табл. 6. Третье слагаемое имеет вид (3.21), где  $\alpha_2 = 0$  и доминирует только в области пластического упрочнения. Базовые параметры этого слагаемого находятся отдельно с помощью упрощённого метода по минимумам напряжения на пластических участках диаграмм и приведены в табл. 8. Диаграммы, полученные этим методом, показаны сплошными линиями на рис. 3.16–3.19. На всех этих рисунках диаграммам соответствует скорость деформации:  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Диаграммы, полученные только с двумя первыми слагаемыми, показаны штрих-пунктирными линиями на рис. 3.18, 3.19. Значения  $\alpha_1(\dot{\epsilon}, T_0)$  и  $n_1(\dot{\epsilon}, T_0)$  для каждой диаграммы приводятся в табл. 9. При  $T_0 \geq 343$  слагаемому №1 (в соответствии с табл. 6) в энергию активации было добавлено слагаемое с коэффициентом разупрочнения  $\alpha = -20$ , а при  $T_0 = 363$  также и к слагаемому №2 было добавлено разупрочнение с  $\alpha = -50$ .

Таблица 8 — Базовые параметры слагаемого №3 второго метода.

$\tau_0, 10 \cdot \text{мкс}$	$U_0, \text{кДж/моль}$	$\nu_0, \text{см}^3/\text{моль}$
5.106431446e-45	365.2835001	1143.043019

Таблица 9 — Значения  $\alpha_1(\dot{\epsilon}), n_1(\dot{\epsilon})$  слагаемого №3 второго метода.

$\lg(\dot{\epsilon})$	$T_0 = 298$		$T_0 = 323$		$T_0 = 343$		$T_0 = 363$	
	$\alpha_1$	$n_1$	$\alpha_1$	$n_1$	$\alpha_1$	$n_1$	$\alpha_1$	$n_1$
-1	83	1.3	75	1.6	60	1.5	35	1.6
-2	102	1.9	100	1.9	65	1.8	35	1.6
-3	140	1.9	100	1.9	65	1.6	30	1.6
-3.5229	140	2.1	90	1.9	65	1.6	30	1.6

Рисунок 3.16 — Диаграммы деформирования ПММА при  $T_0 = 298 \text{ К}$ .Рисунок 3.17 — Диаграммы деформирования ПММА при  $T_0 = 323 \text{ К}$ .

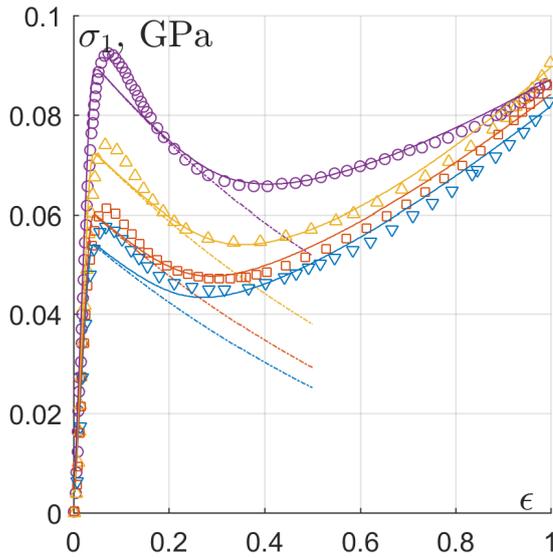


Рисунок 3.18 — Диаграммы деформирования ПММА при  $T_0 = 343$  К.

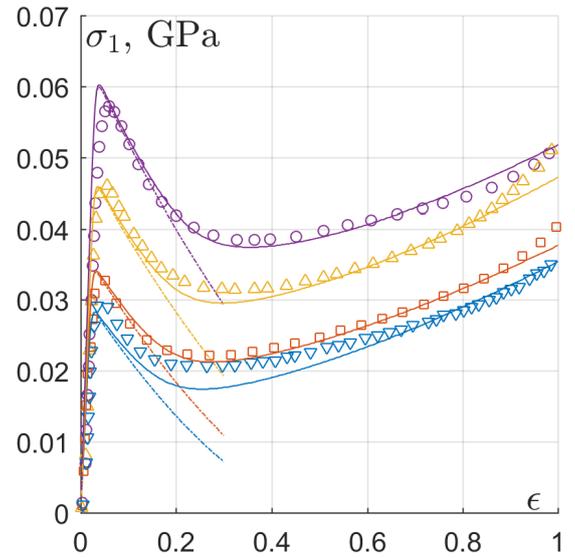


Рисунок 3.19 — Диаграммы деформирования ПММА при  $T_0 = 363$  К.

На рис. 3.20 сплошными линиями показан расчёт диаграмм сжатия ПММА в сравнении с экспериментальными данными [11]. Диаграммам соответствуют скорости деформации: 1 –  $10^{-3}$ , 2 – 0.3 и 3 –  $800 \text{ с}^{-1}$  и комнатная температура. При построении этих диаграмм для ВРКН использовали слагаемые №2, 3, 4 из табл. 5. Слагаемое №2 задавали в виде (3.21) с дополнительными параметрами  $\alpha_1 = -6.0554\dot{\epsilon} + 48.8338$ ,  $n_1 = 2.1$ ,  $\alpha_2 = 0$ . По всей видимости, в экспериментах при скоростях деформации 800 и  $1400 \text{ с}^{-1}$  произошло разрушение образцов, поэтому на соответствующих диаграммах более резкое разупрочнение. Если в слагаемых ВРКН №3 и №4 добавить дополнительные параметры разупрочнения  $\alpha = -300$ ,  $n = 2$ , то получится диаграмма, показанная пунктирной линией.

На рис. 3.21 приводится сравнение расчетных диаграмм сжатия с экспериментальными [129]. Диаграммам соответствуют скорости деформации (от 1 к 7)  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-1}$ , 3, 45,  $760 \text{ с}^{-1}$  и комнатная температура. Пределы упругости, а также вид диаграмм этих авторов заметно отличаются от большинства имеющихся экспериментальных данных других авторов, поэтому слагаемые ВРКН (3.21) для них были построены отдельно (табл. 10, для всех слагаемых  $n_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = 0$ ). Упругий участок этих диаграмм нелинейный (кроме диаграммы при  $\dot{\epsilon} = 760 \text{ с}^{-1}$ ). В

Таблица 10 — Параметры слагаемых ВРКН ПММА для данных [129].

№ слагаемого	Параметр			
	$\tau_0, 10 \cdot \text{мкс}$	$U_0, \text{кДж/моль}$	$\nu_0, \text{см}^3/\text{моль}$	$\alpha_1$
1	2.60671e-21	206.17085	1392.02639	30
2	6.29721e-14	120.70729	414.25673	30
3	8.16791e-11	73.4449	93.31676	15

Таблица 11 — Параметры аппроксимации (3.25).

$\dot{\epsilon}, \text{с}^{-1}$	$a$	$b$	$\epsilon_*$
$2 \cdot 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-3}$	0.8058	-5.489	0.055
$2 \cdot 10^{-2}$	0.8999	-5.908	0.06
$2 \cdot 10^{-1}$	0.8831	-3.056	0.055
3	0.9106	-3.208	0.075
45	0.9928	-3.518	0.09
760	1.1	0	-

[130] на стр. 22–24 обсуждаются возможные причины нелинейной упругости аморфных полимеров, а также приводятся экспериментальные данные зависимости модуля упругости от деформации для некоторых полимеров (в том числе ПММА). Диаграммы, показанные на рис. 3.21, удалось описать наиболее точно с введением зависимости поперечной скорости звука  $c_{\perp}$  от деформации, что косвенно эквивалентно зависимости модуля упругости от деформации. В этих расчётах задавали экспоненциальную зависимость

$$c_{\perp}(\epsilon) = a \exp(b\epsilon), \quad (3.25)$$

до тех пор, пока деформация не превысит некоторое фиксированное значение  $\epsilon_*$ , после которого  $c_{\perp}$  оставалась константой, равной  $c_{\perp}(\epsilon_*)$ . Из-за такого негладкого перехода на диаграммах есть излом в точке  $\epsilon = \epsilon_*$ . Константы  $a$ ,  $b$ ,  $\epsilon_*$  приводятся в табл. 11 для каждой диаграммы.

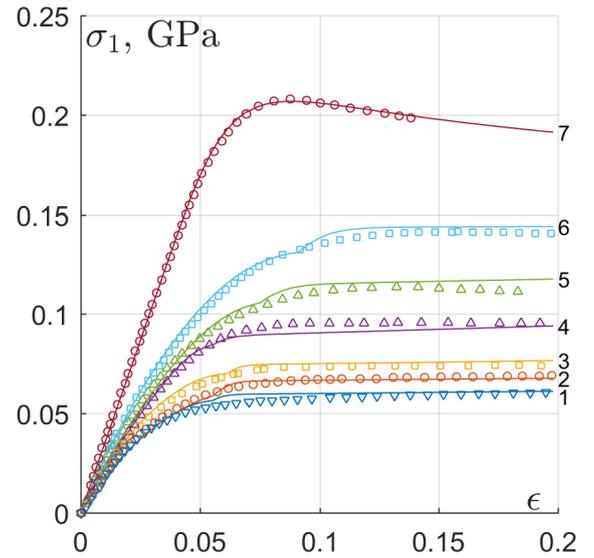
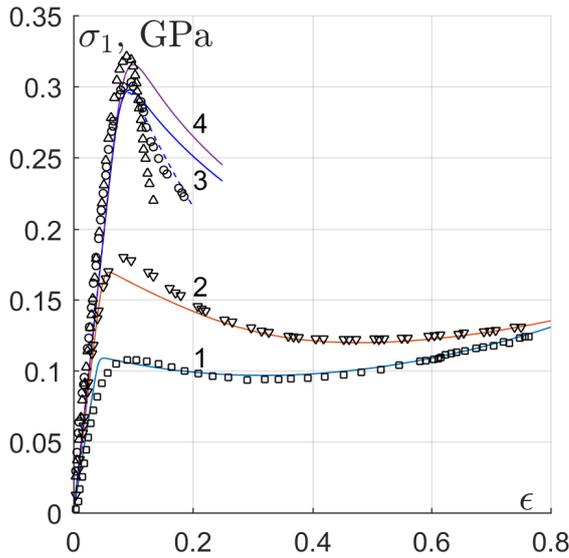


Рисунок 3.20 — Диаграммы сжатия ПММА. Рисунок 3.21 — Диаграммы сжатия ПММА.

### 3.7 Параметры ВРКН и диаграммы деформирования ПТФЭ.

На рис. 3.22 сплошными линиями показан расчёт предела упругости ПТФЭ с помощью упрощённого метода в диапазоне начальных температур 233-373К. Символы соответствуют экспериментальным данным: 1 – Teflon 7A; 2 – Teflon 7C [131]; 3 – [43]. Поскольку на участке пластического течения диаграмм деформирования ПТФЭ с самого начала начинается упрочнение, то точка предела упругости определялась как пересечение линий, аппроксимирующих упругий и пластический участки (до  $\epsilon = 0.2 \div 0.3$ ) экспериментальной диаграммы (см. рис. 3.23).

Описать экспериментальные значения  $\sigma_y$  во всём диапазоне температур и скоростей деформации одним набором параметров  $\tau_{0i}$ ,  $U_{0i}$ ,  $\nu_{0i}$  не удаётся. Это связано, по всей видимости, с тем, что вблизи комнатной температуры в ПТФЭ происходит фазовый переход, который проявляется на графике теплоёмкости [108] или приводится на фазовой диаграмме в [105; 132]. Поэтому было найдено два набора параметров ВРКН, один из которых соответствует фазе ПТФЭ при  $T_0 < 295$ , а второй фазе ПТФЭ при  $T_0 \geq 295$ . Значения параметров приводятся в табл. 12. Поскольку ПТФЭ

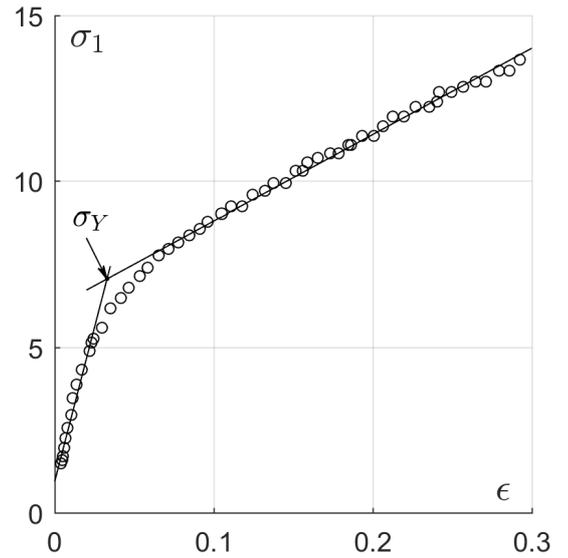
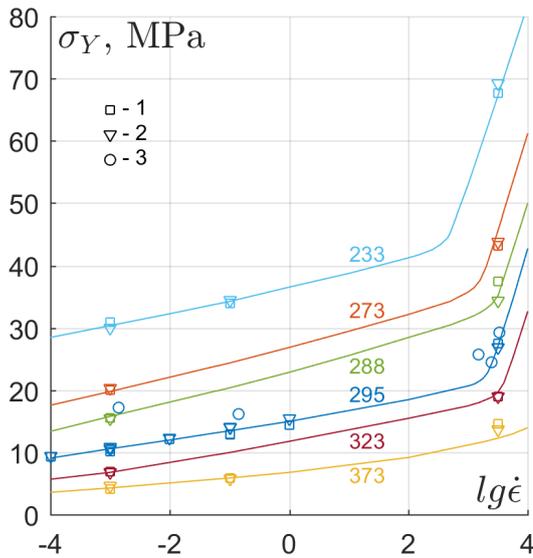


Рисунок 3.22 — Предел упругости ПТФЭ.

Рисунок 3.23 — Определение  $\sigma_Y$  на диаграммах сжатия ПТФЭ.

Таблица 12 — Параметры слагаемых ВРКН ПТФЭ.

№ слагаемого	Параметр, $T_0 < 295$ К			
	$\tau_0$ , $10 \cdot \mu\text{с}$	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	$\alpha_1$
1	4.30918e-26	210.45577	3882.42441	120
2	4.30793e-6	31.9303	237.89181	15
Параметр, $T_0 \geq 295$ К				
1	1.21375e-25	219.61870	6583.10337	150
2	3.40163e-11	165.11407	17273.58351	280
3	4.30793e-6	31.93030	237.89181	14

– упрочняющийся материал, то для него добавлен коэффициент упрочнения  $\alpha_1$ , определяемый при помощи расчета (3.13) с использованием ВРКН вида (3.21) ( $n_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = 0$ ).

Величины энергии активации, умноженные на  $\sqrt{3}$ , равны: 364.5201, 55.3049 кДж/моль для  $T_0 < 295$  и 380.3907, 285.9860, 55.3049 кДж/моль для  $T_0 \geq 295$ . Слагаемое с наименьшим значением энергии активации связывается с  $\beta$ -релаксацией. В [130] в разделе 4.5 величину энергии активации ПТФЭ приводят в диапазоне 44.6–82.5 кДж/моль, в зависимости от напряжения сдвига или температуры. В [126] величина энергии активации  $\beta$ -релаксации ПТФЭ равна 42 кДж/моль. Величины активационного

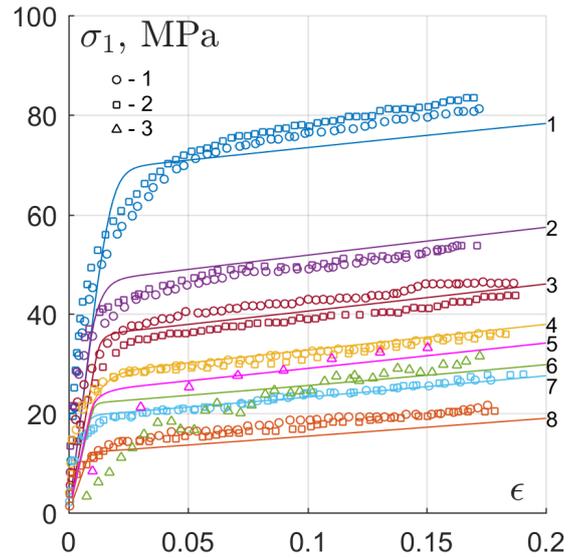
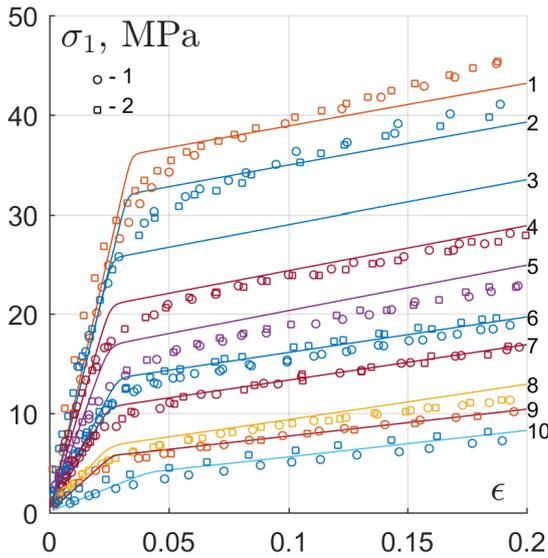


Рисунок 3.24 — Диаграммы сжатия ПТФЭ. Рисунок 3.25 — Диаграммы сжатия ПТФЭ.

объёма (с учётом умножения на  $\sqrt{3}$ ) получились: 684, 11167, 18934, 49682  $\text{\AA}^3$ . Значение, соответствующее  $\beta$ -релаксации, согласуется с величинами 700-5500  $\text{\AA}^3$ , приводимыми в [130]. Линейный размер кинетической единицы, рассчитанный по полученным значениям  $\nu_0$ , равен: 9, 22, 27, 37  $\text{\AA}$ . Максимальное из этих значений не превысило длину сегмента 46  $\text{\AA}$ , приводимую в [126] для ПТФЭ. Величину энергии активации и активационный объём  $\alpha$ -релаксации для ПТФЭ в литературе найти не удалось.

На рис. 3.24, 3.25 сплошными линиями показаны результаты расчета по (3.13) диаграмм сжатия ПТФЭ с использованием параметров ВРКН из табл. 12. На рис. 3.24 номерам диаграмм соответствуют условия: 1, 2 –  $T_0 = 233\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ; 3, 4 –  $T_0 = 273\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ; 5 –  $T_0 = 288\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ; 6, 7 –  $T_0 = 299\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ; 8 –  $T_0 = 323\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ; 9, 10 –  $T_0 = 373\text{K}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . На рис. 3.25 номерам диаграмм соответствуют условия: 1, 2, 3, 4, 7, 8 –  $\dot{\epsilon}=3200 \text{ c}^{-1}$ ,  $T_0=233, 273, 288, 297, 323, 373 \text{ K}$ ; 5, 6 –  $T_0=295 \text{ K}$ ,  $\dot{\epsilon}=2460, 2180 \text{ c}^{-1}$ . Символам соответствуют экспериментальные данные: 1 – Teflon 7A, 2 – Teflon 7C [131], 3 – [43].

Для более точного описания экспериментальных диаграмм [131] во всём диапазоне деформаций необходимо в слагаемые ВРКН (3.21) добавить параметры разупрочнения, поскольку не на всех диаграммах наблюдается

Таблица 13 — Параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  слагаемого №1 ВРКН ПТФЭ при  $T_0=299\text{K}$ .

$\lg \dot{\epsilon}, \text{c}^{-1}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
-4	150	-65
-3	150	-40
-2, -1	150	0
0	175	0

линейное упрочнение. При начальной температуре 299 К в слагаемое №1 необходимо добавить параметры, приведённые в табл. 13, а также  $n_1=1$  и  $n_2=2$ . Расчёт соответствующих диаграмм показан на рис. 3.26. Номерам кривых на этом рисунке соответствует скорость деформации: 1 –  $10^{-4}$ ; 2 –  $10^{-3}$ ; 3 –  $10^{-2}$ ; 4 –  $10^{-1}$ ; 5 –  $1 \text{ c}^{-1}$ . На диаграммах заметна зависимость величины упрочнения от скорости деформации.

Для других начальных температур и скоростей деформации параметры упрочнения/разупрочнения приведены в табл. 14, где в первой колонке записан номер слагаемого ВРКН в соответствии с табл. 12. Если для каких-либо начальных условий или слагаемого в этой таблице нет данных, значит достаточно использовать параметры табл. 12. На рис. 3.27 сплошными линиями приведены результаты расчётов диаграмм деформирования при скорости деформации  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . На рис. 3.28 сплошными линиями приведены результаты расчётов диаграмм деформирования при скорости деформации  $10^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Номерам кривых на этих рисунках соответствуют разные начальные температуры: 1 – 233; 2 – 273; 3 – 288; 4 – 299; 5 – 323; 6 – 373 градуса Кельвина. Символами на рис. 3.26–3.28 приведены данные из [131].

### 3.8 Параметры ВРКН и диаграммы деформирования эпоксидной смолы.

На рис. 3.29 сплошными и пунктирными линиями показан расчёт предела упругости эпоксидной смолы с помощью описанного метода. Числами обозначена начальная температура в кельвинах вдоль каждого графика.

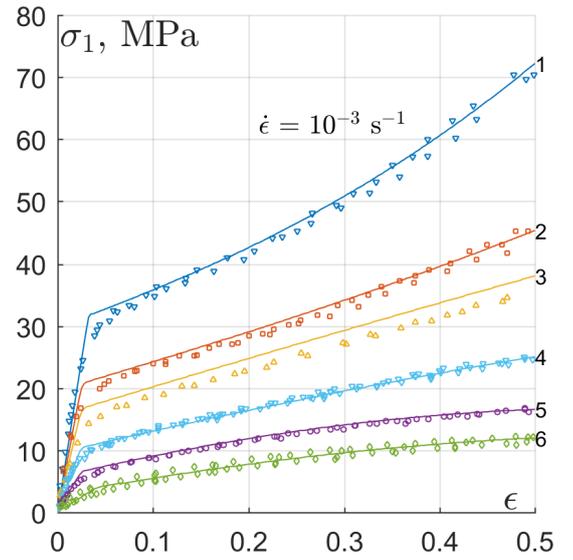
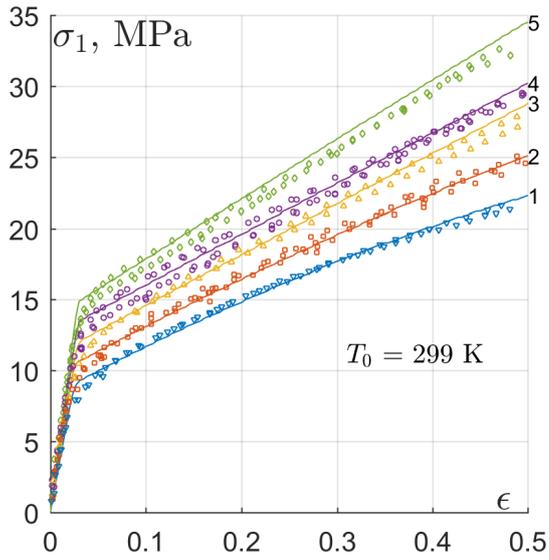


Рисунок 3.26 — Диаграммы сжатия ПТФЭ.      Рисунок 3.27 — Диаграммы сжатия ПТФЭ.

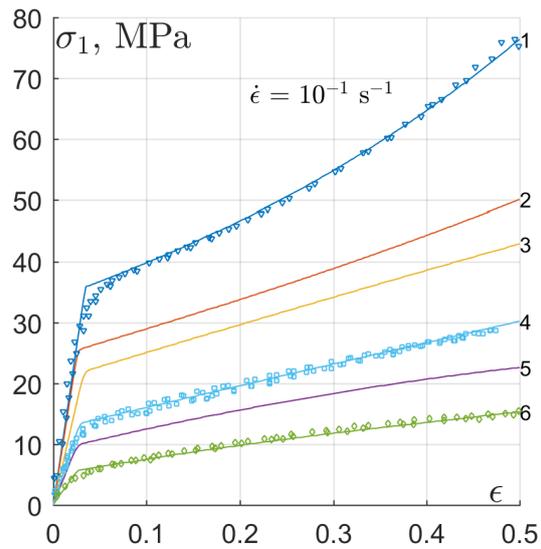


Рисунок 3.28 — Диаграммы сжатия ПТФЭ.

Таблица 14 — Параметры упрочнения ВРКН ПТФЭ при разных начальных условиях.

Начальные условия	№	$\alpha_1$	$n_1$	$\alpha_2$	$n_2$
$T_0=323, 373 \text{ K},$ $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ c}^{-1}$	1	150	1	-125	2
	2	280	1	-220	2
$T_0=373 \text{ K},$ $\dot{\epsilon}=10^{-1} \text{ c}^{-1}$	1	150	1	-75	2
	2	280	1	-200	2
$T_0=233 \text{ K}, \dot{\epsilon}=10^{-3}, 10^{-1} \text{ c}^{-1}$	1	150	1	200	2.5
$T_0=273 \text{ K}, \dot{\epsilon}=10^{-3}, 10^{-1} \text{ c}^{-1}$	1	120	1	50	2.5

Символы соответствуют экспериментальным данным: 1 – [12]; 2 – [133]. На рисунке показано, что при недостатке экспериментальных данных один и тот же набор точек можно описать с удовлетворительной точностью двумя разными наборами параметров ВРКН. Это также свидетельствует о том, что параметры ВРКН, найденные с помощью минимизации (3.16), как уже было сказано, не всегда являются единственно возможными. Параметры ВРКН, соответствующие сплошным линиям, были найдены по экспериментальным точкам [12]. Параметры ВРКН, соответствующие пунктирным линиям, были найдены по экспериментальным точкам [133] с добавлением точек [12] при  $\dot{\epsilon} > 10^3 \text{ c}^{-1}$  и  $T_0 \neq 295 \text{ K}$ .

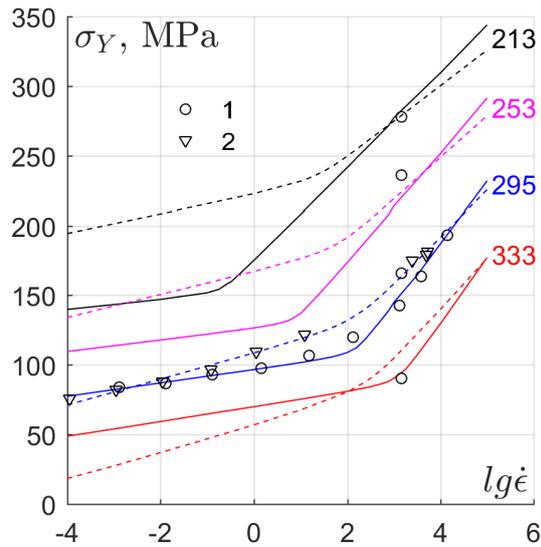


Рисунок 3.29 — Предел упругости эпоксидной смолы.

На диаграммах деформирования эпоксидной смолы после предела упругости начинается разупрочнение, для описания которого оказалось

Таблица 15 — Параметры слагаемых ВРКН эпоксидной смолы. (1-й вариант, сплошные линии на рис. 3.29)

№ слагаемого	Параметр			
	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$
1	2.511702704e-39	349.6563086	1990.509623	-150
2	6.177890688e-10	72.86565977	196.126048	-5

Таблица 16 — Параметры слагаемых ВРКН эпоксидной смолы. (2-й вариант, пунктир на рис. 3.29)

№ слагаемого	Параметр			
	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$
1	2.894621026e-39	300.8659773	993.103401	-90
2	1.201658915e-11	90.82470873	265.9420551	-23

недостаточно только базовых параметров  $\tau_0$ ,  $U_0$ ,  $\nu_0$ . Поэтому, после того как они были найдены с помощью упрощённого метода, к ним также был добавлен коэффициент разупрочнения  $\alpha_1$  ( $\alpha_2 = 0$ ,  $n_1 = 1$  в соотв. с (3.21)), определённый с помощью решения (3.13).

Для описания экспериментальных данных, приведённых на рис. 3.29, достаточно двух слагаемых ВРКН, параметры которых приводятся в таблицах 15, 16. Слагаемое с большей энергией активации связывается с  $\alpha$ -релаксацией, а второе – с  $\beta$ -релаксацией. В [12], определяя параметры модели [11] для эпоксидной смолы, получили значения энергии активации:  $U_\alpha=231.332$  и  $U_\beta=20.0528$  кДж/моль. Отличие от приводимых здесь значений, по видимому, связаны с тем, что в модели [11] используется более усложнённое выражение для скорости деформации, которую можно считать обратно пропорциональной ВРКН.

На рис. 3.30 сплошными линиями показаны результаты расчета диаграмм сжатия эпоксидной смолы с использованием параметров ВРКН из табл. 15 и  $T_0=295$  К. Номерам диаграмм соответствуют скорости деформации: 1 –  $1.3 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $1.3 \cdot 10^{-1}$ ; 3 – 1.4; 4 –  $3.9 \cdot 10^3$ ; 5 –  $1.4 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>. Символами показаны экспериментальные данные из [12].

На рис. 3.31 сплошными линиями показаны результаты аналогичного расчета с использованием параметров ВРКН из табл. 16 и  $T_0=295$  К. Номерам диаграмм соответствуют скорости деформации: 1 –  $1.1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –

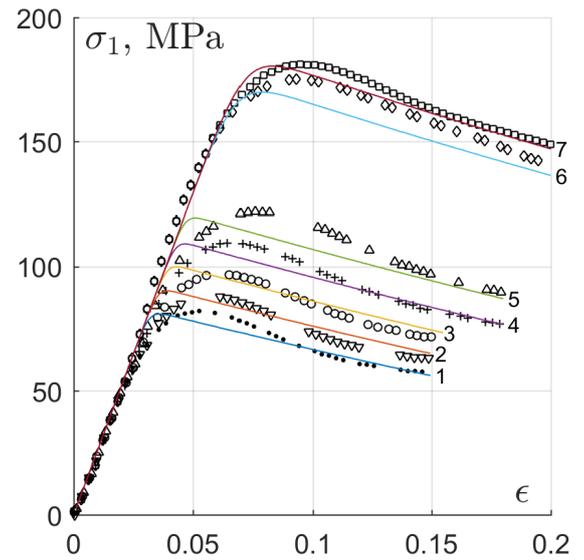
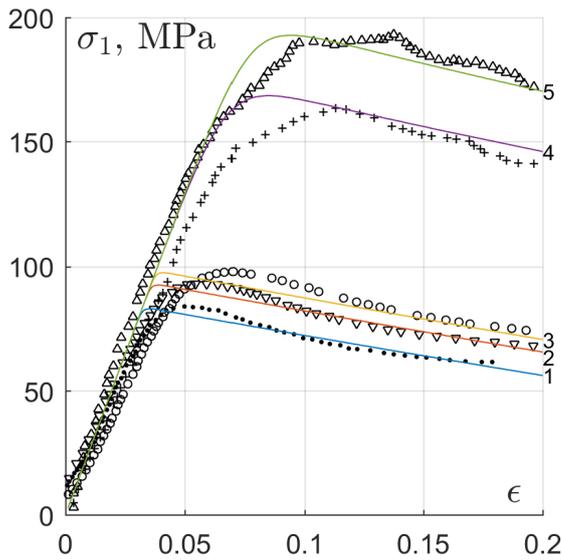


Рисунок 3.30 — Диаграммы сжатия эпоксидной смолы Epon 826/DEA. Рисунок 3.31 — Диаграммы сжатия эпоксидной смолы Epon 828/T-403.

$1.1 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $1.2 \cdot 10^{-1}$ ; 4 — 1.1; 5 — 120; 6 —  $2.5 \cdot 10^3$ ; 7 —  $5.2 \cdot 10^3$   $\text{c}^{-1}$ . Символами показаны экспериментальные данные из [133].

Для описания экспериментальных диаграмм [12] и [133] во всём диапазоне деформаций необходимо добавление дополнительных слагаемых ВРКН, вклад от которых приведёт к упрочнению при деформациях более 20%. Параметры этих слагаемых были найдены также с помощью упрощённого метода и приведены в табл. 17, 18. Результаты соответствующих расчётов при  $T_0=295$  К показаны сплошными линиями на рис. 3.32 и 3.33. Кривым на рис. 3.32 соответствуют скорости деформации: 1 —  $1.3 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $1.3 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $1.3 \cdot 10^{-1}$ ; 4 — 1.4; 5 — 15; 6 — 134; 7 —  $3.9 \cdot 10^3$ ; 8 —  $1.4 \cdot 10^4$   $\text{c}^{-1}$ . Кривым на рис. 3.33 соответствуют скорости деформации: 1 —  $1.1 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $1.1 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $1.1 \cdot 10^{-2}$ ; 4 —  $1.2 \cdot 10^{-1}$ ; 5 — 1.1; 6 — 120  $\text{c}^{-1}$ . Следует отметить, что параметр  $\alpha_1$  слагаемого №4 табл. 17 представлен вектором  $\alpha_1 = (\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{13})$ , поскольку для скоростей деформации  $\dot{\epsilon} \geq 15$   $\text{c}^{-1}$  этот параметр предполагается функцией полиномом от скорости деформации:  $\alpha_1 = \alpha_{11}\dot{\epsilon}^2 + \alpha_{12}\dot{\epsilon} + \alpha_{13}$ . При  $\dot{\epsilon} < 15$   $\text{c}^{-1}$   $\alpha_1 = 0$ .

На рис. 3.34 сплошными линиями приведены результаты расчёта диаграмм деформирования в сравнении с экспериментальными данными [134]. Номерам кривых соответствуют скорости деформации: 1 — 0.0167; 2 — 10; 3

Таблица 17 — Параметры ВРКН для описания данных [12]

№	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$	$n_1$
3	1.35562e-39	347.5896	2679.4283	380	2.5
4	1.2262e-10	85.2113	366.5576	(4.791, -34.23, 96.13), $\dot{\epsilon} \geq 15$	2

Таблица 18 — Параметры ВРКН для описания данных [133]

№	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$	$n_1$
3	9.00901e-39	335.81093	2825.28809	40	1
4	1.40323e-38	277.55361	1071.36521	40	1

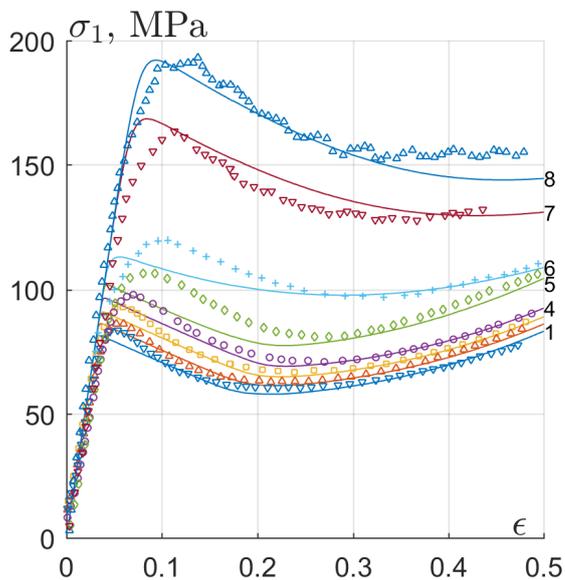


Рисунок 3.32 — Диаграммы сжатия эпоксидной смолы Epon 826/DEA.

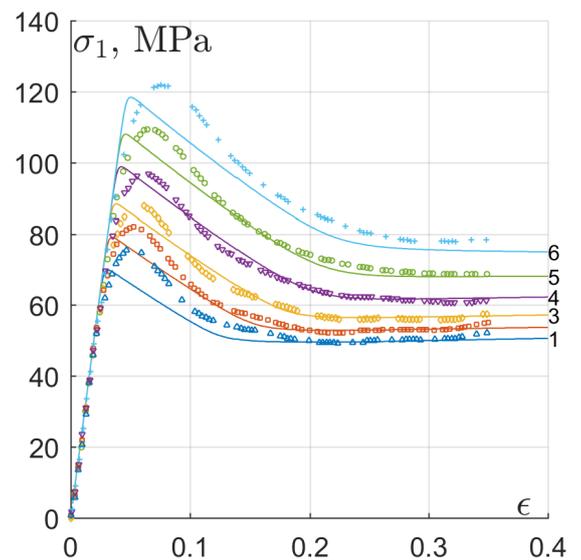


Рисунок 3.33 — Диаграммы сжатия эпоксидной смолы Epon 828/T-403.

Таблица 19 — Параметры ВРКН для описания данных [134]

№	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$
1	1e-9	135	1250	-280
2	0.048	47.5	290	-80
3	1e-9	139	1800	10
4	0.045	36.5	300	10

Таблица 20 — Параметры ВРКН для описания данных [135]

№	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$	$n_1$
1	1e-8	180	1250	$\alpha_{11}=656.6377$ $\alpha_{12}=-2006.696$ $\alpha_{13}=1360.0579$	4.5
2	0.007	42.2	200	$\alpha_{11}=1068.562$ $\alpha_{12}=-3636.033$	3
3	0.001	42.2	200	$\alpha_{11}=5342.8101$ $\alpha_{12}=-18180.17$	5

– 100; 4 – 930 с<sup>-1</sup>. Параметры слагаемых ВРКН, использовавшегося в этих расчётах, приведены в табл. 19.

На рис. 3.35 сплошными линиями приведены результаты расчёта диаграмм деформирования эпоксидной смолы RTM-6 в сравнении с экспериментальными данными [135]. Номерам кривых соответствуют скорости деформации: 1 – 0.01; 2 – 3900; 3 – 4800; 4 – 6000 с<sup>-1</sup>. Параметры слагаемых ВРКН, использовавшегося в этих расчётах, приведены в табл. 20. Параметр  $\alpha_1$  является полиномиальной функцией скорости деформации:  $\alpha_1(\dot{\epsilon}) = \alpha_{11}\dot{\epsilon}^q + \alpha_{12}\dot{\epsilon}^{q-1} + \dots + \alpha_{1q-1}\dot{\epsilon} + \alpha_{1q}$  (параболой для слагаемого №1 и линейной функцией для слагаемых №2 и №3). Этот материал проявляет обратную зависимость упрочнения от скорости деформации.

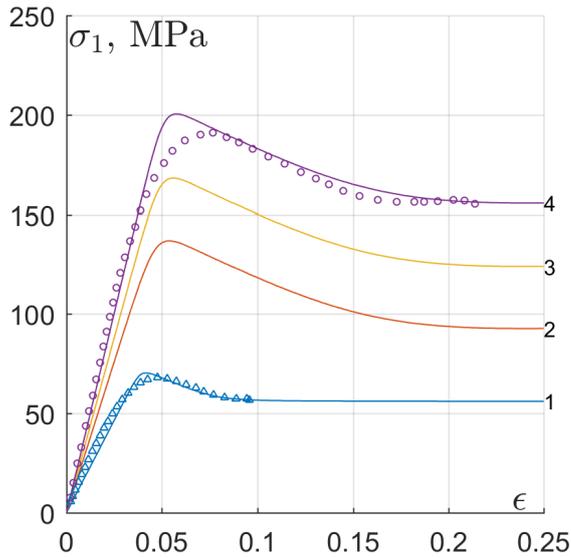


Рисунок 3.34 — Диаграммы сжатия  
эпоксидной смолы.

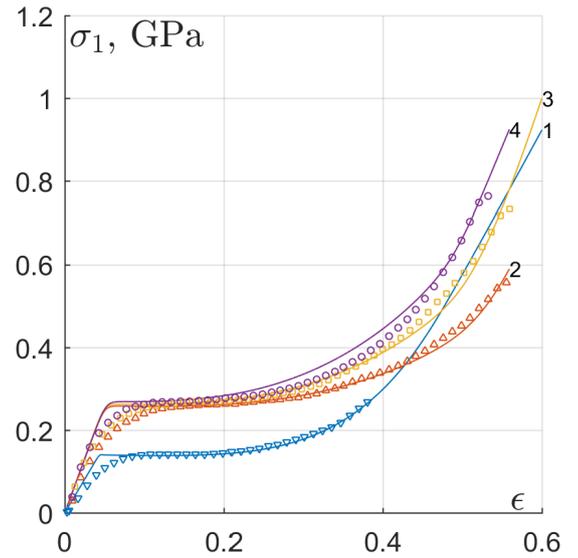


Рисунок 3.35 — Диаграммы сжатия  
эпоксидной смолы RTM-6.

### 3.9 Параметры ВРКН и диаграммы деформирования резины.

На рис. 3.36 сплошными линиями приведены результаты расчетов диаграмм деформирования натурального каучука в квазистатическом диапазоне скоростей деформации  $\dot{\epsilon}$ : 1 –  $10^{-3}$ ; 2 – 0.025; 3 – 0.075; 4 – 0.225; 5 –  $0.96 \text{ c}^{-1}$ . Символами показаны экспериментальные данные [136]. Поперечная скорость звука в УрС для этих расчётов задавалась константой, равной  $c_{\perp}=0.1 \text{ км/с}$ , иначе при более низких значениях не удаётся достичь необходимой величины упрочнения при деформации  $\epsilon > 0.4$ . Тем не менее видно, что на начальном (упругом) участке экспериментальных диаграмм значение модуля упругости ниже, чем в расчёте. В расчётах было установлено, что при  $c_{\perp}=0.06 \text{ км/с}$  наклон упругого участка расчётной диаграммы совпадает с экспериментальным. Отсюда следует вывод, что модуль упругости в материале увеличивается вместе с величиной деформации. Экспериментальные данные удаётся описать одним слагаемым ВРКН (3.21), параметры которого приведены в табл. 21. Параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  приведены в векторной форме  $\alpha_i : (\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \alpha_{i3})$ , т. к. эти параметры предполагаются функциями скорости деформации  $\alpha_i(\dot{\epsilon}) = \alpha_{i1}\dot{\epsilon}^2 + \alpha_{i2}\dot{\epsilon} + \alpha_{i3}$ .

Таблица 21 — Параметры ВРКН для натурального каучука.

$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$	$n_1$	$\alpha_2$	$n_2$
0.1	45	1e4	(12.71, 66.2, 263)	1	(0, 5564, 51080)	9

Таблица 22 — Параметры слагаемых ВРКН высоко-демпфирующей резины.

№	$\tau_0$ , 10·мкс	$U_0$ , кДж/моль	$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_1$	$n_1$	$\alpha_2$	$n_2$
1	0.11079	48.81943	79587.93	0	1	0	1
2	0.20357	36.51438	34594.4	70	1	280, $\dot{\epsilon} < 0.47$ 320, $\dot{\epsilon} \geq 0.47$	4

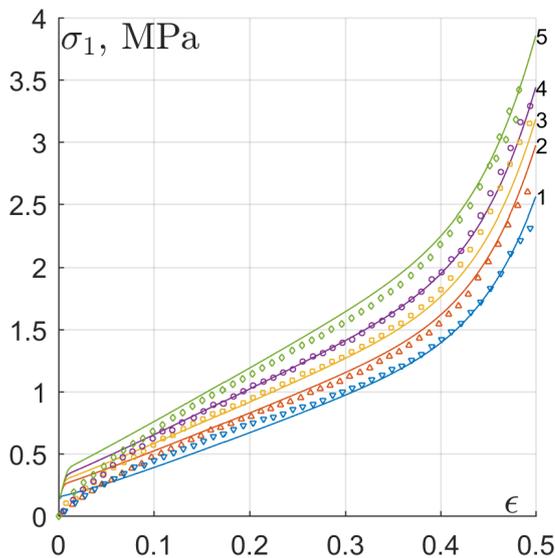


Рисунок 3.36 — Диаграммы сжатия натурального каучука.

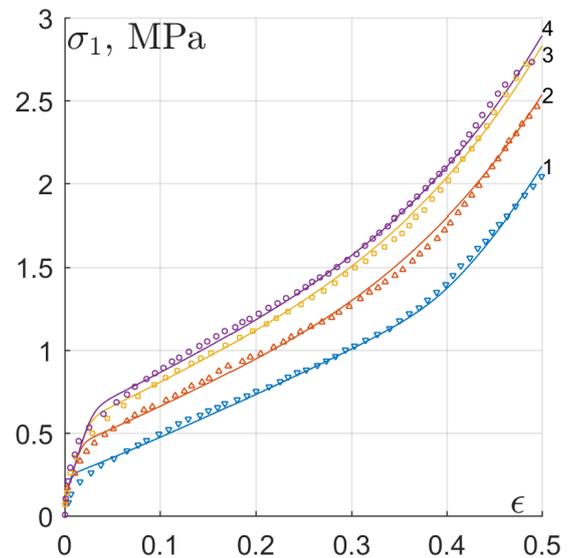


Рисунок 3.37 — Диаграммы сжатия высоко-демпфирующей резины.

На рис. 3.37 сплошными линиями приведены результаты расчетов диаграмм деформирования высокодемпфирующей резины в квазистатическом диапазоне скоростей деформации  $\dot{\epsilon}$ : 1 –  $10^{-3}$ ; 2 – 0.073; 3 – 0.47; 4 –  $0.88 \text{ с}^{-1}$ . Символами показаны экспериментальные данные [136]. Поперечная скорость звука в УрС для этих расчётов задавалась константой равной  $c_{\perp} = 0.08 \text{ км/с}$ . Параметры слагаемых ВРКН этого материала приведены в табл. 22.

Таблица 23 — Параметры слагаемых ВРКН резины из [137].

Параметр	SHA-30	SHA-70
$\tau_0$ , 10·мкс	1.38427e-6	1.47913e-4
$U_0$ , кДж/моль	31.44631	22.02923
$\nu_0$ , см <sup>3</sup> /моль	0	0
$\alpha_1$	(13.02, -96.69, 192.7)	(176.8, -1152, 1896)
$n_1$	1.3	1.3
$\alpha_2$	(419.2, -2371, 3328)	1e4
$n_2$	6	7

На рис. 3.38–3.39 сплошными линиями показаны расчеты диаграмм деформирования резин двух разных марок, символами приведены соответствующие экспериментальные данные [137]. На рис. 3.38 кривым 1–3 соответствуют скорости деформации: 1200, 1800, 3000 с<sup>-1</sup>. На рис. 3.39 кривым 1–3 соответствуют скорости деформации: 900, 2500, 3000 с<sup>-1</sup>. Параметры ВРКН (3.21), определённые и использованные в этих расчетах, приведены в табл. 23. Для описания экспериментальных данных достаточно одного слагаемого. Параметры  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в случае резины SHA-70 приведены в векторной форме  $\alpha_i : (\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \alpha_{i3})$ , т. к. они предполагаются функциями скорости деформации  $\alpha_i(\dot{\epsilon}) = \alpha_{i1}\dot{\epsilon}^2 + \alpha_{i2}\dot{\epsilon} + \alpha_{i3}$ . Экспериментальные данные удалось описать, не используя параметр  $\nu_0$  (имеет смысл активационного объёма), т. е.  $\nu_0 = 0$ . Необходимо отметить, что в расчётах диаграмм SHA-30 в УрС резины поперечная скорость звука имела значение  $c_{\perp} = 0.1$  км/с, а в расчётах для SHA-70  $c_{\perp} = 0.13$  км/с.

### 3.10 Параметры ВРКН и диаграммы деформирования облученных полимеров.

На всех рисунках, приведённых в этом параграфе, сплошными линиями показаны результаты расчётов. Экспериментальные данные на рис. 3.40, 3.41, 3.43–3.46 взяты из [122].

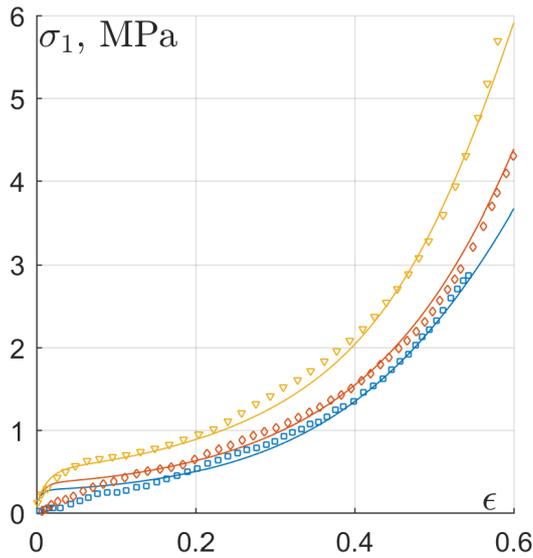


Рисунок 3.38 — Диаграммы деформирования резины SBR-30.

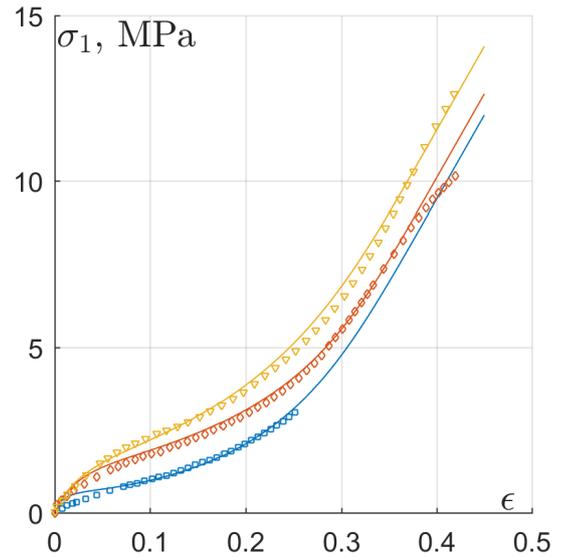


Рисунок 3.39 — Диаграммы деформирования резины SBR-70.

Таблица 24 — Параметры слагаемых ВРКН ПММА для  $I = 0$  и  $I = 25$  кГр.

№	$\tau_0, 10 \cdot \text{мкс}$	$U_0, \text{кДж/моль}$	$\nu_0, \text{см}^3/\text{моль}$	$\alpha_1$	$n_1$
1	1e-6	98	450	1	-15
2	1e-6	93	450	105	2

На рис. 3.40 показаны диаграммы деформирования облученного плексигласа. Для него все диаграммы получены при одной скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . На легенде цифрами показана величина дозы облучения  $I$  в кГр (килогрэях). Как следует из диаграмм, модуль Юнга в исходном и облученном состояниях практически не изменился. Вместе с тем, дозы в 150 и 300 кГр вызвали охрупчивание плексигласа и его разрушение при деформации, меньшей 10 %. Параметры ВРКН для интенсивностей облучения  $I = 0$  и  $I = 25$  совпадают, за исключением энергии активации первого слагаемого, которая в случае  $I = 25$  равна  $U_0 = 97.5$  кДж/моль. Значения параметров приведены в табл. 24. Поперечная скорость звука в УрС для этих расчётов принималась равной  $c_{\perp} = 0.8$  км/с. Для интенсивностей  $I = 150$  и  $I = 300$  достаточно только первого слагаемого ВРКН с энергией активации  $U_0 = 94.5$  и  $U_0 = 91.7$  кДж/моль соответственно.

Таблица 25 — Параметры ВРКН облученного ПТФЭ.

$I$ , кГр	$U_0$ , кДж/моль	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$n_1$
0	219.62	300	0	1.3
25	218.5	200	-110	1
50	219	210	-125	1
150	221	230	-225	1
300	225	230	-280	1

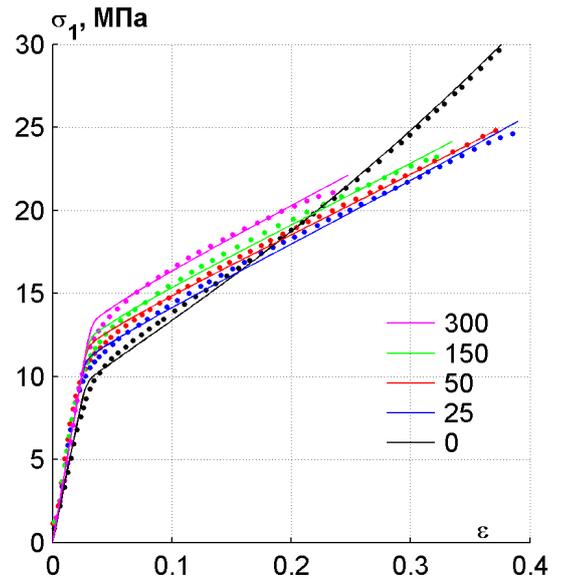
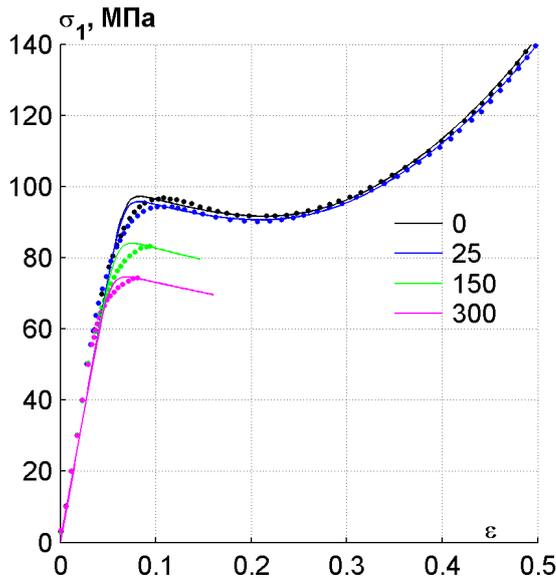


Рисунок 3.40 — Диаграммы сжатия облученного ПММА. Рисунок 3.41 — Диаграммы сжатия облученного ПТФЭ.

На рис. 3.41 показаны диаграммы облученного фторопласта. Диаграммы получены при одной и той же скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Для фторопласта облучение приводит к увеличению модуля Юнга ( $c_{\perp} = 0.35 \div 0.4 \text{ км/с}$ ) и предела упругости с увеличением дозы облучения. Параметры ВРКН, которые меняются с дозой облучения, приведены в табл. 25. Параметры  $\tau_0 = 1.21375 \cdot 10^{-25} \text{ 10.мкс}$ ,  $\nu_0 = 6583.1034 \text{ см}^3/\text{моль}$  и  $n_2 = 2$  в этих расчётах принимали одно и то же значение независимо от интенсивности облучения.

На рис. 3.42 для иллюстрации показаны диаграммы деформирования необлученного полиэтилена [138]. Цифрами около каждого графика приведена соответствующая скорость деформации в обратных секундах. На

Таблица 26 — Параметры ВРКН облученного СВМПЭ и его КОМПОЗИТОВ.

$I$ , кГр	СВМПЭ		СВМПЭ+0.5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	$U_0$ , кДж/моль	$\alpha_1$	$U_0$ , кДж/моль	$\alpha_1$
0	69	190	80	215
25	71	190	85	215
50	73	190	87	215
150	82	230	90	240
300	82	250	92.5	250
$I$ , кГр	СВМПЭ+20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		СВМПЭ+0.5%SiO <sub>2</sub>	
	$U_0$ , кДж/моль	$\alpha_1$	$U_0$ , кДж/моль	$\alpha_1$
0	89	230	85	215
25	92	230	87	220
50	94	230	90	225
150	101	240	94	230
300	103	240	96	245

рис. 3.43 диаграммы облученного СВМПЭ при одной и той же скорости деформации, но разных дозах облучения. На легенде приводятся величины дозы облучения в кГр. Результаты для сверхмолекулярного полиэтилена показывают возрастание прочностных характеристик, что связано со сшиванием молекул под действием облучения. Параметры ВРКН, использованные в расчетах, показанных на рис. 3.43–3.46, приведены в табл. 26. В этих расчетах параметры  $\tau_0 = 74.125 \cdot 10^{-6}$  с,  $\nu_0 = 6000$  см<sup>3</sup>/моль,  $n_1 = 1$  и  $\alpha_2 = 0$  были одинаковыми и постоянными.

На рис. 3.44, 3.45 показаны аналогичные результаты расчета для двух облученных композитов СВМПЭ. На рис. 3.44 показаны диаграммы деформирования облученного СВМПЭ + 0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. 3.45 показаны диаграммы деформирования облученного СВМПЭ + 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Все диаграммы получены при скорости деформации  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Добавление керамических микрочастиц не приводит к качественным изменениям в поведении материала по сравнению с самим СВМПЭ. Есть небольшое увеличение предела текучести. Тенденция повышения диаграмм с ростом дозы облучения сохраняется.

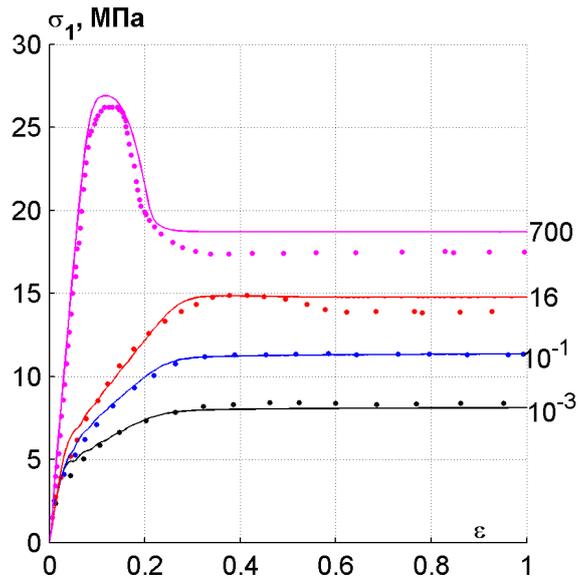


Рисунок 3.42 — Диаграммы деформирования ПЭ.

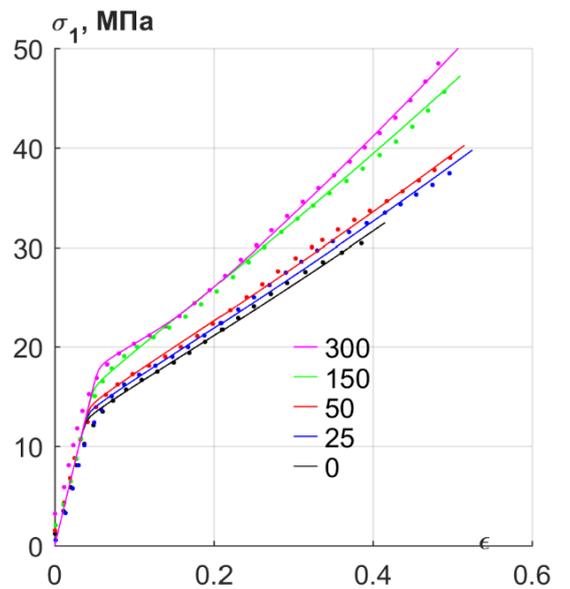


Рисунок 3.43 — Диаграммы деформирования облученного СВМПЭ.

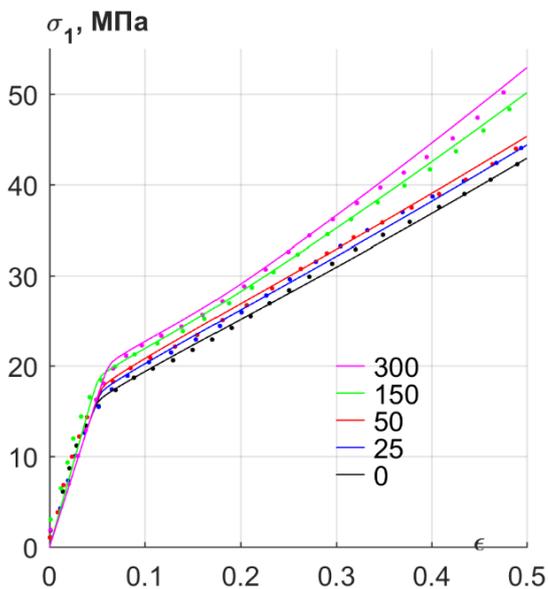


Рисунок 3.44 — Диаграммы деформирования облученного композита СВМПЭ + 0.5%  $Al_2O_3$ .

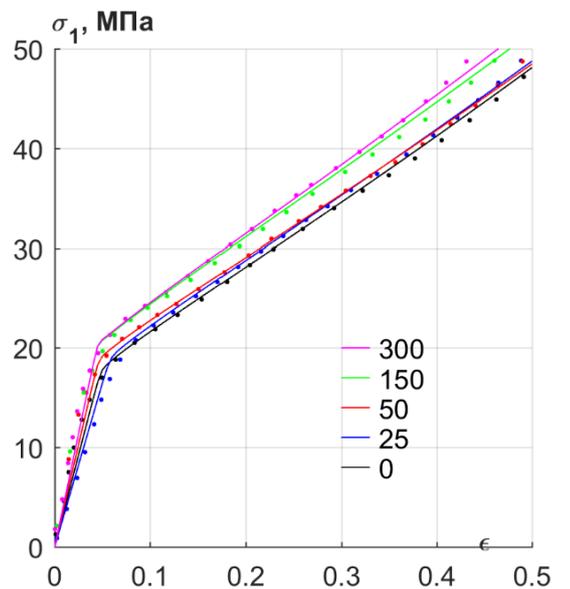


Рисунок 3.45 — Диаграммы деформирования облученного композита СВМПЭ + 20%  $Al_2O_3$ .

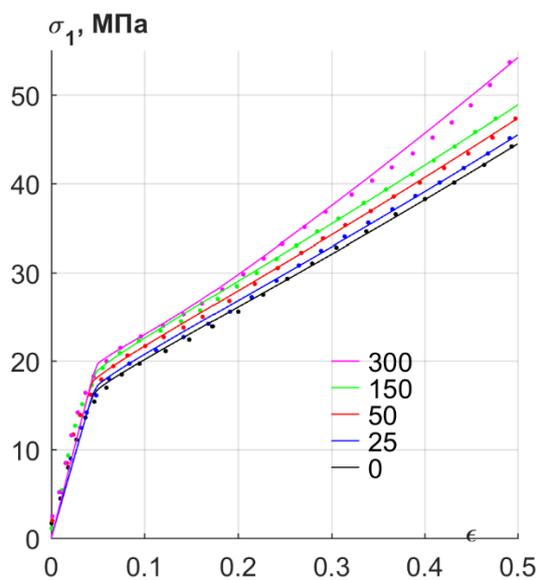


Рисунок 3.46 — Диаграммы деформирования облученного композита СВМПЭ + 0.5% Si<sub>2</sub>O.

На рис. 3.46 показаны диаграммы деформирования облученного СВМПЭ + 0.5% Si<sub>2</sub>O, полученные при аналогичных условиях.

## Глава 4. Задачи ударно-волнового деформирования

### 4.1 Численный метод

Система (1.9) гиперболична [1], и для нее может быть поставлена следующая начально-краевая задача:

$$\begin{cases} u = u_0(x), \rho = \rho_0(x), h_i = h_{i0}(x), T = T_0(x), \text{ при } t = 0, \\ f_i(t)u + g_i(t)\sigma_1 = q_i(t), \text{ при } x = x_i(t), i = 0, 1 \end{cases} \quad (4.1)$$

в области  $\{x : x_0(t) \leq x \leq x_1(t)\}$ . Границами области являются, как правило, контактные поверхности, поэтому не требуется дополнительных граничных условий, кроме заданных в (4.1). Примерами граничных условий, используемых в настоящей работе, являются следующие:

$$\begin{aligned} \sigma_1|_{x=x(t)} &= 0 - \text{условие на свободной границе,} \\ u|_{x=x(t)} &= u_0, - \text{поршень, действующий на стенку,} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Область, в которой решается начально-краевая задача, может состоять из нескольких подобластей, заполненных различными материалами, включая газ. В последнем случае на границе раздела газа и твёрдой среды задаются условия равенства давления в газе среднему давлению  $p = -(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$  в материале и равенства скорости. Уравнения газовой динамики, необходимые для расчета движения газа, получаются в этом случае из (1.9) (как следствие), где  $\tau \equiv 0$ , с привлечением уравнения состояния газа  $p = p(\rho, S)$ ,  $p = -\sigma_1$ . В случае различных материалов на границе их взаимодействия задаются условия равенства  $\sigma_1$  и  $u$ . Газ может быть ограничен свободной поверхностью, где в этом случае  $p = p_0$  ( $p_0$  – атмосферное давление), или примыкать к жесткой стенке (или оси симметрии в случае  $\nu = 1$ ), тогда задается  $u = 0$ .

Задача (1.9)–(4.1) решается численно с использованием метода, предложенного в [139], аналогично методу распада разрывов С. К. Годунова [140]. Расчет на каждом временном шаге проводится в два этапа. На первом, соответствующем промежуточному шагу по времени, на границах ячеек происходят распады разрывов. Промежуточные «распадные» величины, найденные из задачи Римана о распаде произвольного разрыва,

необходимы для расчета потоков массы, импульса, энергии и др. через границы ячеек. На втором этапе с использованием промежуточных величин при помощи следствий системы (1.9) – интегральных законов сохранения, рассчитываются физические (основные) величины внутри разностных ячеек на новом временном слое.

При определении промежуточных величин используется решение задачи о распаде произвольного разрыва в акустическом приближении. С этой целью исходная система в каждой ячейке разностной сетки линеаризуется на постоянном решении. Здесь постоянное решение берется из результата расчета на предыдущем временном слое в предположении, что искомое решение кусочно-постоянно и принимает постоянные значения в каждой ячейке.

Система (1.9) переписывается для двух случаев:  $\tau \rightarrow \infty$  (далее по тексту упругий случай) и  $\tau \rightarrow 0$  (далее по тексту – гидродинамический случай) соответственно:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + U \frac{\partial u}{\partial x} - L \frac{\partial h_1}{\partial x} - K \frac{\partial h_2}{\partial x} - M \frac{\partial h_3}{\partial x} - N \frac{\partial S}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial h_1}{\partial t} + U \frac{\partial h_1}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial h_2}{\partial t} + U \frac{\partial h_2}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial h_3}{\partial t} + U \frac{\partial h_3}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial S}{\partial t} + U \frac{\partial S}{\partial x} &= 0, \end{aligned} \quad (4.3)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + U \frac{\partial u}{\partial x} - (L + K + M) \frac{\partial h_1}{\partial x} - N \frac{\partial S}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial h_1}{\partial t} + U \frac{\partial h_1}{\partial x} - \frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial S}{\partial t} + U \frac{\partial S}{\partial x} &= 0, \\ h_1 = h_2 = h_3 = \frac{1}{3} \ln \delta, \end{aligned} \quad (4.4)$$

где  $U$  – скорость в основном решении, на котором проводится линеаризация,

$$L = \frac{\partial^2 E}{\partial h_1^2} - \frac{\partial E}{\partial h_1}; K = \frac{\partial^2 E}{\partial h_1 \partial h_2} - \frac{\partial E}{\partial h_1}; M = \frac{\partial^2 E}{\partial h_1 \partial h_3} - \frac{\partial E}{\partial h_1}; N = \frac{\partial^2 E}{\partial h_1 \partial S}. \quad (4.5)$$

Значения  $L, K, M, N$  вычисляются также на основном решении. Система (4.4) соответствует уравнениям линейной теории упругости (уравнения Ламе), а (4.5) – уравнениям акустики (линеаризованные уравнения газовой динамики). Недифференциальные члены в уравнениях (4.4), (4.5) отброшены, так как, по существу, необходимо построить характеристические соотношения, а поправка, вносимая в них недифференциальными членами, имеет второй порядок малости. Она несущественна для рассматриваемой схемы, обладающей общей аппроксимацией с первым порядком точности.

Обозначим  $Q = (L + K + M)/3$ . В гидродинамическом случае ( $h_1 = h_2 = h_3, D = 0$ , тензор напряжений шаровый) имеем  $L = K = M = Q = \partial p / \partial \rho$ , где  $-p = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -\rho^2 \partial E / \partial \rho$ . В упругом случае  $\sqrt{L}$  определяет скорость распространения продольных возмущений. При построении характеристических соотношений в качестве величин, характеризующих скорость возмущений, удобно использовать  $L, K, M$  в (4.3) и  $Q$  в (4.4). Выбор системы для построения характеристических соотношений определяется временем релаксации  $\tau$ , рассчитанным на основном решении [139]. Если  $\tau < \Delta$  ( $\Delta$  – шаг по времени), то предполагаем, что в ячейке успела произойти релаксация касательных напряжений (релаксация напряжений к шаровому), и выбирается система (4.4), в противном случае используется система (4.3).

Система (4.3) дает три семейства характеристик:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{1,2} = U \pm \sqrt{L}, \left(\frac{dx}{dt}\right)_3 = U. \quad (4.6)$$

Третье семейство контактных характеристик – трехкратное. Для (4.4) существует три семейства однократных характеристик:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{1,2} = U \pm \sqrt{Q}, \left(\frac{dx}{dt}\right)_3 = U. \quad (4.7)$$

Характеристические соотношения для системы (4.3) имеют вид:

$$u \pm \sqrt{L}h_1 \mp \frac{K}{\sqrt{L}}h_2 \mp \frac{M}{\sqrt{L}}h_3 \mp \frac{N}{\sqrt{L}}S = const, \text{ вдоль } \frac{dx}{dt} = U \pm \sqrt{L}, \quad (4.8)$$

$$h_2 = const; h_3 = const; S = const, \text{ вдоль } \frac{dx}{dt} = U.$$

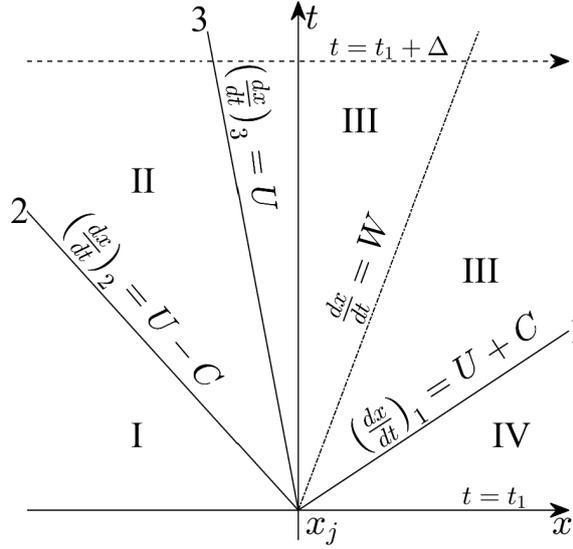


Рисунок 4.1 —  $(x, t)$ -диаграмма веера характеристик; 1, 2 — звуковые характеристики, 3 — контактная характеристика..

Характеристические соотношения для системы (4.4) имеют вид:

$$u \pm 3\sqrt{Q}h_1 \mp \frac{N}{\sqrt{Q}}S = const, h_1 = h_2 = h_3, \text{ вдоль } \frac{dx}{dt} = U \pm \sqrt{Q}, \quad (4.9)$$

$$S = const, \text{ вдоль } \frac{dx}{dt} = U.$$

Применим соотношения (4.8) и (4.9) для определения «распадных» величин, отнесенных к границе ячейки. В зависимости от его скорости движения

$$W = \frac{(\bar{x}_j - x_j)}{\Delta}, \quad (4.10)$$

( $x_j$  — положение границы в момент времени  $t_1$ ;  $\bar{x}_j$  — в момент  $t_1 + \Delta$ ), граница может попадать в один из четырех секторов, разделяемых характеристиками (см. рис. 4.1). В каждом из секторов физические величины постоянны, принимаемые ими значения обозначим  $\{u, h_1, h_2, h_3, S\}_i$ ,  $i = I, II, III, IV$ . Секторы  $I$  и  $II$ , а также  $III$  и  $IV$  разделяют звуковые характеристики,  $II$  и  $III$  — контактные. На рисунке  $C = \sqrt{L}$  или  $C = \sqrt{Q}$  для соотношений (4.8) или (4.9) соответственно. Если  $W \leq U - C$  или  $W \geq U + C$  (граница попадает в секторы  $I$  или  $IV$ ), то «распадным» величинам приписываются значения с временного слоя  $t = t_1$  из ячейки слева или справа от  $x_j$  соответственно. Если  $U - C < W < U + C$ , то «распадные» значения  $\{u, h_1, h_2, h_3, S\}_i$  ( $i = II$  или  $i = III$ ) определяются из соотношений на характеристиках (4.8) или (4.9).

Характеристические соотношения, используемые для построения решения на контактном разрыве, дают восемь уравнений для определения десяти величин  $u_{II}$ ,  $h_{1,II}$ ,  $h_{2,II}$ ,  $h_{3,II}$ ,  $S_{II}$ ,  $u_{III}$ ,  $h_{1,III}$ ,  $h_{2,III}$ ,  $h_{3,III}$ ,  $S_{III}$ . Для замыкания необходимо использовать соотношения на контактном разрыве

$$\begin{aligned} u_{II} &= u_{III}, \\ \sigma_1(h_{1,II}, h_{2,II}, h_{3,II}, S_{II}) &= \sigma_1(h_{1,III}, h_{2,III}, h_{3,III}, S_{III}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Второй этап численного решения системы (1.9) заключается в интегрировании законов сохранения по контуру  $\Gamma$  в плоскости  $(x, t)$ . Контур  $\Gamma$  представляет собой подвижные границы ячейки  $(x_j, \bar{x}_j)$  и  $(x_{j+1}, \bar{x}_{j+1})$ , а по времени – ограничен прямыми  $t$  и  $t + \Delta$ , где  $\Delta$  – шаг по времени.

В интегральной форме (1.9) имеет вид:

$$\begin{aligned} \oint_{\Gamma} \rho x^\nu dx - \rho u x^\nu dt &= 0, \\ \oint_{\Gamma} \rho u x^\nu dx - (\rho u^2 - \sigma_1) x^\nu dt &= - \iint_G \nu x^{\nu-1} \sigma_2 dx dt, \\ \oint_{\Gamma} \rho \left( E + \frac{u^2}{2} \right) x^\nu dx - \left[ \rho u \left( E + \frac{u^2}{2} \right) - \sigma_1 u \right] x^\nu dt &= 0, \\ \oint_{\Gamma} \rho h_2 x^\nu dx - \rho u h_2 x^\nu dt &= \iint_G \left[ \frac{\nu(3-\nu)}{2} \rho u x^{\nu-1} - \frac{\ln \delta + 3h_2}{3\tau} \rho x^\nu \right] dx dt, \\ \oint_{\Gamma} \rho h_3 x^\nu dx - \rho u h_3 x^\nu dt &= \iint_G \left[ \frac{\nu(\nu-1)}{2} \rho u x^{\nu-1} - \frac{\ln \delta + 3h_3}{3\tau} \rho x^\nu \right] dx dt, \end{aligned} \quad (4.12)$$

где  $G$  – область, содержащаяся в контуре  $\Gamma$ .

Рассмотрим интегральный закон сохранения в общей форме:

$$\oint_{\Gamma} P x^\nu dx - Q x^\nu dt = \iint_G R x^{\nu-1} dx dt. \quad (4.13)$$

Принимая, что вдоль границ ячеек величины постоянны, и их значения совпадают с «распадными» (им приписываются целочисленные

индексы), имеем следующую разностную запись:

$$\begin{aligned} \bar{P}_{i+\frac{1}{2}} = & \frac{1}{(\bar{x}_{i+1} - \bar{x}_i)(\bar{x}_{i+1} + \bar{x}_i)^\nu} \left\{ P_{i+\frac{1}{2}}(x_{i+1} - x_i)(x_{i+1} + x_i)^\nu - \right. \\ & - [Q_{i+1}(\bar{x}_{i+1} + x_{i+1})^\nu - Q_i(\bar{x}_i + x_i)^\nu] \Delta + \\ & + P_{i+1}(\bar{x}_{i+1} + x_{i+1})^\nu(\bar{x}_{i+1} - x_{i+1}) - P_i(\bar{x}_i + x_i)^\nu(\bar{x}_i - x_i) + \\ & \left. + R_{i+\frac{1}{2}}(x_{i+1} + x_i)^{\nu-1}(\bar{x}_{i+1} - \bar{x}_i + x_{i+1} - x_i) \Delta \right\}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

где величины на новом временном слое помечены чертой. Система разностных уравнений получается непосредственным применением формулы (4.14) к уравнениям системы (4.12). Отличия касаются двух последних уравнений: коэффициенты при членах, содержащих время релаксации  $\tau$  в правой части  $R$ , берутся с нового временного слоя.

Схема (4.14) имеет первый порядок точности на неравномерной сетке. Стандартное исследование устойчивости [140] приводит к ограничению на шаг по времени:

$$\Delta < \Delta_* = \min_i \frac{x_{i+1} - x_i}{\max \left( u_{i+\frac{1}{2}} - W_{i+\frac{1}{2}} + C_{i+\frac{1}{2}}, u_{i+\frac{1}{2}} - W_{i+\frac{1}{2}} - C_{i+\frac{1}{2}} \right)}, \quad (4.15)$$

где  $W_{i+\frac{1}{2}} = (W_i + W_{i+1})/2$ ,  $C$  – скорость распространения возмущений в ячейке, равная  $\pm\sqrt{L}$  или  $\pm\sqrt{Q}$ .

Расчетная область представляет собой совокупность произвольно-го числа подобластей, разделяемых контактными разрывами. Физически подобласти могут быть любыми материалами, описываемыми соответствующими уравнениями состояния.

Расчет проводится в следующем порядке. Перед началом расчета всем величинам присваиваются начальные значения (4.1). Величины, которые не задаются непосредственно (например, энтропия), рассчитываются с применением уравнения состояния и формул Мурнагана. Далее счет ведется шагами по времени. Сначала определяются координаты границ каждой подобласти. По найденному положению границ вычисляется разностная сетка всей области. Сетка может быть неравномерной, что задается специальным разбиением [140]. В приведенных далее одномерных расчетах сетка равномерная. Из (4.15) рассчитывается «предельная» величина шага по времени  $\Delta_*$ .

Идеальная ситуация, в которой исследуется устойчивость схемы, может довольно сильно отличаться от реальной (нелинейные уравнения,

сложное уравнение состояния и пр.), поэтому значение шага  $\Delta$ , используемое в расчете, вычисляется с «коэффициентом запаса»  $K < 1$  по формуле

$$\Delta = K\Delta_*.$$

Для всех задач, решаемых по изложенной методике, коэффициент  $K$  не превышал значения 0.5.

Затем производится расчет «распадных величин». При этом в граничных ячейках используются характеристические соотношения (4.8) или (4.9) с учетом граничных условий (4.1). Расчет шага по времени завершает вычисление основных величин из системы (4.12) с применением разностной дискретизации (4.14).

## 4.2 Распространение стационарных ударных волн

Задачи о распространении ударной волны наиболее просты по постановке и легко воспроизводятся в эксперименте, например, при соударении двух пластин. Сравнение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными позволяет судить об адекватности модели реальным средам. Если толщина ударника настолько велика, что волна разрежения от его свободной поверхности не успевает догнать ударную волну в мишени во время ее прохождения по пластине, то задача о соударении может быть заменена на задачу о движении поршня с постоянной скоростью  $u = u_0$ . Математически задача сводится к нахождению из системы (1.9) функций  $u$ ,  $\rho$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $S$  при следующих начальных и граничных условиях:

$$\begin{aligned} \rho = \rho_0, u = 0, h_2 = h_3 = 0, T = T_0, \text{ при } h \leq x \leq H, t = 0, \\ u(h(t), t) = u_0, \sigma_1(H(t), t) = 0, \text{ при } t > 0, \end{aligned} \quad (4.16)$$

где  $\{x : h(t) \leq x \leq H(t)\}$  – область, занятая средой, по которой распространяется ударная волна с массовой скоростью за фронтом  $u = u_0$ , правая граница задаётся свободной.

Расчёты были проведены для широкого ряда амплитуд УВ для того, чтобы построить УА ПММА и сравнить её с УА, получаемой расчётом по УрС. Известно, что УА ПММА при невысоких амплитудах УВ имеет нелинейный вид (см. рис. 4.4), и на ней можно выделить три участка, которые

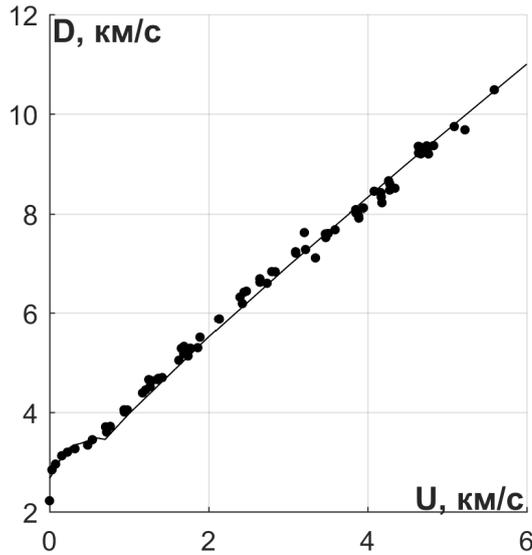


Рисунок 4.2 — УА ПММА, полученная в расчётах распространения стационарных УВ.

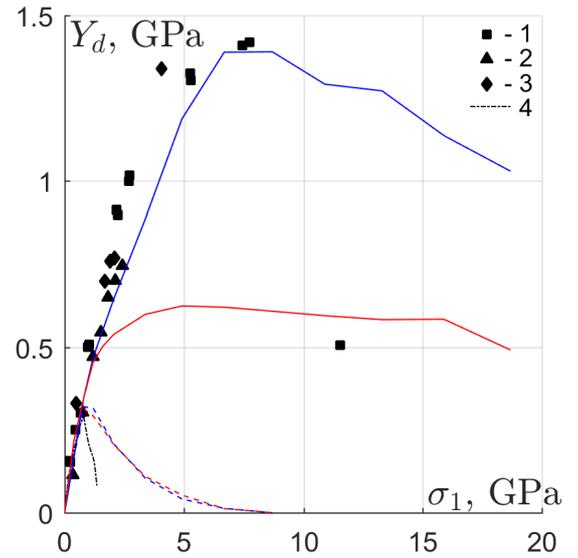


Рисунок 4.3 — Величина касательных напряжений в зависимости от интенсивности УВ в ПММА.

гипотетически можно связать с тремя релаксационными состояниями полимера – стеклообразным, высокоэластичным и вязкотекучим. Скорость фронта УВ в расчётах определяли следующим образом. На каждом шаге по времени положение фронта определяли по координате максимума градиента массовой скорости  $\partial u / \partial x$ . Таким образом, записывалась  $x-t$ -диаграмма фронта УВ, которая в большинстве случаев была практически линейной, за исключением амплитуд, при которых релаксация касательных напряжений протекает за время, сравнимое со временем наблюдения (переходная область УА). В этих случаях волну некорректно считать стационарной, но и в этих случаях  $x-t$ -диаграмма фронта также аппроксимировалась прямой линией, по наклону которой определялась скорость УВ. Полученная ударная адиабата ПММА показана на рис. 4.2 сплошной линией. Оказалось, что влияние ВРКН на скорость и форму фронта УВ приводит к тому, что расчётная УА также становится нелинейной и близкой к наблюдаемой экспериментально, в то время как расчёт только по УрС приводит к линейной ударной адиабате (см. рис. (2.6)).

Также в этих расчетах была проанализирована величина динамического предела упругости ПММА  $Y_d = |\sigma_1 - \sigma_2|$  (см. рис. 4.5, 4.7). В случаях

небольших амплитуд УВ время релаксации касательных напряжений имеет большую величину, то есть  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  достигают своего гидродинамического предела за бесконечно долгое время – материал упругий. Поэтому  $\sigma_1(x)$  и  $\sigma_2(x)$  за фронтом волны практически постоянны, а их величины связаны между собой соотношением

$$\sigma_2 = \frac{\mu}{1 - \mu} \sigma_1, \quad (4.17)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона. В диапазоне амплитуд  $u_0 \approx 0.2 \div 0.7$  км/с резкое уменьшение ВРКН приводит к заметному «размазыванию» фронта волны, что также наблюдалось в экспериментах с лазерным интерферометром [141] (экспериментальные графики будут приведены в следующем разделе). В этих случаях на профилях  $Y_d(x)$  имеется максимум, который и принимался за значение динамического предела упругости, после которого идёт экспоненциальный спад или релаксация касательных напряжений (в пределе до нуля). В экспериментах [109], где поперечное напряжение  $\sigma_2$  измеряли манганиновым датчиком, релаксация напряжений заметна на одном из четырёх профилей. При больших амплитудах УВ величина ВРКН очень быстро падает до значения, близкого к нулю, в очень узкой зоне, из-за чего фронт УВ становится очень резким. Величина  $Y_d$  в этой узкой зоне фронта, достигнув максимума, также резко спадает практически до нуля, поэтому состояние за фронтом волны можно считать гидродинамическим.

Оказалось, что такой расчёт динамического предела упругости с использованием ВРКН, построенном только по диаграммам деформирования, не совпадает с экспериментальными результатами, полученными с помощью манганиновых датчиков, расположенных параллельно направлению распространения УВ [109; 110]. Результаты расчёта приведены красной сплошной линией на рис. 4.3. Символы на рисунке соответствуют данным: 1 – [110]; 2 – [142]; 3 – [109]. Поэтому к слагаемым ВРКН, построенным по диаграммам деформирования (5), было добавлено ещё одно. Параметры этого слагаемого были определены с помощью упрощённого метода, описанного в предыдущей главе, по грубой оценке скорости деформации в ударной волне. За значения предела упругости брали значения  $Y_d$ , показанные на рис. 4.3; температуру рассчитывали по УА для соответствующей амплитуды УВ. Скорость деформации выбирали из диапазона  $10^6$ – $10^9$  с<sup>-1</sup>. После

Таблица 27 — Параметры слагаемого ВРКН ПММА, построенного по УВ данным.

№ слагаемого	Параметр		
	$\tau_0, 10 \cdot \text{мкс}$	$U_0, \text{кДж/моль}$	$\nu_0, \text{см}^3/\text{моль}$
5	1.56045e-08	43.51722	4.73509

определения параметров ВРКН проводили расчёты распространения стационарных УВ и строили график  $Y_d(\sigma_1)$ . Если полученный график плохо соответствовал экспериментальному, то выбирали новые значения скорости деформации (в том же диапазоне) и производился поиск новых параметров добавленного слагаемого ВРКН (назовём его УВ-слагаемое). Полученные таким образом параметры этого слагаемого приведены в табл. 27. График  $Y_d(\sigma_1)$ , полученный при добавлении УВ-слагаемого к ВРКН ПММА, показан сплошной синей линией на рис. 4.3. Он уже лучше соответствует экспериментальным данным.

Цветными пунктирными линиями на рис. 4.3 показано, до какой величины релаксирует  $Y_d$  за фронтом УВ соответствующей амплитуды при прохождении волной расстояния 1–2 см. При интенсивностях УВ более 10 ГПа состояние за фронтом УВ можно считать гидродинамическим независимо от выбора ВРКН (с УВ-слагаемым или без него). Штрих-пунктирной линией показаны данные [111], полученные расчётом давления  $P$  по экспериментально измеренным скоростям звука (продольной и поперечной) за фронтом УВ, а также расчётом  $\sigma_1$  с помощью лагранжева анализа экспериментальных профилей массовой скорости [141].

На рис. 4.4–4.7 показаны результаты расчётов распространения стационарных УВ разных амплитуд в ПММА. Амплитуды выбирали так, чтобы охватить все три диапазона: упругий, переходный и гидродинамический. Графикам, показанным на рис. 4.4 и рис. 4.5 одинаковыми цветами, соответствуют одни и те же начальные условия расчёта и одинаковые моменты времени (для одинаковых положений фронта). То же самое относится к графикам, показанным на рис. 4.6 и рис. 4.7. В расчётах, результаты которых приведены на рис. 4.4 и рис. 4.5, использовали ВРКН, слагаемые которого построены только с использованием диаграмм деформирования. В расчётах, результаты которых приведены на рис. 4.6 и рис. 4.7, к ВРКН было

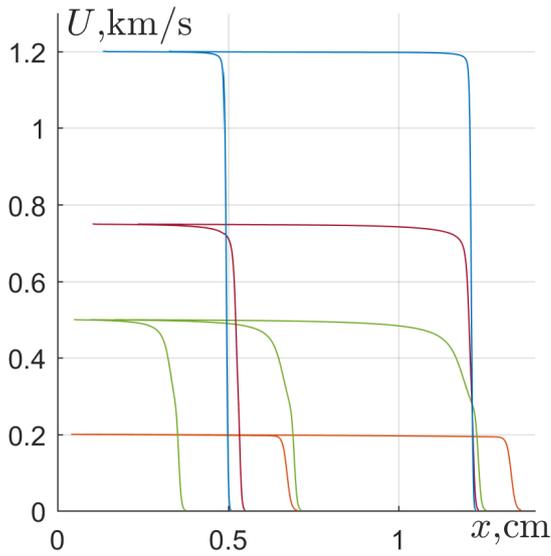


Рисунок 4.4 — Профили массовой скорости в стационарных УВ без учета УВ-слагаемого во ВРКН.

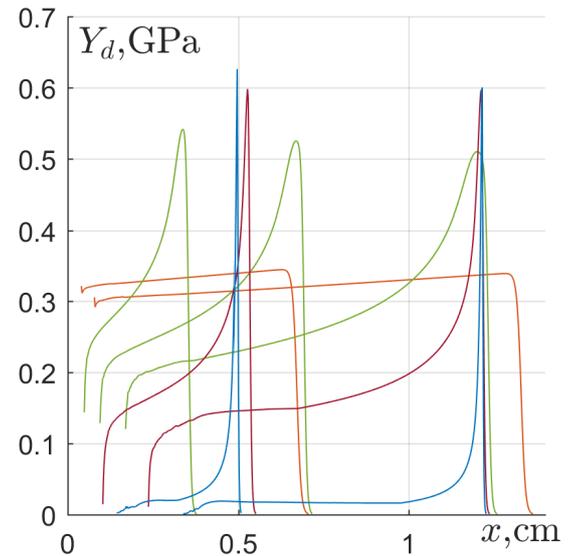


Рисунок 4.5 — Профили  $|\sigma_1 - \sigma_2|$  в стационарных УВ без учета УВ-слагаемого во ВРКН.

добавлено УВ-слагаемое. На графиках  $Y_d(x)$  можно заметить, что для амплитуд из переходного диапазона величина максимума (или динамический предел упругости) затухает по мере распространения волны.

УВ-слагаемое не влияет на расчёт напряжений при низких амплитудах УВ, а также на расчёт диаграмм деформирования, поскольку его вклад начинает влиять при скоростях деформации более  $10^5 \text{ с}^{-1}$ . На рис. 4.8 показан расчёт предела упругости ПММА по задаче о деформировании тонкого стержня с учётом (красные линии) и без учёта (синие линии) УВ-слагаемого. Цифрами около графиков показаны начальные температуры вдоль графика в кельвинах. Видно, что при комнатной температуре отличия в расчёте  $\sigma_Y$  начинаются только при  $\dot{\epsilon} \geq 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Поэтому добавление УВ-слагаемого не вносит искажений в расчёты диаграмм деформирования, сделанные до этого. По графикам для высоких температур (реализуемых в УВ) можно оценить, что вероятная скорость деформации во фронте УВ для соответствующего  $Y_d$  имеет величину порядка  $10^8\text{-}10^9 \text{ с}^{-1}$ .

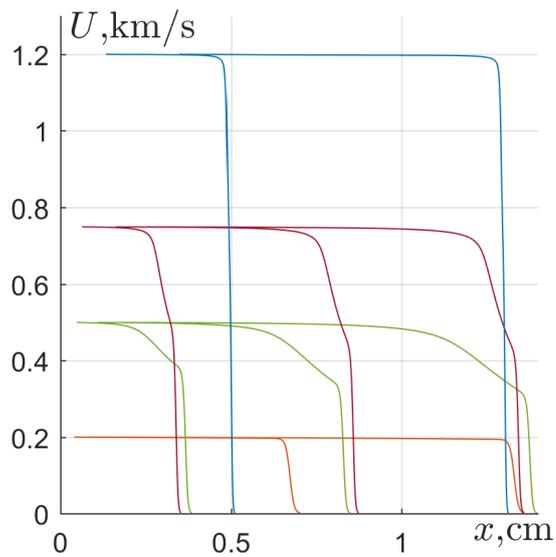


Рисунок 4.6 — Профили массовой скорости в стационарных УВ с учетом УВ-слагаемого во ВРКН.

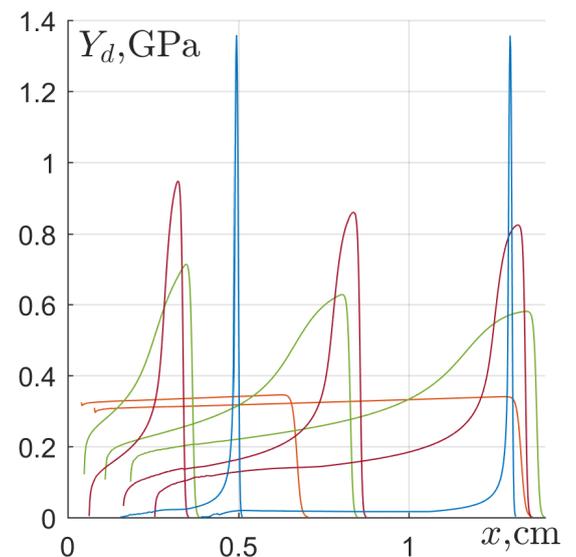


Рисунок 4.7 — Профили  $|\sigma_1 - \sigma_2|$  в стационарных УВ с учетом УВ-слагаемого во ВРКН.

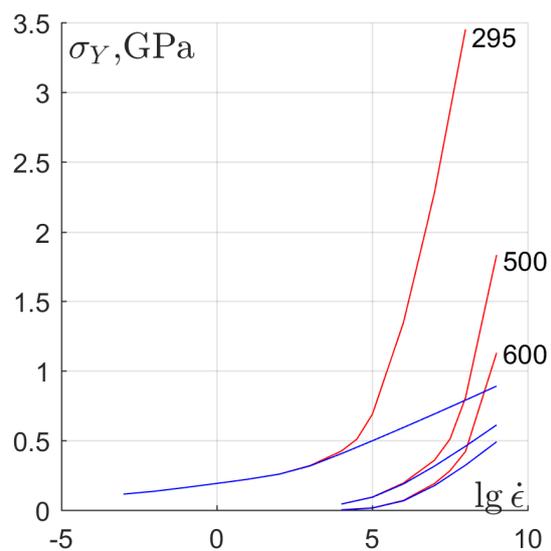


Рисунок 4.8 — Предел упругости ПММА с учётом и без учёта УВ-слагаемого.

### 4.3 Соударение пластин, трансформация импульса

В экспериментальных исследованиях ударная волна в исследуемом образце чаще всего создаётся с помощью удара пластины, разогнанной до высокой скорости. Эксперименты при этом, как правило, бывают двух типов. В одних измеряют профили продольного напряжения внутри образца с помощью манганиновых датчиков. В других измеряют профили массовой скорости либо внутри образца (если он прозрачный), либо на его свободной поверхности с помощью лазерного интерферометра.

В постановке с манганиновыми датчиками пластиной-ударником производят удар по образцу, составленному из нескольких пластин из исследуемого материала, между которыми расположены манганиновые датчики давления. Либо перед образцом дополнительно ставят пластину экран из более прочного материала. В расчете, моделирующем такие эксперименты, запись параметров состояния среды производится в лагранжевых «частицах», которые в начальный момент времени находились в координатах соответствующих датчиков.

В случае отсутствия экрана математическая формулировка начальных условий описанной экспериментальной постановки для системы (1.9) будет следующей:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_{I0}, u = U_{I0}, h_2 = h_3 = 0, T = T_{I0}, \text{ при } x_I(t=0) \leq x \leq x_C(t=0), t=0, \\ \rho &= \rho_{T0}, u = 0, h_2 = h_3 = 0, T = T_{T0}, \text{ при } x_C(t=0) \leq x \leq x_T(t=0), t=0, \end{aligned} \quad (4.18)$$

где индекс  $I$  обозначает «impactor»; индекс  $T$  – «target»;  $\rho_{I0}$  – начальная плотность ударника,  $\rho_{T0}$  – начальная плотность образца;  $\{x : x_I(t) \leq x \leq x_C(t)\}$  – область, занятая ударником;  $\{x : x_C(t) \leq x \leq x_T(t)\}$  – область, занятая образцом;  $x_C$  – координата контактной границы между ударником и образцом. Искомыми при этом являются значения  $u$ ,  $\rho$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $S$  в координатах нахождения манганиновых датчиков, которые начинают изменяться после прохождения через них волны, то есть в координатах

$$\bar{x}_i = x_{0i} + u(t, x_i) \cdot (t - t_i^*), \quad (4.19)$$

где  $x_{0i}$  – начальная координата  $i$ -го датчика;  $u(t, x_i)$  – массовая скорость в той ячейке, в которую попал  $i$ -й датчик в момент времени  $t$ ;  $t_i^*$  – момент

прихода волны на  $i$ -й датчик, за который можно взять  $t$ , когда в ячейке с координатой  $x_{0i}$  массовая скорость превысила некоторое пороговое значение, например  $10^{-3}$  км/с.

В случае постановки с экраном необходимо добавить еще одну расчетную область:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_{I0}, u = U_{I0}, h_2 = h_3 = 0, T = T_{I0}, \text{ при } x_I(t=0) \leq x \leq x_{IS}(t=0), t=0, \\ \rho &= \rho_{S0}, u = 0, h_2 = h_3 = 0, T = T_{S0}, \text{ при } x_{IS}(t=0) \leq x \leq x_{ST}(t=0), t=0, \\ \rho &= \rho_{T0}, u = 0, h_2 = h_3 = 0, T = T_{T0}, \text{ при } x_{ST}(t=0) \leq x \leq x_T(t=0), t=0, \end{aligned} \quad (4.20)$$

где индекс  $S$  обозначает «shield»;  $\rho_{S0}$  – начальная плотность экрана;  $\{x : x_{IS}(t) \leq x \leq x_{ST}(t)\}$  – область, занятая экраном;  $x_{IS}$  – координата контактной границы между ударником и экраном;  $x_{ST}$  – координата контактной границы между экраном и образцом.

Если один из манганиновых датчиков располагается на контактной границе между экраном и образцом, то параметры состояния среды на этой границе и есть параметры на датчике, т. е. контактная граница сама по себе является лагранжевой.

Схемы экспериментов измерения массовой скорости лазерным интерферометром показаны на рис. 4.9 и 4.10. Для измерения массовой скорости внутри прозрачного образца (рис. 4.9) его составляют из двух пластин, на контактную поверхность одной из которых напыляют алюминиевое зеркало. В случае непрозрачного образца (рис. 4.10) алюминиевое зеркало напыляют на свободную поверхность пластины-образца, скорость которой и измеряют. Очевидно, что математическая формулировка начальных условий для системы (1.9) будет аналогичной, как и в случае с манганиновыми датчиками (4.18).

На рис. 4.11 сплошными линиями представлены результаты расчетов, моделирующих эксперименты [141]. Результаты экспериментов показаны символами. Схема экспериментов соответствует рис. 4.9. Во всех расчётах производили симметричный удар (то есть ударник и мишень были из ПММА). Номерам над графиками соответствуют условия: 1 – толщина ударника – 6.568 мм, скорость ударника – 0.45 км/с, толщина образца – 6.359 мм; 2 – толщина ударника 6.142 мм, скорость ударника – 0.6412 км/с, толщина образца – 6.045 мм; 3 – толщина ударника – 6.459 мм, скорость ударника – 0.9554 км/с, толщина образца – 6.3 мм.

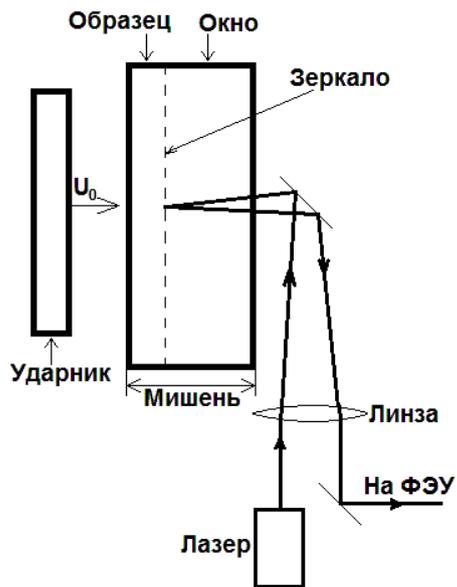


Рисунок 4.9 — Схема экспериментов измерения массовой скорости.

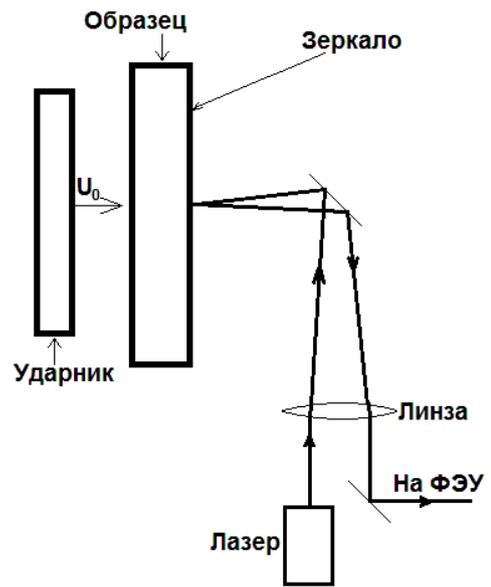


Рисунок 4.10 — Схема экспериментов измерения скорости свободной поверхности.

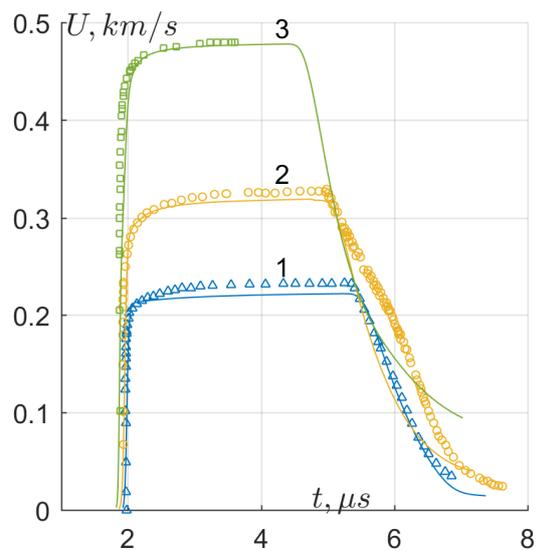


Рисунок 4.11 — Распространение УВ импульса в ПММА.

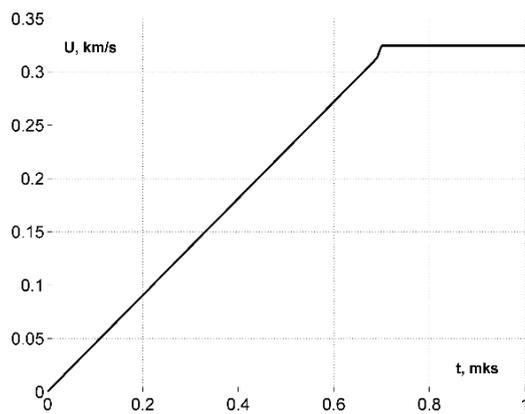


Рисунок 4.12 — Вид фронта волны сжатия перед распространением в ПММА.

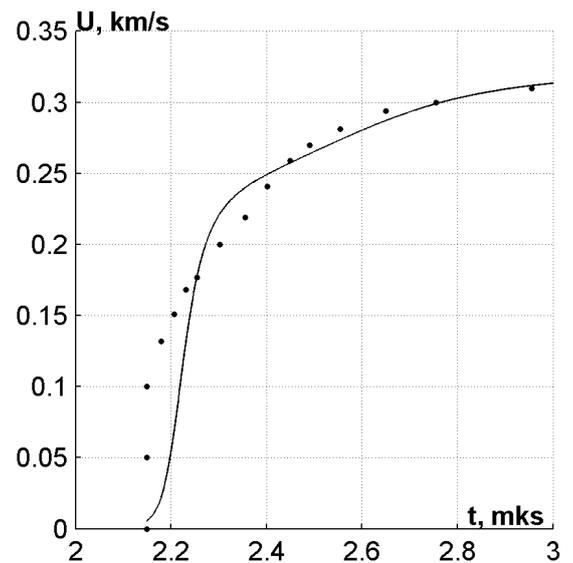


Рисунок 4.13 — Трансформация фронта волны сжатия после распространения в ПММА.

Также в работе [141] исследовали эволюцию волны сжатия с заданным фронтом, форма которого показана на рис. 4.12. Подобная форма фронта волны сжатия генерировалась благодаря экранирующей пластине из кварцевого стекла, а в остальном схема эксперимента подобна схеме рис. 4.9. В расчете вводимый в плексигласовый образец импульс задавали в качестве граничного условия. Сравнение экспериментально зафиксированной и рассчитанной форм волны, прошедшей образец (толщина которого была 6.35 мм), показано на рис. 4.13.

На рис. 4.14 и 4.15 сплошными линиями показаны результаты расчетов распространения ударных импульсов в ПТФЭ. Расчеты моделировали эксперименты, описанные в [143; 144]. Каждый график на этих рисунках соответствует записи напряжения на соответствующем манганиновом датчике.

В расчёте, результаты которого приведены на рис. 4.14 сплошными линиями, ударник Д16 имел ширину 8 мм и скорость 3.5 км/с. В эксперименте мишень набирали из четырех фторопластовых пластин, между которыми располагались манганиновые датчики давления, и экранирующей пластины из Д16 толщиной 5 мм. Расстояния от поверхности экран-образец до  $i$ -го датчика были 1.52, 2.79, 4.6, 5.59 мм.

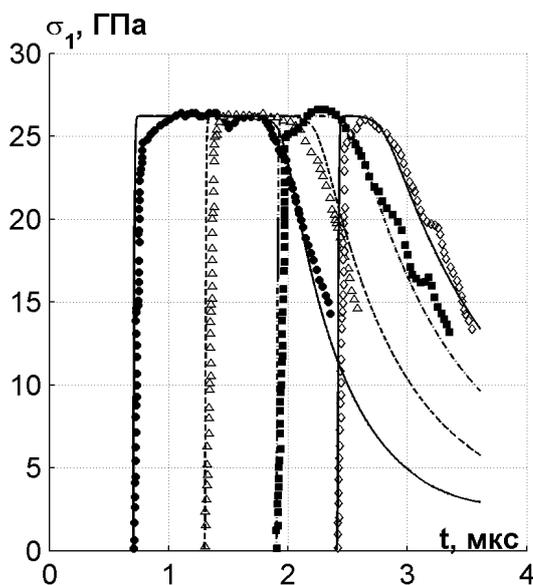


Рисунок 4.14 — Распространение  
УВ импульса в ПТФЭ.

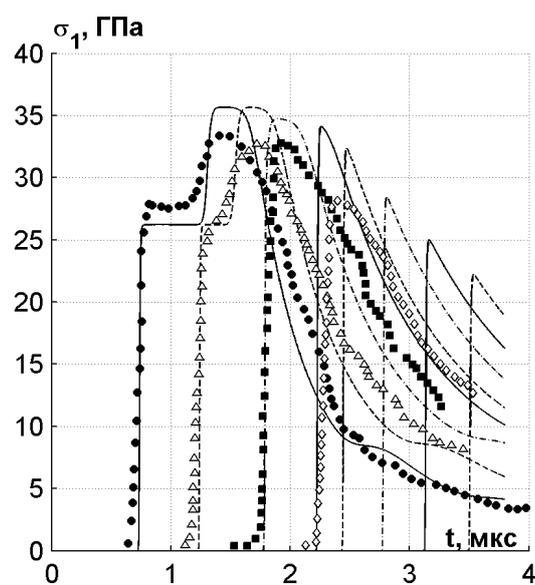


Рисунок 4.15 — Распространение  
УВ импульса в ПТФЭ.

На рис. 4.15 приводится сравнение результатов расчета и эксперимента с аналогичной постановкой, за исключением того, что ударник в этом эксперименте состоял из двух пластин, материалом одной из них был Д16, а второй – титан. Толщины этих пластин были 4.8 и 2 мм соответственно, толщина экрана – 4 мм. Скорость ударника по-прежнему 3.5 км/с. Расстояние до  $i$ -го датчика – 2.79, 5.59, 8.45, 11.17 мм.

На рис. 4.16 сплошными линиями приводятся результаты расчетов, моделировавших эксперименты [145], исследуемым полимером в которых был ПТФЭ. В экспериментах записывали профили скорости свободной поверхности при отражении от нее ударноволнового импульса. Измерения производили с помощью лазерного интерферометра (схема на рис. 4.10). Рядом с каждым расчетным графиком приводится значение скорости ударника в соответствующем эксперименте. В каждом эксперименте толщина ударника была 2.5 мм, толщина тефлоновой мишени – 5 мм. В сравниваемых экспериментах приход волны разгрузки был слабо заметен либо вовсе не зафиксирован.

На рис. 4.17 точками показаны экспериментальные результаты [146]. По движению проводящего датчика в магнитом поле в этих экспериментах измеряли массовую скорость в нескольких сечениях образца из COTS PTFE. Этот материал имеет чуть более низкие плотность и скорость звука

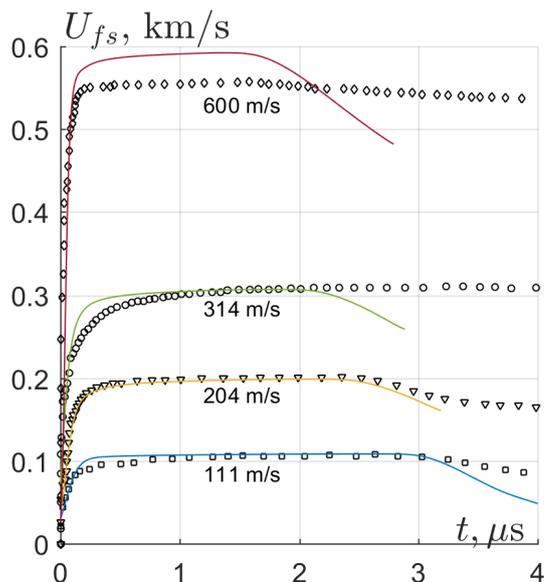


Рисунок 4.16 — Скорость свободной поверхности ПТФЭ при отражении от неё УВ импульса.

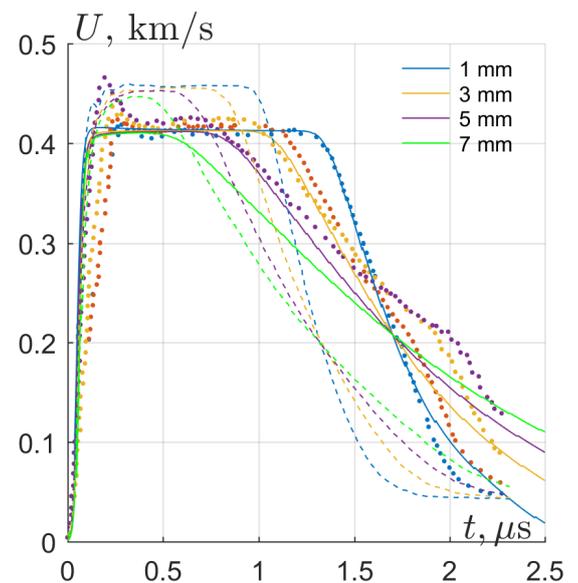


Рисунок 4.17 — Профили массовой скорости в УВ импульсе в нескольких сечениях образца из ПТФЭ.

по сравнению со среднестатистическим фторопластом. Если в расчёте задавать такие же размеры ударника и его скорость, как в [146] (2.5 мм и 850 м/с), то разгрузка на «расчётные» датчики приходит раньше, примерно в те же моменты времени, как на графиках, показанных пунктирными линиями, которыми приведен расчёт [14]. Также величина массовой скорости в эксперименте немного выше, чем по расчёту соответствующей точки пересечения RU-диаграмм ПММА и ПТФЭ. В данной работе подобный расчёт был проведён при условии ширины ударника 3.17 мм и его скорости 950 м/с. При этих условиях момент прихода разгрузки на «расчётные» датчики лучше соответствует эксперименту (показано сплошными линиями на рис. 4.17). Вероятно, эксперимент [146] был проведён с недостаточной точностью. Подтверждением этому также является то, что в эксперименте из этой же работы при скорости ударника 450 м/с полученная распадная массовая скорость на 36% отличается от расчёта по RU-диаграммам.

На рис. 4.18 и рис. 4.19 показано сравнение расчетов (сплошные линии) с экспериментами [112; 147], в которых была очень похожая постановка. В обоих экспериментах проводили запись профилей продольного напряжения в ударном импульсе, распространяющемся по эпоксидной

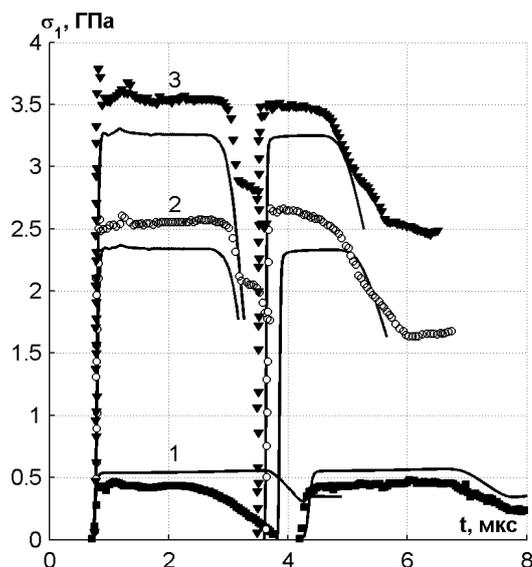


Рисунок 4.18 — Распространение УВ импульса в эпоксидной смоле.

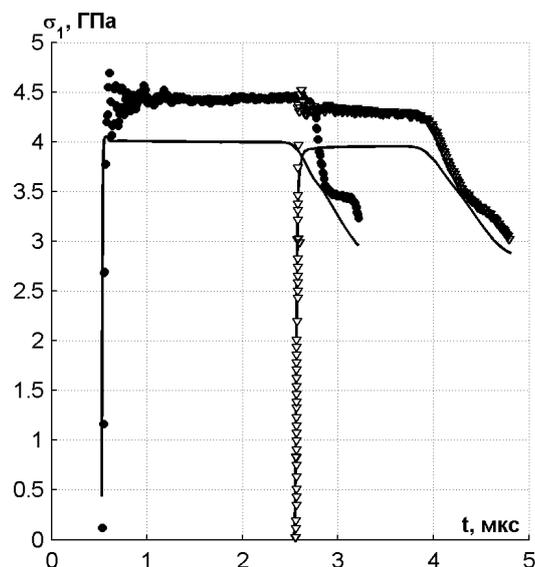


Рисунок 4.19 — Распространение УВ импульса в эпоксидной смоле.

смоле. Мишень состояла из трёх пластин, между которыми были установлены манганиновые датчики.

В экспериментах [112] использовали 1 мм экранирующую пластину из того же материала, что и ударник. Во всех этих экспериментах расстояние между датчиками было близким 10 мм, а первый датчик располагался между экраном и первой пластиной образца. В эксперименте, которому на рис. 4.18 соответствует график 1, использовали 10 мм дюралюминиевый ударник, разогнанный до скорости 205 м/с. В эксперименте, соответствующем графику 2, использовали 5 мм медный ударник со скоростью 638 м/с. В эксперименте, соответствующем графику 3, также использовали 5 мм медный ударник со скоростью 826 м/с.

В экспериментах [147] исследовали эпоксидную резину марки RTM-6. Результаты аналогичного расчета показаны на рис. 4.19 сплошными линиями. Одним из отличий в этом эксперименте было то, что мишень состояла из экранирующей пластины, пластины из RTM-6 и пластины из ПММА. Удар производили медными 5 мм ударником со скоростью 960 м/с. Ширина образца (соответственно, расстояние между датчиками) была 8 мм. Отличие расчётных значений напряжения за фронтом ударной волны связано с тем, что аппроксимацию уравнения состояния проводили по большому набору экспериментальных данных разных авторов в диапазоне 0 ÷ 100 ГПа.

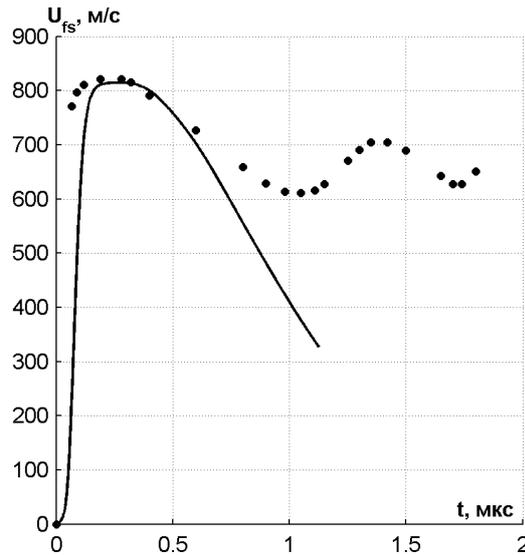


Рисунок 4.20 — Скорость свободной поверхности от УВ импульса в эпоксидной смоле.

В [148] приводится экспериментальный профиль скорости свободной поверхности в образце из эпоксидной смолы (схема на рис. 4.10). Удар производили 1.4 мм плексигласовым ударником со скоростью  $850 \pm 30$  м/с. Толщина образца была 4.5 мм. На рис. 4.20 сплошной линией показан результат решения соответствующей задачи в сравнении с экспериментальным результатом. В расчете не вводился критерий разрушения, поэтому после 0.5 мкс расчетный график отклоняется от экспериментального.

В работе [149] приводятся профили давления в ударном импульсе, распространяющемся по белой вакуумной резине марки 7889. Схема экспериментов соответствовала схеме с манганиновыми датчиками. Поскольку в [149] не приводятся толщины и скорости ударников для каждого профиля, то постановка начальных условий была отличной от (4.18). В каждом из случаев первый экспериментальный профиль аппроксимировали сплайном, и полученная функция задавалась в качестве граничного условия расчетной области. То есть, математическая формулировка начально-краевых условий подобна формулировке в задаче о распространении стационарной ударной волны:

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0, u = 0, h_2 = h_3 = 0, T = T_0, \text{ при } h(t=0) \leq x \leq H(t=0), \\ u(h(t), t) &= U(t), \sigma_1(H(t), t) = 0, \text{ при } t > 0, \end{aligned} \quad (4.21)$$

где  $\{x : h(t) \leq x \leq H(t)\}$  — область, занятая средой;  $U(t)$  — сплайн-функция, повторяющая форму первого профиля. Результаты расчета одного

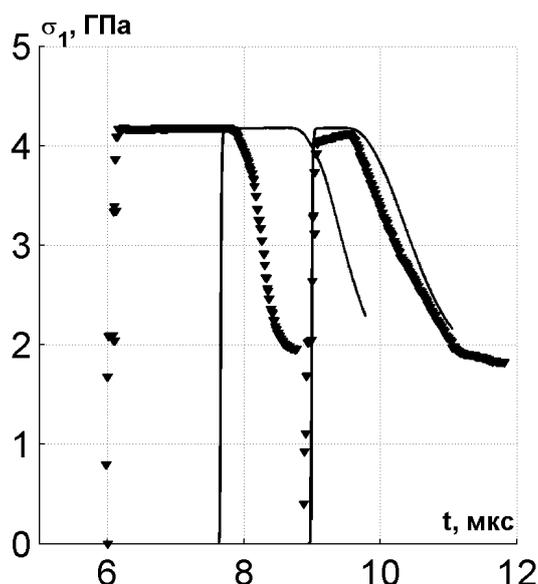


Рисунок 4.21 — Распространение  
УВ импульса в резине.

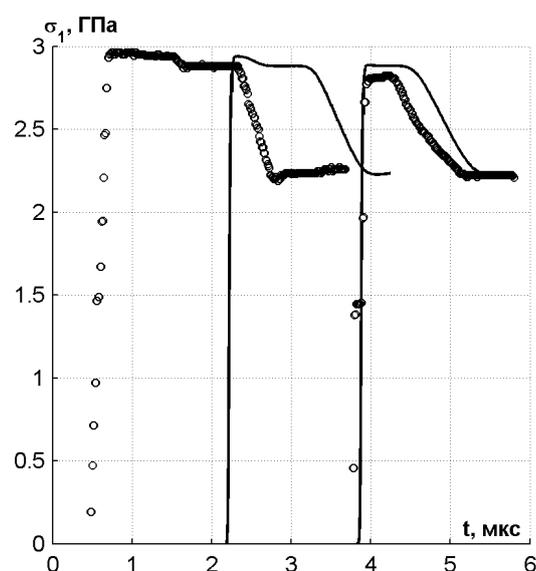


Рисунок 4.22 — Распространение  
УВ импульса в резине.

промежуточного профиля и одного, соответствующего второму экспериментальному, показаны на рис. 4.21 и 4.22 сплошными линиями.

#### 4.4 Затухание ударной волны

Задача о затухании ударной волны при взаимодействии с догоняющей волной разрежения представляет особый интерес с точки зрения проверки применимости моделей для описания ударно-волновых процессов. Как показали исследования [150; 151], многие модели, используемые для описания ударно-волновых процессов, в действительности неверно передают характер затухания амплитуды ударных волн при взаимодействии с догоняющей волной разрежения. Это означает, что применение таких моделей для решения задач ударно-волнового деформирования может привести к существенным количественным и качественным отличиям конечных результатов от наблюдаемых на практике (в экспериментах).

Одним из факторов, влияющих на темп затухания, является геометрия процесса (плоская, цилиндрическая, сферическая). Сказанное иллюстрирует рис. 4.23, на котором приведены результаты расчета затухания

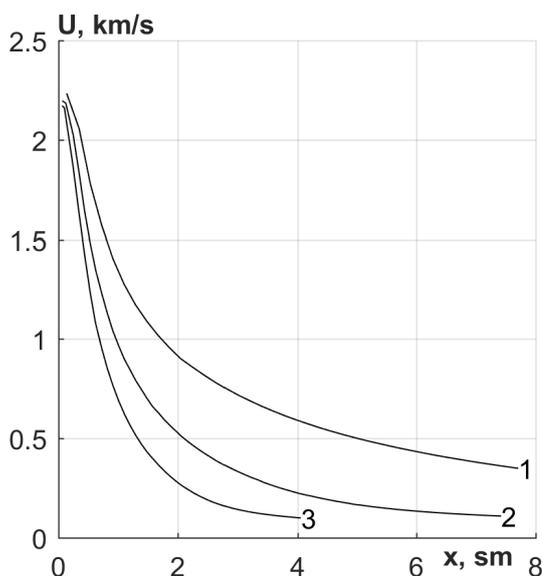


Рисунок 4.23 — Затухание УВ при 1 – плоской, 2 – цилиндрической и 3 – сферической симметрии.

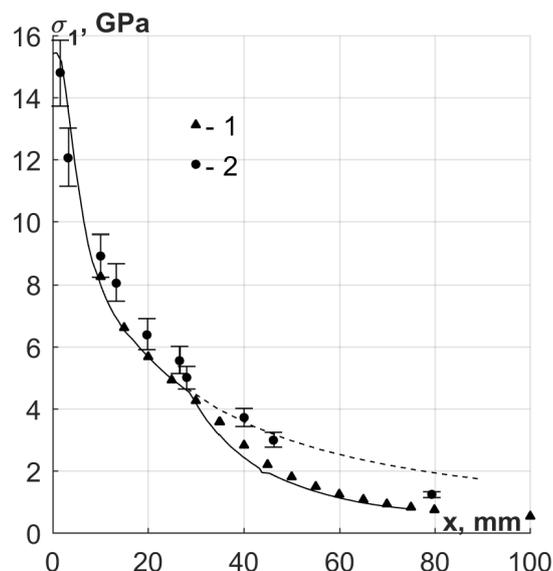


Рисунок 4.24 — Затухание УВ в ПММА.

для всех перечисленных типов симметрии, полученные при эквивалентных начальных данных. Естественно, что основой для проверки адекватности модели являются соответствующие экспериментальные данные. В доступной литературе отсутствуют сведения об экспериментах по исследованию затухания волн, созданных ударом пластин. В [113; 152] исследовали затухание ударной волны в ПММА, вызванной подрывом на поверхности плексигласового цилиндра заряда взрывчатого вещества, диаметр которого меньше диаметра образца. Данные этих экспериментов приведены на рис. 4.24: 1 – [113]; 2 – [152], линиями показаны результаты расчета. В расчёте в качестве граничных условий задавали скорость движения контактной поверхности в зависимости от времени (формулировка подобна (4.21)), начальное значение которой определяли из решения задачи о распаде разрыва между продуктами детонации и образца. Полагали, что скорость убывает в соответствии с изэнтропой продуктов детонации. Вид граничного условия показан на рис. 4.25.

Результаты расчета в плоском случае начиная с расстояния  $\approx 3$  см отклоняются от экспериментальных точек [113] (штриховая линия на рис. 4.24), но согласуются с данными [152]. Простая оценка с использованием скорости звука в сжатом веществе при размерах заряда ВВ,

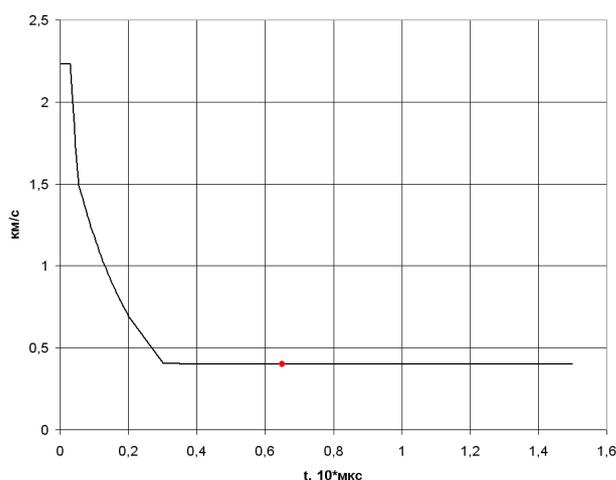


Рисунок 4.25 — Вид граничного условия.

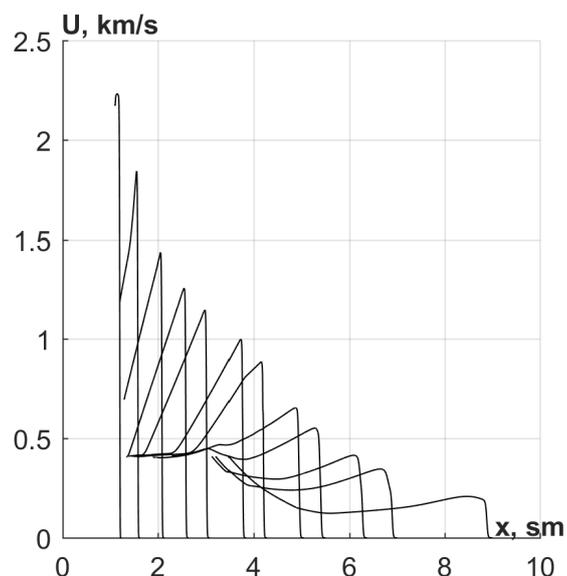


Рисунок 4.26 — Профили затухающего УВ-импульса в ПММА.

использованного в [113], показывает, что приблизительно на этом расстоянии происходит смыкание боковых волн разрежения на оси симметрии. Естественно предположить, что в этот момент меняется тип симметрии задачи и затухание происходит уже как в случае со сферической симметрией. Соответствующее изменение в расчете дает сплошную кривую, достаточно близкую к данным эксперимента. Момент переключения симметрии также отмечен красной точкой на рис. 4.25. Так как в [152] использовали заряды большего диаметра, процесс описывается в рамках плоского приближения.

Трансформация распространяющегося по образцу импульса, соответствующего сплошной кривой на рис. 4.24, показана на рис. 4.26.

На рис. 4.27 и 4.28 сплошными линиями приведены результаты расчетов задачи, описанной в конце предыдущего раздела – распространение ударного импульса в белой вакуумной резине. Символами показаны результаты соответствующего эксперимента. Граничное условие в расчёте задавалось сплайн-функцией, аппроксимирующей первый экспериментальный УВ-импульс. На этих рисунках продемонстрировано затухание ударной волны в белой вакуумной резине на небольшом расстоянии внутри образца.

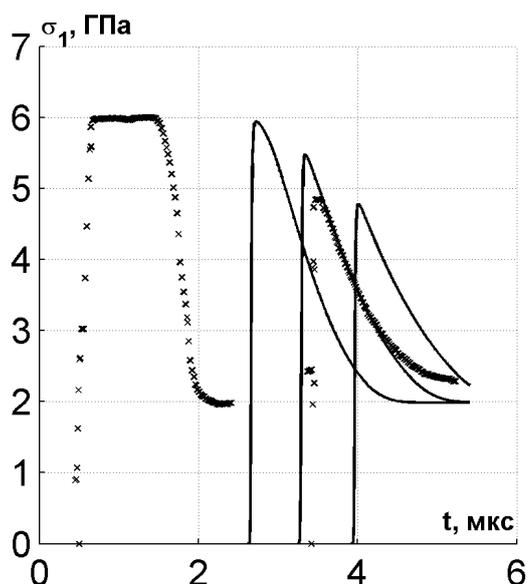


Рисунок 4.27 — Затухание  
УВ-импульса в резине.

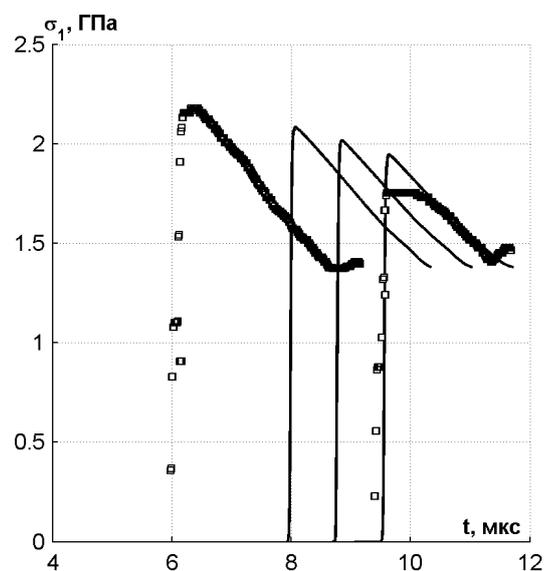


Рисунок 4.28 — Затухание  
УВ-импульса в резине.

#### 4.5 Моделирование откольного явления в ПММА

Постановка эксперимента по измерению скорости свободной поверхности (см. схему на рис. 4.10) хороша тем, что в исследуемую среду не вносится никаких посторонних возмущений. При определенных условиях эксперимента регистрируется так называемый откольный импульс.

При выходе ударной волны на свободную поверхность она отражается волной разрежения в материале. В зависимости от интенсивности этой волны в среде могут возникнуть растягивающие напряжения, воздействия которых будет достаточно, чтобы в какой-либо плоскости материал разрушился. В этом месте образуется новая свободная поверхность, с которой начинает распространяться волна сжатия к поверхности, на которую светит лазер. Эта волна сжатия и есть откольный импульс.

В реальных процессах зарождение откола происходит не в одной точке, а в некоторой зоне, и откол происходит в плоскости, которая первой перекрывается трещиной. Но это явление уже не одномерное, и такой процесс в одномерной постановке не может быть рассчитан. В одномерной постановке представляется реальным определить зону, в которой происходит зарождение трещин, и любая точка внутри этой зоны является одной из

вероятных точек реального откола. В процессе расчета зона вероятного откола может расширяться, но более оправдано сравнивать с экспериментом первоначальную точку, возникающую в самый первый момент времени.

При расчете откольных явлений в динамических процессах важно задаться правильным критерием разрушения. В работе [153] предложена экспоненциальная временная зависимость прочности оргстекла при ударной нагрузке, соответствующая кинетическому критерию прочности Журкова:

$$t = A \exp(-\alpha \sigma). \quad (4.22)$$

Из приводимых в ней экспериментальных результатов получаются следующие значения констант:  $A = 39.8$  мкс и  $\alpha = 19.14$  ГПа<sup>-1</sup>. Для расчета процесса разрушения при переменном растягивающем напряжении было использовано обобщение Бейли, суть которого в следующем. Для всех ячеек сетки, в которых выполняется условие:

$$\sigma_1(t, x_i) > 0, \quad (4.23)$$

на каждом шаге по времени считаем сумму:

$$\xi = \sum_{\Delta} \frac{\Delta}{t(\sigma_1)}, \quad (4.24)$$

где  $\Delta$  – текущий шаг по времени, в знаменателе стоит время, посчитанное по (4.22) при напряжении, которое было в данной точке на данный шаг по времени. Как только величина (4.24) станет равной или больше единицы в какой-либо точке (то есть напряжение было выдержано определенное время), то в этой точке вводится свободная поверхность (произошел откол). Далее расчет продолжается без каких-либо дополнительных условий.

На рис. 4.29 и 4.30 приведены результаты расчета, в котором моделировали соударение пластин с введенным критерием разрушения. Показаны расчетная скорость свободной поверхности и экспериментальные данные [154] регистрации скорости свободной поверхности лазерным интерферометром. На рис. 4.29 ударник 2.16 мм и мишень 8.3 мм из плексигласа, скорость ударника 850 м/с. На рис. 4.30 ударник – тонкая алюминиевая фольга 0.2 мм, плексигласовая мишень 8.3 мм, скорость удара 660 м/с.

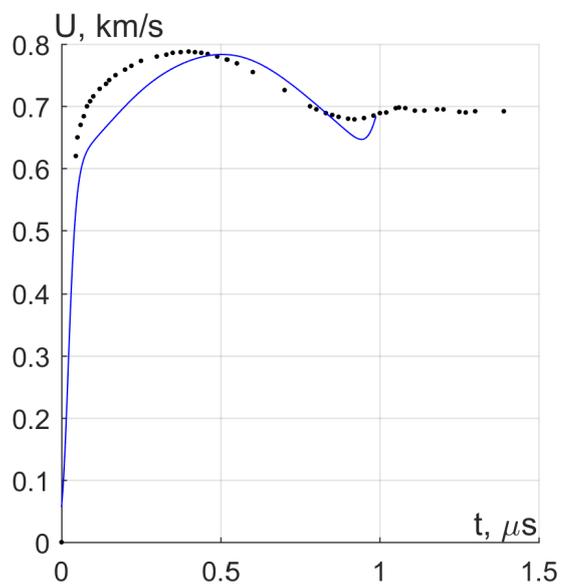


Рисунок 4.29 — Скорость свободной поверхности в ПММА с критерием разрушения.

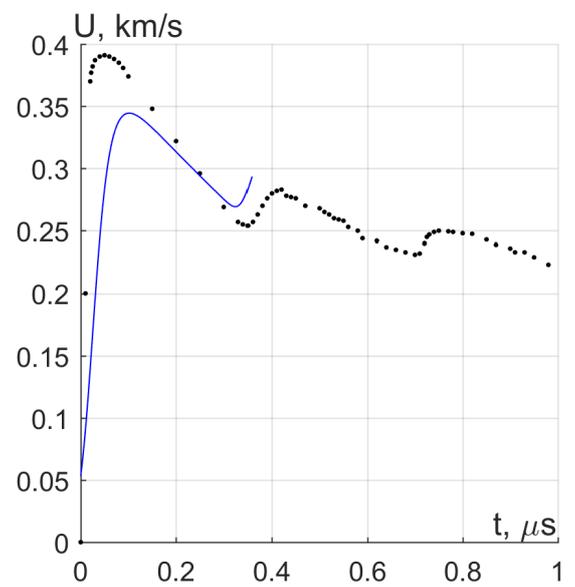


Рисунок 4.30 — Скорость свободной поверхности в ПММА с критерием разрушения.

## Заключение

Основные результаты работы:

1. Созданная модель вязкоупругого тела максвелловского типа применима для описания процессов квазистатического и динамического деформирования полимеров;
2. Для ПММА, ПТФЭ, эпоксидной смолы, резины, ПЭ построены уравнения состояния в виде зависимости свободной энергии от первого и второго инвариантов тензора деформаций. Сформулирован новый вид теплового слагаемого свободной энергии, позволяющий описать теплоёмкость полимера в зависимости от температуры и плотности, температуру за фронтом УВ в диапазоне до 60 ГПа, удобный для расчётов, интенсивно использующих УрС;
3. Для перечисленных полимеров построены зависимости времени релаксации касательных напряжений от параметров состояния среды;
4. Предложен и использован упрощённый метод определения параметров ВРКН, ответственных за описание предела упругости материала;
5. Применимость модели подтверждена сравнением результатов расчетов одномерных задач ударно-волнового деформирования с независимыми экспериментальными данными.

Автор выражает благодарность за помощь в доведении диссертации до окончательного вида Коробейникову С. Н., а также Юношеву А. С. за дополнительные советы и обсуждение результатов.

## Список литературы

1. *Годунов С. К.* Элементы механики сплошных сред и законы сохранения / С. К. Годунов, Е. И. Роменский. — Новосибирск : Научная книга, 1998.
2. *Максвелл Д. К.* Строение тел: статьи и речи / Д. К. Максвелл // — Москва : Наука, 1968. — С. 182—192.
3. *Годунов С. К.* Нестационарные уравнения нелинейной теории упругости в эйлеровых координатах / С. К. Годунов, Е. И. Роменский // Прикладная механика и техническая физика. — 1972. — № 6. — С. 124—144.
4. *Мержиевский Л. А.* Численное моделирование ударно-волновых процессов в металлах / Л. А. Мержиевский, А. Д. Реснянский // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 5. — С. 114—122.
5. *Мержиевский Л. А.* Расчет диаграмм динамического деформирования металлов и сплавов / Л. А. Мержиевский, А. В. Палецкий // Физическая мезомеханика. — 2001. — Т. 4, № 3. — С. 85—96.
6. *Воронин М. С.* Моделирование ударно-волновых процессов в алюминии с использованием малопараметрического уравнения состояния при нешаровом тензоре деформаций / М. С. Воронин, Е. И. Краус, Л. А. Мержиевский // Известия Алтайского ГУ. Серия: Математика и механика. — 2014. — Т. 81, № 1. — С. 32—35.
7. *Мержиевский Л. А.* Моделирование динамического сжатия поликристаллического  $Al_2O_3$  / Л. А. Мержиевский // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 6. — С. 85—94.
8. *Бушман А. В.* Модели уравнения состояния вещества / А. В. Бушман, В. Е. Фортов // Успехи физических наук. — 1983. — Июнь. — Т. 140, вып. 4. — С. 177—232.
9. *Годунов С. К.* Уравнение состояния упругой энергии металлов при нешаровом тензоре деформаций / С. К. Годунов, Н. С. Козин, Е. И. Роменский // Прикладная механика и техническая физика. — 1974. — № 2. — С. 123—128.

10. *Жарков В. Н.* Уравнения состояния твёрдых тел при высоких давлениях и температурах / В. Н. Жарков, В. А. Калинин. — Москва : Наука, 1968.
11. *Mulliken A. D.* Mechanics of the rate-dependent elastic-plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates / A. D. Mulliken, M. C. Boyce // International Journal of Solids and Structures. — 2006. — Март. — Т. 43, вып. 5. — С. 1331—1356.
12. *Jordan J. L.* Mechanical properties of Epon 826/DEA epoxy / J. L. Jordan, J. R. Foley, C. R. Siviour // Mechanics of Time-Dependent Materials. — 2008. — Сент. — Т. 12, вып. 3. — С. 249—272.
13. *Реснянский А. Д.* Численное решение динамических задач в модели вязкоупругого тела максвелловского типа : дис. ... канд. / Реснянский А. Д. — ИГиЛ, 1985.
14. Constitutive modeling of shock response of polytetrafluoroethylene / A. D. Resnyansky, N. K. Bourne, J. C. F. Millett, E. N. Brown // Journal of Applied Physics. — 2011. — Т. 110, вып. 3. — 033530(1—15).
15. *Хищенко К. В.* Температура и теплоёмкость полиметилметакрилата за фронтом сильных ударных волн / К. В. Хищенко // Теплофизика высоких температур. — 1997. — Т. 35, № 6. — С. 1002—1005.
16. Экспериментальные исследования свойств ударно-сжатого карбогала. Уравнения состояния карбогала и оргстекла / Л. Ф. Гударенко [и др.] // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 104—116.
17. Shock Wave Database, <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>. — 2015.
18. Caloric equations of state of structural materials / I. V. Lomonosov, A. V. Bushman, V. E. Fortov, K. V. Khishenko // AIP Conference Proceedings. — 1994. — Т. 309, вып. 1. — С. 133—136.
19. *Глушак Б. Л.* Полуэмпирическое уравнение состояния металлов с переменной теплоемкостью ядер и электронов / Б. Л. Глушак, Л. Ф. Гударенко, Ю. М. Стяжкин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Мат. моделирование физич. процессов. — 1991. — № 2. — С. 57—62.

20. *Вундерлих Б.* Теплоёмкость линейных полимеров / Б. Вундерлих, Г. Баур. — Москва : Мир, 1972.
21. *Wunderlich B.* Thermal Analysis of Polymeric Materials / B. Wunderlich. — Berlin : Springer-Verlag, 2005.
22. *Morris C. E.* The equation of state of polytetrafluoroethylene to 80 GPa / C. E. Morris, J. N. Fritz, R. G. McQueen // The Journal of Chemical Physics. — 1984. — Т. 80, вып. 10. — С. 5203—5218.
23. *Бордзиловский С. А.* Измерение яркостной температуры и сопутствующих оптических характеристик ударно сжатого полиметилметакрилата при 35 ГПа / С. А. Бордзиловский, С. М. Караханов // Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике: тез. докл. VII междунар. конф. — Новосибирск, 2010.
24. *Бордзиловский С. А.* Применение оптического пирометра для измерения температуры ударного сжатия фторопласта / С. А. Бордзиловский, С. М. Караханов, Д. С. Бордзиловский // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 93—101.
25. *Бордзиловский С. А.* Измерение яркостной температуры эпоксидной смолы при ударном сжатии / С. А. Бордзиловский, С. М. Караханов, К. В. Хищенко // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 138—142.
26. Temperature measurements for shocked polymethylmethacrylate, epoxy resin, and polytetrafluoroethylene and their equations of state / S. A. Bordzilovskii, S. M. Karakhanov, L. A. Merzhievskii, M. S. Voronin // Journal of Applied Physics. — 2016. — Т. 120, вып. 13. — С. 135903-1—135903-11.
27. Уравнения состояния политетрафторэтилена для расчета параметров ударного сжатия в мегабарном диапазоне давления / А. М. Молодец [и др.] // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 6. — С. 121—129.
28. *Boyce M. C.* Large inelastic deformation of glassy polymers. part I: rate dependent constitutive model / M. C. Boyce, D. M. Parks, A. S. Argon // Mechanics of Materials. — 1988. — Сент. — Т. 7, вып. 1. — С. 15—33.

29. *Govaert L. E.* The Influence of Intrinsic Strain Softening on Strain Localization in Polycarbonate: Modeling and Experimental Validation / L. E. Govaert, P. H. M. Timmermans, W. A. M. Brekelmans // Journal of Engineering Materials and Technology. — 2000. — Т. 122, ВЫП. 2. — С. 177—185.
30. *Anand L.* On modeling the micro-indentation response of an amorphous polymer / L. Anand, N. M. Ames // International Journal of Plasticity. — 2006. — Т. 22, ВЫП. 6. — С. 1123—1170.
31. A thermo-mechanically coupled theory for large deformations of amorphous polymers. Part I: Formulation / L. Anand, N. M. Ames, V. Srivastava, S. A. Chester // International Journal of Plasticity. — 2009. — Т. 25, ВЫП. 8. — С. 1474—1494.
32. *Eyring H.* Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates / H. Eyring // The Journal of Chemical Physics. — 1936. — Т. 4, ВЫП. 4. — С. 283—291.
33. *Roetling J. A.* Yield stress behaviour of polymethylmethacrylate / J. A. Roetling // Polymer. — 1965. — Т. 6, ВЫП. 6. — С. 311—317.
34. *Holt D. L.* The modulus and yield stress of glassy poly(methyl methacrylate) at strain rates up to 103 inch/inch/second / D. L. Holt // Journal of Applied Polymer Science. — 1968. — Т. 12, ВЫП. 7. — С. 1653—1659.
35. *Bauwens-Crowet C.* The compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain-rates / C. Bauwens-Crowet // Journal of Materials Science. — 1973. — Июль. — Т. 8, ВЫП. 7. — С. 968—979.
36. *Fotheringham D. G.* Comment on “the compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain-rates” / D. G. Fotheringham, B. W. Cherry, C. Bauwens-Crowet // Journal of Materials Science. — 1976. — Т. 11, ВЫП. 7. — С. 1368—1371.
37. *Fotheringham D. G.* The role of recovery forces in the deformation of polyethylene / D. G. Fotheringham, B. W. Cherry // Journal of Materials Science. — 1978. — Т. 13, ВЫП. 5. — С. 951—964.

38. *Povolo F.* Phenomenological description of strain rate and temperature-dependent yield stress of PMMA / F. Povolo, É. B. Hermida // Journal of Applied Polymer Science. — 1995. — Т. 58, вып. 1. — С. 55–68.
39. *Povolo F.* Temperature and strain rate dependence of the tensile yield stress of PVC / F. Povolo, G. Schwartz, É. B. Hermida // Journal of Applied Polymer Science. — 1996. — Т. 61, вып. 1. — С. 109–117.
40. A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures / J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, Y. Remond // Polymer. — 2005. — Июль. — Т. 46, вып. 16. — С. 6035–6043.
41. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress / J. Richeton [и др.] // International Journal of Solids and Structures. — 2006. — Т. 43, вып. 7/8. — С. 2318–2335.
42. Modeling and validation of the large deformation inelastic response of amorphous polymers over a wide range of temperatures and strain rates / J. Richeton [и др.] // International Journal of Solids and Structures. — 2007. — Дек. — Т. 44, вып. 24. — С. 7938–7954.
43. Compressive properties of extruded polytetrafluoroethylene / J. L. Jordan, C. R. Siviour, J. R. Foley, E. N. Brown // Polymer. — 2007. — Июнь. — Т. 48, вып. 14. — С. 4184–4195.
44. *Бартнев Г. М.* Релаксационные свойства полимеров / Г. М. Бартнев, А. Г. Бартенева. — Москва : Химия, 1992.
45. *Мержиевский Л. А.* Построение зависимости времени релаксации касательных напряжений от параметров состояния среды / Л. А. Мержиевский, С. А. Шамонин // Прикладная механика и техническая физика. — 1980. — № 5. — С. 170–179.
46. *Arruda E. M.* A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials / E. M. Arruda, M. C. Boyce // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 1993. — Февр. — Т. 41, вып. 2. — С. 389–412.

47. Применение релаксационной модели вязкоупругости при расчете одноосных однородных деформаций и уточнении интерполяционных формул максвелловской вязкости / С. К. Годунов, В. В. Денисенко, Н. С. Козин, Н. К. Кузьмина // Прикладная механика и техническая физика. — 1975. — № 5. — С. 162—167.
48. *Мержиевский Л. А.* Моделирование ударно-волнового деформирования полиметилметакрилата / Л. А. Мержиевский, М. С. Воронин // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 2. — С. 113—123.
49. *Косенков В. М.* Определение релаксационных и дислокационных характеристик металлов по диаграммам ударного сжатия / В. М. Косенков // Прикладная механика и техническая физика. — 2014. — Т. 55, № 4. — С. 33—42.
50. *Schuler K. W.* Propagation of steady shock waves in polymethyl methacrylate / K. W. Schuler // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 1970. — Т. 18, вып. 4. — С. 277—293.
51. *Nunziato J. W.* Propagation of steady shock waves in non-linear thermoviscoelastic solids / J. W. Nunziato, E. K. Walsh // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 1973. — Т. 21, вып. 5. — С. 317—335.
52. *Menikoff R.* Constitutive model for polymethyl methacrylate at high pressure / R. Menikoff // Journal of Applied Physics. — 2004. — Т. 96, вып. 12. — С. 7696—7704.
53. *Jiao T.* Pressure-sensitivity and tensile strength of an elastomer at high strain rates / T. Jiao, R. J. Clifton, S. E. Grunsel // AIP Conference Proceedings. — 2007. — Т. 955. — С. 707—710.
54. *Jiao T.* Pressure-sensitivity and constitutive modeling of an elastomer at high strain rates / T. Jiao, R. J. Clifton, S. E. Grunsel // AIP Conference Proceedings. — 2009. — Т. 1195. — С. 1229—1232.
55. *Clements B. E.* A continuum glassy polymer model applicable to dynamic loading / B. E. Clements // Journal of Applied Physics. — 2012. — Т. 112, вып. 8. — С. 083511.

56. *Popova T. V.* Numerical investigations of shock wave propagation in polymethylmethacrylate / Т. В. Попова, А. Е. Mayer, К. В. Khishchenko // Journal of Physics: Conference Series. — 2015. — Т. 653. — С. 012045.
57. *Popova T. V.* Two-dimensional modeling of high-velocity impingement of polymethylmethacrylate plates / Т. В. Попова, А. Е. Mayer, К. В. Khishchenko // Journal of Physics: Conference Series. — 2016. — Т. 774. — С. 012066.
58. *Куликовский А. Г.* Математические вопросы численного решения гиперболических систем уравнений / А. Г. Куликовский, Н. В. Погорелов, А. Ю. Семенов. — Москва : Физматлит, 2012.
59. *Romenskii E. I.* Hyperbolic equations of Maxwell's nonlinear model of elastoplastic heat-conducting media / E. I. Romenskii // Siberian Mathematical Journal. — 1989. — Т. 30, вып. 4. — С. 606—625.
60. *Годунов С. К.* Симметрические гиперболические уравнения нелинейной теории упругости / С. К. Годунов, И. М. Пешков // Журнал вычислительной математики и математической физики. — 2008. — Т. 48, № 6. — С. 1034—1055.
61. *Годунов С. К.* Термодинамически согласованная нелинейная модель упругопластической среды Максвелла / С. К. Годунов, И. М. Пешков // Журнал вычислительной математики и математической физики. — 2010. — Т. 50, № 8. — С. 1481—1498.
62. *Barton P. T.* An Eulerian finite-volume scheme for large elastoplastic deformations in solids / P. T. Barton, D. Drikakis, E. I. Romenski // International Journal for Numerical Methods in Engineering. — 2010. — Т. 81, вып. 4. — С. 453—484.
63. *Barton P.* On Computational Modelling Of Strain-Hardening Material Dynamics / P. Barton, E. Romenski // Communications in Computational Physics. — 2012. — Т. 11, № 5. — С. 1525—1546.
64. Моделирование ударно-волновых процессов в упругопластических материалах на различных (атомный, мезо и термодинамический) структурных уровнях / С. К. Годунов, С. П. Киселёв, И. М. Куликов,

- В. И. Мали. — Москва-Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2014.
65. *Peshkov I.* A hyperbolic model for viscous Newtonian flows / I. Peshkov, E. Romenski // *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. — 2014. — Т. 28, вып. 1/2. — С. 85—104.
66. High order ADER schemes for a unified first order hyperbolic formulation of continuum mechanics: Viscous heat-conducting fluids and elastic solids / M. Dumbser, I. Peshkov, E. Romenski, O. Zanotti // *Journal of Computational Physics*. — 2016. — Т. 314. — С. 824—862.
67. A unified framework for the construction of one-step finite volume and discontinuous Galerkin schemes on unstructured meshes / M. Dumbser, D. S. Balsara, E. F. Toro, C. Munz // *Journal of Computational Physics*. — 2008. — Т. 227. — С. 8209—8253.
68. ADER schemes on unstructured meshes for nonconservative hyperbolic systems: Applications to geophysical flows / M. Dumbser, C. M., C. Parés, E. F. Toro // *Journal of Computational Physics*. — 2009. — Т. 38. — С. 1731—1748.
69. *Gavrilyuk S. L.* Modelling wave dynamics of compressible elastic materials / S. L. Gavrilyuk, N. Favrie, R. Saurel // *Journal of Computational Physics*. — 2008. — Т. 227. — С. 2941—2969.
70. Eulerian adaptive finite-difference method for high-velocity impact and penetration problems / P. T. Barton, R. Deiterding, D. Meiron, D. Pullin // *Journal of Computational Physics*. — 2013. — Т. 240. — С. 76—99.
71. *Бартенев Г. М.* Физика и механика полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленеv. — Москва : Высшая школа, 1983.
72. *Бартенев Г. М.* Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. — Ленинград : Химия, 1990.
73. *Алфрей Т.* Механические свойства высокополимеров / Т. Алфрей. — Москва : Изд-во иностранной литературы, 1952.

74. *Fleck N. A.* High Strain-Rate Shear Response of Polycarbonate and Polymethyl Methacrylate / N. A. Fleck, W. J. Stronge, J. H. Liu // Proceedings of the royal society A. — 1990. — Июнь. — Т. 429, вып. 1877. — С. 459—479.
75. *Ward I. M.* An Introduction to the mechanical properties of solid polymers / I. M. Ward, J. Sweeney. — Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 2004.
76. *Мержиевский Л. А.* Модели деформирования при интенсивных динамических нагрузках (обзор) / Л. А. Мержиевский // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 12, № 2. — С. 144—160.
77. *Yamamoto T.* Molecular dynamics modeling of polymer crystallization from the melt / T. Yamamoto // Polymer. — 2004. — Февр. — Т. 45, вып. 4. — С. 1357—1364.
78. *Yashiro K.* Molecular dynamics simulation of polyethylene under cyclic loading: Effect of loading condition and chain length / K. Yashiro // International Journal of Mechanical Sciences. — 2010. — Февр. — Т. 52, вып. 2. — С. 136—145.
79. *Blonski S.* Molecular-dynamics simulations of stress relaxation in metals and polymers / S. Blonski, W. Brostow, J. Kubat // Physical Review B. — 1994. — Март. — Т. 49, вып. 10. — С. 6494—6500.
80. *Brostow W.* Tribological Behavior of Polymers Simulated by Molecular Dynamics / W. Brostow, J. A. Hinze, R. Simões // Journal of Materials Research. — 2004. — Март. — Т. 19, вып. 3. — С. 851—856.
81. *Hilbig T.* Simulating scratch behavior of polymers with mesoscopic molecular dynamics / T. Hilbig, W. Brostow, R. Simoes // Materials Chemistry and Physics. — 2013. — Апр. — Т. 139, вып. 1. — С. 118—124.
82. Polymer indentation with mesoscopic molecular dynamics / J. R. Rocha, K. Z. Yang, T. Hilbig, W. Brostow // Journal of Materials Research. — 2013. — Ноябрь. — Т. 28, вып. 21. — С. 3043—3052.
83. Компьютерное моделирование деформирования эластомеров / С. Н. Коробейников, В. Д. Кургузов, А. Ю. Ларичкин, А. А. Олейников // Известия АлтГУ. — 2014. — Т. 81, № 1. — С. 165—169.

84. *Hughes T. J. R.* Numerical Implementation of Constitutive Models: Rate-Independent Deviatoric Plasticity / T. J. R. Hughes // Т. 6. — Springer Netherlands, 1984. — Гл. Theoretical foundation for large-scale computations for nonlinear material behavior. С. 29—63.
85. Elasticity of entangled networks / R. Ball, M. Doi, F. Edwards, M. Warner // Polymer. — 1981. — Август. — Т. 22, вып. 8. — С. 1010—1018.
86. *Edwards S.* The effect of entanglements in rubber elasticity / S. Edwards, T. Vilgis // Polymer. — 1986. — Апрель. — Т. 27, вып. 4. — С. 483—492.
87. *James H. M.* Theory of the Elastic Properties of Rubber / H. M. James, E. Guth // The Journal of Chemical Physics. — 1943. — Т. 11, вып. 10. — С. 455—480.
88. *Wu P. D.* On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers / P. D. Wu, E. V. D. Giessen // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 1993. — Март. — Т. 41, вып. 3. — С. 427—456.
89. *Stepho R. F. T.* Modelling the elastic behaviour of real chains in polymer networks / R. F. T. Stepto, D. J. Taylor // Macromolecular Symposia. — 1995. — Апрель. — Т. 93, вып. 1. — С. 261—268.
90. *Stepho R. F. T.* Molecular modelling of the elastic behaviour of polymer chains in networks. Comparison of polymethylene and poly(dimethylsiloxane) / R. F. T. Stepto, D. J. R. Taylor // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. — 1995. — Т. 91, вып. 16. — С. 2639—2647.
91. *Flory P. J.* Configuration of the Poly-(dimethylsiloxane) Chain. III. Correlation of Theory and Experiment / P. J. Flory, V. Crescenzi, J. E. Mark // Journal of the American Chemical Society. — 1964. — Январь. — Т. 86, вып. 2. — С. 146—152.
92. Computer Simulation Studies of Molecular Orientation and the Stress-Optical Properties of Polyethylene Networks / D. J. R. Taylor, R. F. T. Stepto, R. A. Jones, I. M. Ward // Macromolecules. — 1999. — Март. — Т. 32, вып. 6. — С. 1978—1989.

93. Computer Simulation Studies of Molecular Orientation in Polyethylene Networks: Orientation Functions and the Legendre Addition Theorem / J. I. Cail [и др.] // *Macromolecules*. — 2000. — Май. — Т. 33, вып. 13. — С. 4966—4971.
94. *Bergström J. S.* Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers / J. S. Bergström, M. C. Boyce // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 1998. — Май. — Т. 46, вып. 5. — С. 931—954.
95. *Семенов В. К.* Математическая модель вязкоупругого поведения резины при циклическом нагружении / В. К. Семенов, А. Е. Белкин // *Известия высших учебных заведений*. — 2014. — № 2. — С. 46—51.
96. *Белкин А. Е.* Математическая модель вязкоупругого поведения полиуретана при сжатии с умеренно высокими скоростями деформирования / А. Е. Белкин, И. З. Даштиев, В. К. Семенов // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”*. — 2014. — № 6. — С. 44—58.
97. Constitutive modeling of ultra-high molecular weight polyethylene under large-deformation and cyclic loading conditions / J. S. Bergström, S. M. Kurtz, C. M. Rimnac, A. A. Edidin // *Biomaterials*. — 2002. — Июнь. — Т. 23, вып. 11. — С. 2329—2343.
98. *Bergström J. S.* Prediction of multiaxial mechanical behavior for conventional and highly crosslinked UHMWPE using a hybrid constitutive model / J. S. Bergström, C. M. Rimnac, S. M. Kurtz // *Biomaterials*. — 2003. — Апр. — Т. 24, вып. 8. — С. 1365—1380.
99. *Bergström J. S.* An Advanced Thermomechanical Constitutive Model for UHMWPE / J. S. Bergström, J. E. Bischoff // *International Journal of Structural Changes in Solids*. — 2010. — Апр. — Т. 2, № 1. — С. 13—39.
100. *Quintavalla S. J.* Extension of the Bergström-Boyce Model to High Strain Rates / S. J. Quintavalla, S. H. Johnson // *Rubber Chemistry and Technology*. — 2004. — Ноябрь. — Т. 77, № 5. — С. 972—981.

101. *Korobeynikov S. N.* Лагранжева формулировка определяющих соотношений гиперупругого материала Генки / С. Н. Коробейников, А. А. Олейников // Дальневосточный математический журнал. — 2011. — Т. 11, № 2. — С. 155—180.
102. Численная реализация лагранжевой формулировки определяющих соотношений изотропного гиперупругого материала Генки / С. Н. Коробейников [и др.] // Дальневосточный математический журнал. — 2013. — Т. 13, № 2. — С. 222—249.
103. *Murnaghan F. D.* Finite deformation of an elastic solid / F. D. Murnaghan. — Dover Press, 1951.
104. *Khishchenko K. V.* High-temperature, high-pressure equation of state for polymer materials / K. V. Khishchenko, V. E. Fortov, I. V. Lomonosov // AIP Conference Proceedings. — 1998. — Т. 429, вып. 1. — С. 103—106.
105. *Clements B. E.* Low-Pressure Equation of State of Polymers / B. E. Clements // AIP Conference Proceedings. — 2006. — Т. 845, вып. 1. — С. 57—60.
106. *Clements B. E.* Nonequilibrium volumetric response of shocked polymers / B. E. Clements // AIP Conference Proceedings. — 2010. — Т. 1195, вып. 1. — С. 1223—1228.
107. *Bu H. S.* Heat capacities of solid, branched macromolecules / H. S. Bu, W. Aycock, B. Wunderlich // Polymer. — 1987. — Т. 28, вып. 7. — С. 1165—1176.
108. *Lau S. F.* The thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene / S. F. Lau, H. Suzuki, B. Wunderlich // Journal of Polymer Science B: Polymer Physics. — 1984. — Т. 22, вып. 3. — С. 379—405.
109. *Millett J. C. F.* The deviatoric response of polymethylmethacrylate to one-dimensional shock loading / J. C. F. Millett, N. K. Bourne // Journal of Applied Physics. — 2000. — Т. 88, вып. 12. — С. 7037—7040.
110. *Bat'kov Y. V.* Shear stresses in polymers under shock compression / Y. V. Bat'kov, S. A. Novikov, N. D. Fishman // AIP Conference Proceedings. — 1996. — Т. 370, вып. 1. — С. 577—580.

111. *Gupta Y. M.* Determination of the impact response of PMMA using combined compression and shear loading / Y. M. Gupta // Journal of Applied Physics. — 1980. — Т. 51, вып. 10. — С. 5352—5361.
112. *Millett J. C. F.* The behavior of an epoxy resin under one-dimensional shock loading / J. C. F. Millett, N. K. Bourne, N. R. Barnes // Journal of Applied Physics. — 2002. — Т. 92, вып. 11. — С. 6590—6594.
113. *Liddiard T. P. J.* The compression of polymethyl methacrylate by low amplitude shock wave / T. P. J. Liddiard // Proceedings: Fourth Symposium (International) on Detonation. — 1965. — С. 214—221.
114. Исследование плексигласа и тефлона в волнах повторного ударного сжатия и изэнтропической разгрузки. Уравнение состояния полимеров при высоких плотностях энергии / А. В. Бушман [и др.] // Доклады Академии Наук. — 1993. — Т. 329, № 5. — С. 581—584.
115. *Кормер С. Б.* Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков / С. Б. Кормер // Успехи физических наук. — 1968. — Т. 94, вып. 4. — С. 641—687.
116. *Rosenberg Z.* Direct measurement of temperature in shock-loaded polymethylmethacrylate with very thin copper thermistors / Z. Rosenberg, Y. Parton // Journal of Applied Physics. — 1984. — Т. 56, вып. 7. — С. 1921—1926.
117. *Павловский М. П.* Измерения скорости звука в ударно-сжатых кварците, доломите, ангидрите, хлористом натрия, парафине, плексигласе, полиэтилене и фторопласте-4 / М. П. Павловский // Прикладная механика и техническая физика. — 1976. — № 5. — С. 136—139.
118. *Калашников Н. Г.* Ударное сжатие политетрафторэтилена до давлений  $\sim 1.7$  мбар / Н. Г. Калашников, Л. В. Кулешова, М. Н. Павловский // Прикладная механика и техническая физика. — 1972. — № 4. — С. 187—191.
119. *K. K. Krupnikov V. P. K.* Equations of State and Matter Transformation Parameters Under Shock Compression for Epoxy Resin / V. P. K. K. K. Krupnikov // Shock Waves @ Marseille III. — Berlin : Springer, 1995. — С. 301—306.

120. Thermal behavior of epoxy resins / M. Varma-Nair, B. Wunderlich, J. Grebowicz, R. Bauer // *Thermochimica Acta*. — 1993. — Т. 226. — С. 99—106.
121. *Marsh S. P.* LASL Shock Hugoniot Data / S. P. Marsh. — Berkeley : Univ. California Press., 1980.
122. Влияние ионизирующего излучения на механические свойства полимеров / Л. А. Мерзиевский [и др.] // Труды V Российской научно-технической конференции РЕСУРС И ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ. — Екатеринбург : ИМАШ УрО РАН, 2011. — Электрон. оптич. диск, вкладка «Публикации».
123. *Бартенев Г. М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров / Г. М. Бартенев. — Москва : Химия, 1979.
124. *Ферри Д.* Вязкоупругие свойства полимеров / Д. Ферри. — Москва : Инлитиздат, 1963.
125. *Берштейн В. А.* Взаимосвязь основных релаксационных переходов в полимерах. Величина сегмента, характер и степень кооперативности молекулярного движения вблизи температуры стеклования / В. А. Берштейн, В. М. Егоров, Ю. А. Емельянов // *Высокомолекулярные соединения*. — 1985. — Т. 27, 11А. — С. 2451—2457.
126. *Берштейн В. А.* Общий механизм  $\beta$ -перехода в полимерах / В. А. Берштейн, В. М. Егоров // *Высокомолекулярные соединения*. — 1985. — Т. 27, 11А. — С. 2440—2451.
127. Influence of Temperature and Strain Rate on the Compressive Behavior of PMMA and Polycarbonate Polymers / W. R. Blumenthal [и др.] // *AIP Conference Proceedings*. — 2002. — Т. 620, вып. 1. — С. 665—668.
128. A thermo-mechanically coupled theory for large deformations of amorphous polymers. Part II: Applications / N. M. Ames, V. Srivastava, S. A. Chester, L. Anand // *International Journal of Plasticity*. — 2009. — Авг. — Т. 25, вып. 8. — С. 1495—1539.
129. *Chou S. C.* The effect of strain rate and heat developed during deformation on the stress-strain curve of plastics / S. C. Chou, K. D. Robertson, J. H. Rainey // *Experimental Mechanics*. — 1973. — Окт. — Т. 13, вып. 10. — С. 422—432.

130. *Козлов Г. В.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров / Г. В. Козлов, Д. С. Сандитов. — Новосибирск : ВО "Наука", 1994.
131. *Rae P. J.* The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression / P. J. Rae, D. M. Dattelbaum // *Polymer*. — 2004. — Окт. — Т. 45, вып. 22. — С. 7615—7625.
132. A new strain path to inducing phase transitions in semi-crystalline polymers / E. N. Brown [и др.] // *Polymer*. — 2007. — Апр. — Т. 48, вып. 9. — С. 2531—2536.
133. *Chen W.* Constitutive behavior of Epon 828/T-403 at various strain rates / W. Chen, B. Zhou // *Mechanics of Time-Dependent Materials*. — 1998. — Т. 2, вып. 2. — С. 103—111.
134. *Lindholm U. S.* Some experiments with the split hopkinson pressure bar / U. S. Lindholm // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 1964. — Нояб. — Т. 12, вып. 5. — С. 317—335.
135. Experimental characterisation and constitutive modelling of RTM-6 resin under impact loading / R. Gerlach, C. R. Siviour, N. Petrinic, J. Wiegand // *Polymer*. — 2008. — Май. — Т. 49, вып. 11. — С. 2728—2737.
136. *Amin A. F. M. S.* An improved hyperelasticity relation in modeling viscoelasticity response of natural and high damping rubbers in compression: experiments, parameter identification and numerical verification / A. F. M. S. Amin, M. S. Alam, Y. Okui // *Mechanics of Materials*. — 2002. — Февр. — Т. 34, вып. 2. — С. 75—95.
137. *Yang L. M.* A visco-hyperelastic approach to modelling the constitutive behaviour of rubber / L. M. Yang, V. P. W. Shim, C. T. Lim // *International Journal of Impact Engineering*. — 2000. — Июль. — Т. 24, вып. 6/7. — С. 545—560.
138. *Кокошвили С. М.* Методы динамических испытаний жёстких полимеров / С. М. Кокошвили. — Рига : Зинатне, 1978.
139. *Мержиевский Л. А.* Метод расчета течений вязкоупругой среды / Л. А. Мержиевский // *Динамика сплошной среды. Динамика твёрдого тела*. — 1980. — № 45. — С. 141—151.

140. Численное решение многомерных задач газовой динамики / С. К. Годунов [и др.]. — Москва : Наука, 1976.
141. *Barker L. M. Shock-Wave Studies of PMMA, Fused Silica, and Sapphire / L. M. Barker, R. E. Hollenbach // Journal of Applied Physics. — 1970. — Т. 41, вып. 10. — С. 4208—4226.*
142. *Gupta S. C. Piezoresistance response of longitudinally and laterally oriented ytterbium foils subjected to impact and quasi-static loading / S. C. Gupta, Y. M. Gupta // Journal of Applied Physics. — 1985. — Т. 57, вып. 7. — С. 2464—2473.*
143. *Караханов С. М. Динамическое поведение политетрафторэтилена в волнах сжатия и разгрузки / С. М. Караханов, С. А. Бордзиловский // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 5. — С. 109—118.*
144. *Бордзиловский С. А. Распространение импульса напряжения по ударно-сжатому фторопласту / С. А. Бордзиловский, С. М. Караханов // Физика горения и взрыва. — 1992. — № 3. — С. 118—119.*
145. *Bourne N. K. Dynamic response of binders; teflon, estane<sup>TM</sup> and Kel-F-800<sup>TM</sup> / N. K. Bourne, G. T. I. Gray // Journal of Applied Physics. — 2005. — Т. 98, вып. 12. — 123503(1—9).*
146. *Bourne N. K. Shock, release and Taylor impact of the semicrystalline thermoplastic polytetrafluoroethylene / N. K. Bourne, G. T. I. Gray // Journal of Applied Physics. — 2008. — Т. 103, вып. 7. — 074902(1—9).*
147. *Appleby-Thomas G. J. The variation in lateral and longitudinal stress gauge response within an RTM 6 epoxy resin under one-dimensional shock loading / G. J. Appleby-Thomas, P. J. Hazell, C. Stennett // Journal of Materials Science. — 2009. — Т. 44, вып. 22. — С. 6187—6198.*
148. Экспериментальные профили ударных волн в конденсированных веществах / Г. И. Канель, С. В. Разоренов, А. В. Уткин, В. Е. Фортков. — Москва : Физматлит, 2008.
149. Поведение резины в ударных волнах и волнах разрежения / Ю. Б. Калмыков [и др.] // Прикладная механика и техническая физика. — 1990. — № 1. — С. 126—130.

150. *Кузьмицкий И. В.* О влиянии фазовых превращений на фронте ударной волны в ПММА на темп затухания волны и её структуру / И. В. Кузьмицкий // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. — Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005.
151. *Мержиевский Л. А.* О выборе модели для описания затухания ударных волн в металлах / Л. А. Мержиевский, А. Д. Реснянский // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 1. — С. 99—105.
152. *Bourne N. K.* Measurement of the pressure pulse from a detonating explosive / N. K. Bourne, A. M. Milne, R. A. Biers // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2005. — Т. 38, вып. 12. — С. 1984—1988.
153. Динамическая ветвь временной зависимости прочности полиметилметакрилата / Е. П. Евсеенко, Е. Л. Зильбербранд, Н. А. Златин, Г. С. Пугачев // Письма в ЖТФ. — 1977. — Т. 3, № 14.
154. *Пархоменко И. П.* Откольная прочность плексигласа / И. П. Пархоменко, А. В. Уткин //. — Москва : ИВТАН, 1990. — Гл. Исследование свойств веществ в экстремальных условиях. С. 126—130.