

УДК 539.3
MSC2020 74A50

© К. А. Чехонин¹

О термодинамической согласованности связанной модели отверждения эластомера при конечных деформациях

В рамках двухкомпонентной среды на основе феноменологического подхода разработана система определяющих уравнений, описывающих термомеханическое поведение эластомера в условиях протекания реакции отверждения (вулканизации). Модель предназначена для описания напряженно-деформированного состояния в температурном диапазоне, охватывающем интервалы реализации фазовых и релаксационных переходов при конечных деформациях. Основные уравнения термо-механо-химии оказываются связанными со взаимным влиянием напряженно-деформированного состояния отверждаемого эластомера и кинетики реакции. Приведены результаты численных экспериментов, демонстрирующих возможность описания характерных особенностей деформационных процессов, свойственных эластомерам при отверждении.

Ключевые слова: *эластомер, вулканизация, термодинамическое согласование, конечные деформации.*

DOI: <https://doi.org/10.47910/FEMJ202211>

Введение

Актуальность и необходимость исследований особенностей деформационных процессов в эластомерах обусловлена тем, что, во-первых, адекватное моделирование напряженно-деформированного состояния актуально для эластомеров и композитов на их основе на всех этапах технологических процессов изготовления и эксплуатации изделий из них; во-вторых, практически отсутствуют модели, позволяющие описывать сложные взаимосвязи процессов тепловыделения, вулканизации, с эволюцией и взаимным влиянием напряженно-деформированного состояния и кинетики реакции (связанная модель) при конечных деформациях. Активный этап экспериментально-теоретических исследований термомеханического поведения эластомеров следует

¹Вычислительный центр ДВО РАН, 680063, г. Хабаровск, ул. Ким-Ю-Чена, 65. Электронная почта: lex7861@rambler.ru

отнести к середине XX века. В это время базовые теоретические положения были изложены в трудах [1–4] исследователей из различных школ советских механиков: Н. Х. Арутюняна, Г. В. Виноградова, А. А. Ильюшина, А. Ю. Ишлинского, Ю. Н. Работнова, Л. И. Седова и других. Вопросам моделирования термомеханического поведения эластомеров посвящено также большое число зарубежных исследований. За последние два десятилетия был предложен ряд моделей для описания деформаций эластомеров и композитов на их основе, часть из которых основана на чисто феноменологическом подходе, например, работы [5–7], на аппроксимации экспериментальных результатов [8, 9]. Физически обоснованные модели предложены в работах [10, 11] и других. Большинство усилий моделирования посвящено исследованию механического поведения эластомеров в широком температурном диапазоне. Интерес к вопросам термомеханического поведения эластомеров и композитов на их основе при фазовых превращениях и релаксационных переходах вызван все более широким использованием их в очень важных областях ракетно-космической, авиационной, автомобильной техники и т.д. Свойства эластомеров и композитов на их основе очень сложные и обусловлены их микроструктурой и многими протекающими физико-химическими процессами, например, процесс вулканизации сопровождается химической усадкой, а при различных режимах деформирования может проявляться кристаллизация, диффузия компонентов смеси, старение, эффекты Маллинза и Пойтинга [8–12]. Важная особенность деформационного состояния — способность к большим деформациям с ограничением на сжимаемость (коэффициент Пуансона стремится к $1/2$, а объемный модуль сжатия — к бесконечности). В работах [12–18] предложена термо-химо-механическая модель отверждения высоконаполненных вязкоупругих композитов с бутилкаучуковой матрицей, при малых деформациях учитывающая ее химическую усадку. Модель основана на вариационном принципе Германа [19] с введением функции гидростатического давления (смешанная формулировка: вектор перемещений — гидростатическое давление). Однако построить корректную связанную модель отверждения эластомера с использованием этого принципа в условиях больших деформаций оказалось практически невозможным без специальных преобразований в диссипативном потенциале [20]. Следует отметить, в настоящее время практически отсутствуют и модели вулканизации (отверждения) эластомера, учитывающие влияние напряженно-деформированного состояния на кинетику реакции. В настоящей работе на основе гибридного потенциала энергии формулируются определяющие уравнения вулканизации эластомера при конечных деформациях в связанной термо-химо-вязкоупругой постановке. Термодинамические химические силы зависят от температуры индукционного периода реакции и деформационных процессов в системе, а вязкоупругие свойства отверждаемого эластомера — от глубины конверсионных превращений.

1. Определяющие уравнения при отверждении эластомерных композитов

Предлагаемый вариант определяющих соотношений позволяет описать взаимосвязь термомеханического поведения эластомера с протекающим в нем фазовым

переходом.

Для описания пространственно-временного изменения температуры T , а также степени вулканизации α предлагается использовать систему дифференциальных уравнений, включающую в себя уравнение нестационарной теплопроводности

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla_i \lambda \nabla_i T + Q_\nu, \quad Q_\nu = Q \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (1)$$

и макрокинетическое уравнение реакции вулканизации эластомера [15, 16]

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \varkappa \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (\alpha_{\max} - \alpha)^n, \quad \alpha = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \in [0, 1], \quad (2)$$

где \varkappa — параметр скорости реакции, n — порядок реакции, Q_ν — тепловой эффект реакции, $\alpha_{\max} \approx 1$ — максимальная глубина завершенности реакции, t — время, E — энергия активации реакции, R — универсальная газовая постоянная, ρ — плотность, C_p — теплоемкость, λ — теплопроводность. Предполагается, что наполнитель инертный и не влияет на кинетику реакции, а реагирующие компоненты в эластомере представляют собой закрытую термодинамическую систему и находятся в стехиометрическом соотношении. Плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности определяются по известным соотношениям осреднения (для композита) и функциональной зависимости от степени отверждения и температуры [15, 16].

Определяющие уравнения термомеханического поведения отверждаемого эластомера получаем в рамках двухкомпонентной среды на основе феноменологического подхода. Отверждаемая среда представляется в виде микстуры жидких и твердых микроструктур. Их относительная концентрация определяется степенью завершенности реакции и сопровождается химической усадкой. Почти несжимаемые эластомеры очень чувствительны к объемным термохимическим деформациям, а гидростатическое давление оказывает влияние на кинетику реакции.

Для начала рассмотрим особенности построения определяющих уравнений для отверждаемой вязкоупругой среды при малых деформациях, обусловленных только химической усадкой. Напряжение в отверждаемом материале изменяется при условии изменения его деформационного состояния, т.е. $\dot{\sigma} = 0$ при $\dot{\varepsilon} = 0$. Представим свободную энергию Гельмгольца в виде суммы вкладов механической и химической, зависящей от усадочных деформаций и степени отверждения $\Psi = \bar{\Psi}(\boldsymbol{\varepsilon}_e, \alpha) = \bar{\Psi}_m(\boldsymbol{\varepsilon}_e) + \bar{\Psi}_{ch}(\alpha)$, где полный тензор деформаций представлен в виде суммы механических $\boldsymbol{\varepsilon}_e$, вязких (девиаторных) \boldsymbol{e}_v и объемных (усадочных) $\boldsymbol{\varepsilon}_s^{vol}$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_e + \boldsymbol{e}_v + \boldsymbol{\varepsilon}_s^{vol}.$$

В соответствии со вторым законом термодинамики производство энтропии должно быть неотрицательным

$$\phi = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \dot{\Psi} \geq 0, \quad (3)$$

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_e} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_e} : [\boldsymbol{\varepsilon}_s^{vol} \mathbf{I} + \boldsymbol{e}_v] + \frac{\partial \Psi_{ch}}{\partial \alpha} \dot{\alpha}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в неравенство (3), получаем определяющие соотношения для напряжений и зависимость реакции макрокинетики от напряженно-деформированного состояния

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_e} \quad (5)$$

$$\phi = \left[p \frac{\partial \varrho}{\partial \alpha} - \frac{\partial \Psi_{ch}}{\partial \alpha} \right] + \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{e}_v, \quad p = \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\sigma}, \quad (6)$$

$$\dot{\mathbf{e}}_v = \frac{1}{\eta^{\text{dev}}(\alpha)} \text{dev} \boldsymbol{\sigma} = \frac{2\mu}{\eta^{\text{dev}}(\alpha)} [\mathbf{e}(t) - \mathbf{e}_v(t)], \quad (7)$$

$$\dot{\alpha} = \zeta \left[\frac{\partial \varrho}{\partial \alpha} p - \frac{\partial \Psi_{ch}}{\partial \alpha} \right], \quad (8)$$

где $\zeta > 0$ — параметр пропорциональности и $\eta^{\text{dev}}(\alpha)$ — коэффициент вязкости,

$$\boldsymbol{\varepsilon}_s^{\text{vol}} = \frac{1}{3} \gamma_\alpha \varrho(\alpha) \mathbf{I} = \frac{1}{3} \gamma_\alpha \frac{\exp(-1) - \exp(-(1-\alpha)^m)}{1 - \exp(-1)} \mathbf{I}$$

— объемная химическая усадка с коэффициентом γ_α , $\tau(\alpha) = \eta^{\text{dev}}(\alpha)/2\mu$ — время релаксации, m — параметр нелинейности усадочных деформаций, μ — модуль сдвига.

Следует отметить, что если плотность свободной энергии представить в виде суммы вкладов механической, химической и температурной, то вязкость $\eta(\alpha)$ заменится на $\eta(\alpha, T)$, а в объемную усадку добавится температурная составляющая $\boldsymbol{\varepsilon}_T^{\text{vol}} = \frac{1}{3} ((\gamma_0 + \Delta\gamma_T \alpha)(T - T_0)) \mathbf{I}$, где $\Delta\gamma(\alpha, T)$ — изменение температурной усадки от температуры и степени отверждения (в общем случае может быть нелинейным), γ_0 — коэффициент температурного расширения неотвержденного материала.

Механическая составляющая упругой свободной энергии отверждаемого материала имеет вид

$$\Psi_m = \frac{1}{2} \int_0^\alpha [\mathbf{C}'(\bar{\alpha}) : [\boldsymbol{\varepsilon}_e(\alpha) - \boldsymbol{\varepsilon}_e(\bar{\alpha})] : [\boldsymbol{\varepsilon}_e(\alpha) - \boldsymbol{\varepsilon}_e(\bar{\alpha})] d\bar{\alpha}.$$

Здесь $\mathbf{C}'(\bar{\alpha}) = d\mathbf{C}(\bar{\alpha})/d\bar{\alpha}$ — зависящий от степени отверждения четвертого порядка тензор жесткости материала. В этом случае мы приходим к гипопругой реологической модели $\frac{\partial \boldsymbol{\sigma}}{\partial \alpha} = \mathbf{C}(\alpha) : \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_e}{\partial \alpha}$ с зависимыми от степени отверждения модулем сдвига μ , временем релаксации τ и объемным модулем сжатия K_v

$$\mu(\alpha) = \mu_0[1 - \alpha] + \mu_\infty \alpha, \quad \tau(\alpha) = \tau_0[1 - \alpha] + \tau_\infty \alpha, \quad K_v(\alpha) = \frac{2\mu(\alpha)[1 + \nu]}{3[1 - 2\nu]}, \quad (9)$$

где ν — коэффициент Пуассона, $\mu_0, \tau_0, \mu_\infty, \tau_\infty$ — модуль сдвига и время релаксации неотвержденного и отвержденного материала, соответственно.

Построение определяющих уравнений отверждения эластомера при конечных деформациях будем производить путем представления удельной свободной энергии системы в смешанном виде [15, 16]:

$$\varphi = e + \beta - Ts = \psi + \beta, \quad (10)$$

где ψ — свободная энергия Гельмгольца, которую представляем в виде суммы механической, химической и температурной, β — объемный потенциал, отражающий почти несжимаемые свойства материала и зависящий от термодинамической силы (p) и состояния объема, s — удельная энтропия, e — удельная внутренняя энергия.

Рассмотрим химический процесс одной реакции с локальной ключевой внутренней переменной $\alpha(\mathbf{X}, t)$ в отсчетной (\mathbf{X}) и текущей (\mathbf{x}) конфигурациях при зависимости термомеханических свойств почти несжимаемого материала от степени отверждения и температуры с учетом его температурного расширения, химической усадки и конечности деформаций. Считаем, что реагирующие компоненты находятся в стехиометрическом соотношении. Градиент деформации представляем в виде $\mathbf{F} = J^{1/3} \bar{\mathbf{F}}_e \cdot \bar{\mathbf{F}}_v$, где $J = J_\theta J_m J_\alpha$ — деформация объема и $\bar{\mathbf{F}}_e, \bar{\mathbf{F}}_v$, — изохорные упругий и вязкий градиенты деформации соответственно. Выражения для составляющих объемных деформаций имеют вид

$$J_T = 1 + \gamma_T(T - T_0), \quad J_m = \frac{J}{J_T J_\alpha}, \quad J_\alpha = 1 + \gamma_\alpha \varrho(\alpha), \quad (11)$$

где $\gamma_T = \gamma_0 + \Delta\gamma(\alpha, T)\alpha$ и γ_α — коэффициенты температурного расширения и химической усадки, T_0 — начальная (отсчетная термодинамическая) температура, $\varrho(\alpha)$ — функция нелинейной химической усадки.

С учетом (10), неравенство Клаузуиса–Дюгема для функции диссипации примет вид

$$\phi = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \rho\dot{\varphi} + \rho\dot{\beta} - \rho T s - \frac{\text{grad}_x T}{T} \cdot \mathbf{q} \geq 0.$$

Для упрощения изложения при построении потенциала (10) примем неогукковскую вязкоупругую модель [15, 16]

$$\begin{aligned} \rho_0 \varphi &= \mu_0 (I_1(\bar{\mathbf{B}}) - 3) + \mu_v (I_1(\bar{\mathbf{B}}_e) - 3) + \\ &+ C_0 \left(T_{ind} \log \left(\frac{T}{T_{ind}} \right) \frac{(1 - \alpha)^{n+1}}{n + 1} - T_0 \log \left(\frac{T_0}{T_{ind}} \right) \right) + \\ &+ C_1 \left(T - T_0 - T \log \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) - C_2 \frac{(T - T_0)^2}{2T_0}, \\ \rho_0 \beta &= \rho (J_m - 1) + \frac{p^2 J_T J_\alpha}{2K_v}, \end{aligned}$$

где $I_1(\bar{\mathbf{B}}), I_1(\bar{\mathbf{B}}_e)$ — первые инварианты изохорного левого Коши–Грина тензора деформаций [15, 16], μ_0, μ_v — механические модули модели, зависящие от T и α ; коэффициенты C_1, C_2 полагаем постоянными; C_0 — коэффициент, зависящий от типа химической реакции (экзотермическая, эндотермическая и т.д.) и влияющий на скорость её протекания; T_{ind} — температура, при которой реакция останавливается (индукционная температура). Начальная плотность материала ρ_0 связана с плотностью в текущей конфигурации соотношением $\rho = J\rho_0$.

В этом случае выражения для тензора напряжений Коши и гидростатического

давления примут вид

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma} &= \frac{2}{J}\mu_0(T, \alpha)\bar{\mathbf{B}}^{\mathbf{D}} + \frac{2}{J}\mu_v(T, \alpha)\bar{\mathbf{B}}_e^{\mathbf{D}} - \frac{p}{J_T J_\alpha} \mathbf{I}, \\ p &= -\frac{K_v}{J_T J_\alpha} (J_m - 1).\end{aligned}$$

По аналогии с (7) полагаем, что вязкоупругие свойства материала определяются из выражения для скорости неупругих деформаций [15, 16]

$$\bar{\mathbf{D}}_i^0 = \frac{2}{\eta(T, \alpha)} \left(\bar{\mathbf{B}}_e \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \bar{\mathbf{B}}_e} \right)^D = \frac{\mu(T, \alpha)}{\eta(T, \alpha)} \bar{\mathbf{B}}_e^{\mathbf{D}}.$$

Следовательно, эволюционное уравнение модели Максвелла принимает вид

$$\dot{\bar{\mathbf{B}}}_e = \mathbf{L} \cdot \bar{\mathbf{B}}_e + \bar{\mathbf{B}}_e \mathbf{L}^T - \frac{2}{3} (\mathbf{I} : \mathbf{D}) \bar{\mathbf{B}}_e - \frac{1}{\tau(T, \alpha)} \bar{\mathbf{B}}_e^{\mathbf{D}} \cdot \bar{\mathbf{B}}_e,$$

где $\tau(T, \alpha) = \eta(T, \alpha) / 2\mu(T, \alpha)$ — характерное время релаксации, \mathbf{F} — градиент деформаций,

$$\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{F}}_e \cdot \mathbf{F}_i, \quad \mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad \bar{\mathbf{B}}_e = \bar{\mathbf{F}}_e \cdot \bar{\mathbf{F}}_e^T.$$

Следует отметить, что полученную модель вязкоупругости легко модифицировать для релаксационного процесса с использованием спектра Прони (обобщенная модель Максвелла). В дополнение можно получить и выражение для химической реакции отверждения

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \varkappa \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \langle A_\alpha \rangle$$

с кинетической функцией A_α , зависящей от напряженно-деформированного состояния

$$A_\alpha = \frac{C_0}{J} T_{ind} \log\left(\frac{T}{T_{ind}}\right) (1 - \alpha)^n - \frac{1}{J} \frac{\partial \mu_0}{\partial \alpha} (I_1(\bar{\mathbf{B}}) - 3) + p \gamma_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial \alpha} \left(\frac{p J_T}{2 K_v J} - \frac{1}{J_T J_\alpha^2} \right),$$

где $\langle \cdot \rangle$ — скобки Макалея.

Если принять вклад в кинетическую функцию деформационной составляющей от первого инварианта градиентов скоростей деформаций незначительным и с учетом только химической усадки, то уравнение макрокинетической реакции упрощается

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\varkappa}{J} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left\langle C_0 T_{ind} \log\left(\frac{T}{T_{ind}}\right) (1 - \alpha)^n + \gamma_\alpha \frac{\partial \rho}{\partial \alpha} J_\alpha^{-1} p \right\rangle$$

и становится, без учета индукционного периода реакции, подобным выражению для кинетики, полученной в условиях малых деформаций (8).

2. Результаты моделирования

Полученные определяющие соотношения подставляем в уравнения равновесия и с принятыми начальными и граничными условиями производим их численное решение, используя метод смешанных конечных элементов с согласованной аппроксимацией основных переменных задачи (условие Бреци – Бабушки) [21]. Подробная постановка начально-краевой задачи отверждения и особенности ее численного решения рассмотрены в [13–18] и здесь не приводятся.

В качестве примера рассмотрим процесс отверждения эластомера наполненного 70% микродисперсными твердыми частицами наполнителя в расчетной области, приведенной на рис. 1 [13]. Температурный режим отверждения отражен на рис. 2 и устанавливается на границах Γ_1 и Γ_3 .

Значения физических и кинетических параметров рассматриваемой модели взяты из работы [13]. На рис. 3, 4 показано распределение температуры, степени отверждения и главных истинных напряжений в характерные моменты времени технологического процесса (завершение стадий нагрева (1), выдержки (2) и охлаждения)

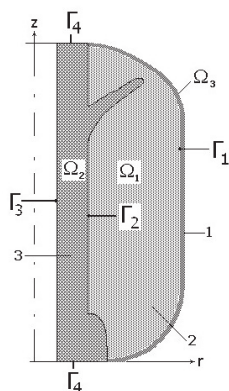


Рис. 1. Расчетная область: 1 — тонкостенная оболочка вращения; 2 — отверждаемый композит; 3 — центральное профильное тело; Γ_1, Γ_2 — границы контакта композита

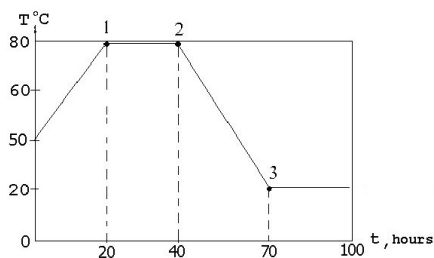


Рис. 2. Температурный режим на границах Γ_1, Γ_3

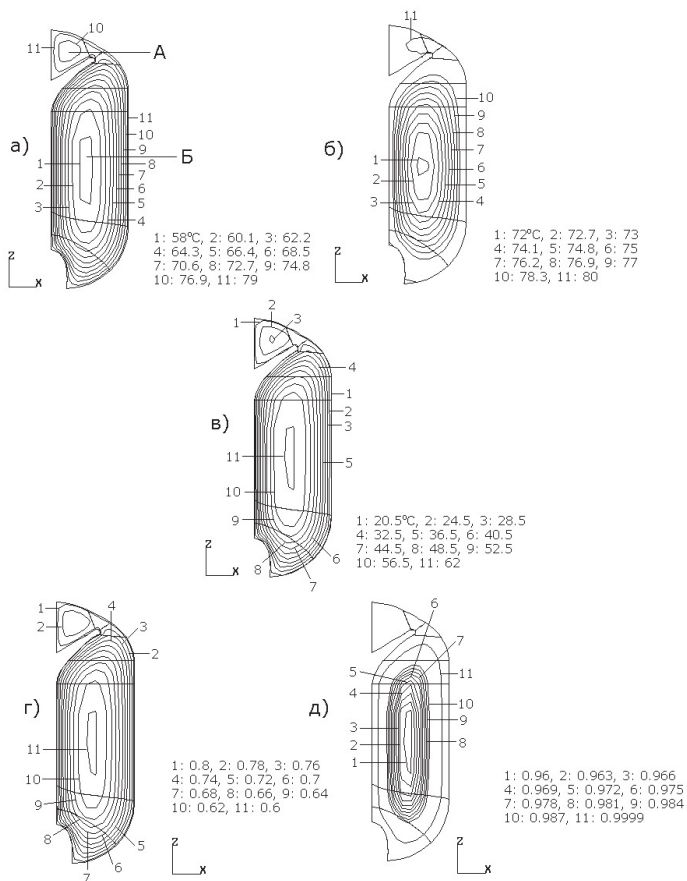


Рис. 3. Изолинии температуры в отверждаемом эластомере в моменты времени а) 20 час; б) 40 час; в) 70 час и степени вулканизации эластомера в моменты времени г) 20 час; д) 40 час

(3) на рис. 2) с выделением характерных подобластей А и Б. Сравнение полученных результатов с экспериментом [15–18], проведенным в ФЦДТ “Союз” г. Дзержинский, свидетельствует об адекватности полученных определяющих соотношений с учетом конечных деформаций и зависимости кинетики реакции отверждения от напряженно-деформированного состояния.

Заключение

В рамках двухкомпонентной среды на основе феноменологического подхода разработана система термодинамически согласованных определяющих уравнений, позволяющих проводить адекватное моделирование термомеханического поведения эластомера в условиях протекания реакции отверждения. Модель предназначена для описания напряженно-деформированного состояния в температурном диапазоне,

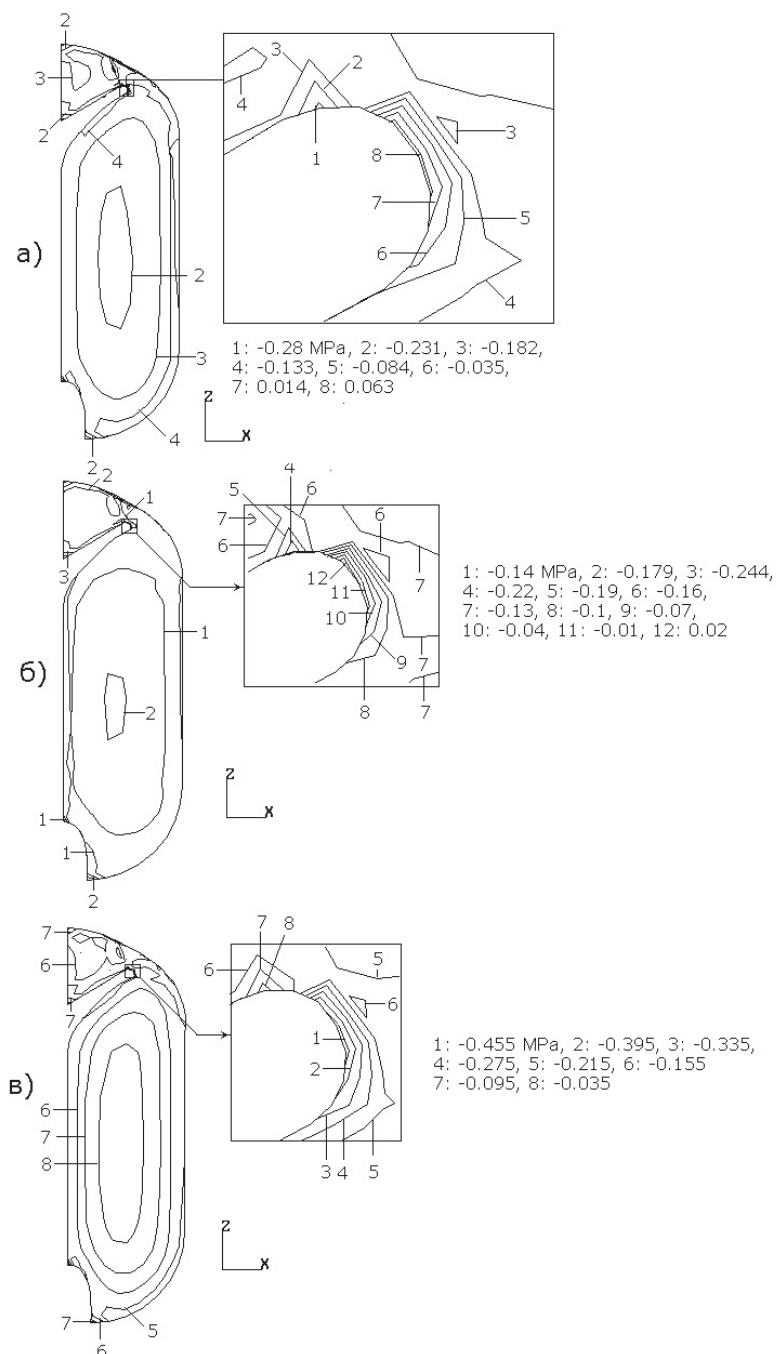


Рис. 4. Изолинии радиальных напряжений в моменты времени: а) 20 час; б) 40 час; в) 70 час

охватывающем интервалы реализации фазового перехода при конечных деформациях. Основные уравнения термо-механо-химии оказываются связанными со взаимным влиянием напряженно-деформированного состояния отверждаемого эластомера и кинетики реакции. Для численного решения краевых задач оказался эффективным метод смешанных конечных элементов с неявными схемами интегрирования по времени и с последующим итерационным решением проекционно-сеточных уравнений задачи с линеаризацией по методу Ньютона. Эффективность и адекватность разработанных моделей показана на серии численных экспериментов.

При проведении исследований были использованы ресурсы “Центр для обработки и хранения научных данных Дальневосточного отделения РАН” в рамках проекта Министерства науки и Высшего образования РФ проект № 075-15-2021-663.

Список литературы

- [1] Н. Х. Арутюнян, А. В. Манжиров, В. Э. Наумов, *Контактные задачи механики растущих тел*, Наука, М., 1991, 176 с.
- [2] Н. Х. Арутюнян, А. Д. Дроздов, В. Э. Наумов, *Механика растущих вязкоупругопластических тел*, Наука, М., 1987, 471 с.
- [3] А. А. Ильюшин, Б. Е. Победря, *Основы математической теории термовязкоупругости*, Наука, М., 1970, 280 с.
- [4] В. В. Москвитин, *Сопротивление вязкоупругих материалов*, Наука, М., 1972, 328 с.
- [5] L. A. Golotina, V. P. Matveenko, I. N. Shardakov, “Analysis of deformation process characteristics in amorphous-crystalline polymers”, *Mechanics of Solids*, **47** (2012), 634–340.
- [6] K. Kannan, K. Rajagopal, “A thermodynamical framework for chemically reacting systems. Zeitschrift für Angewandte”, *Mathematik und Physik (ZAMP)*, **62** (2011), 331–363. volumetric swelling due to a chemical reaction
- [7] S. A. Chester, L. Anand, “A thermo-mechanically coupled theory for fluid permeation in elastomeric materials: Application to thermally responsive gels”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59**:10 (2011), 1978–2006.
- [8] A. V. Amirkhizi, J. Isaacs, J. McGee, S. Nemat-Nasser, “An experimentally-based viscoelastic constitutive model for polyurea, including pressure and temperature effects”, *Philosophical Magazine*, **86** (2006), 5847–5866.
- [9] A. Amin, A. Lion, S. Sekita, Y. Okui, “Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification”, *International Journal of Plasticity*, **22**:9 (2006), 1610–1657.
- [10] J. Plagge, M. Kluppel, “A physically based model of stress softening and hysteresis of filled rubber including rate- and temperature dependency”, *International Journal of Plasticity*, **89** (2017), 173–196.
- [11] E. M. Arruda, M. C. Boyce, “A 3-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **41** (1993), 389–412.
- [12] M. Andre, P. Wriggers, “Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization”, *International Journal of Solids and Structures*, **42**:1617 (2005), 4758–4778.
- [13] К. А. Чехонин, В. Д. Власенко, “Numerical Modelling of Compression Cure High-Filled Polymer Material”, *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*, **14**:6 (2021), 805–814.
- [14] К. А. Чехонин, В. Д. Власенко, “Градиентный алгоритм оптимизации температурно-

- конверсионной задачи при отверждении высоконаполненных полимерных материалов”, *Информатика и системы управления*, **4:62** (2019), 58–70.
- [15] K. A. Chekhonin, V. D. Vlasenko, “The role of curing stresses in subsequent response and damage of elastomer composites”, *Journal of Physics: Conference Series International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (CMMASS'2021)*, 2021, 68–75.
- [16] K. A. Chekhonin, V. D. Vlasenko, “The Role of Curing Stresses in Subsequent Response and Damage of High Energetic materials”, *Journal of Physics: Conference Series. The conference on High Energy Processes in Condensed Matter (HEPCM)-2021*, 2021, 55–63.
- [17] V. K. Bulgakov, K. A. Chekhonin, “Modeling of a 3D Problem of compression forming system “Composite shell – low compressible consolidating Filler””, *J. Mathematical Modeling*, **4** (2002), 121–131.
- [18] К. А. Чехонин, “Основы теории отверждения твердых ракетных топлив”, *Вестник ИТПС*, **12:1** (2016), 131–145.
- [19] L. R. Herrmann, “Elasticity Equations for Incompressible and Nearly Incompressible Materials by a Variational Theorem”, *AIAA J.*, **3** (1965), 1896–1900.
- [20] E. Reissner, “On a variational principle for elastic displacements and pressure Incompressible Materials by a Variational Theorem”, *J. Appl. Mech.*, **51** (1984), 444–445.
- [21] В. К. Булгаков, К. А. Чехонин, *Основы теории метода смешанных конечных элементов*, Изд-во Хабар. техн. ун-т, Хабаровск, 1999, 357 с.

Поступила в редакцию
27 мая 2022 г.

*Chekhonin K. A.*¹ A thermodynamical conform for the curing coupling in elastomer at large strains. *Far Eastern Mathematical Journal*. 2022. V. 22. No 1. P. 107–118.

¹ Computer Centre of Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences

ABSTRACT

In the framework of a two-component medium, the phenomenological approach is used to develop a system of constitutive equations describing the thermomechanical behavior of elastomers during curing. This model is designed to describe the stress-strain states in the temperature range comprising the intervals of phase and relaxation transitions at large strains within a rigorous thermodynamical framework. The results of numerical experiments demonstrating the possibility of describing the characteristic properties of deformation processes typical of elastomers are given.

Key words: *elastomer, vulcanization, thermodynamical conform, finite strains.*

References

- [1] N. Kh. Arutiunian, A. V. Manzhurov, V. E. Naumov, *Kontaknyye zadachi mekhaniki rastushchikh tel*, Nauka, M., 1991, 176 pp.
- [2] N. Kh. Arutiunian, A. D. Drozdov, V. E. Naumov, *Mekhanika rastushchikh viazkouprugoplasticheskikh tel*, Nauka, M., 1987, 471 pp.

- [3] A. A. Il'iushin, B. E. Pobedria, *Osnovy matematicheskoi teorii termoviazkoprugosti*, Nauka, M., 1970, 280 pp.
- [4] V. V. Moskvitin, *Soprotivlenie viazkoprugikh materialov*, Nauka, M., 1972, 328 pp. pressure, isochoric deformation and temperature
- [5] L. A. Golotina, V. P. Matveenko, I. N. Shardakov, "Analysis of deformation process characteristics in amorphous-crystalline polymers", *Mechanics of Solids*, **47** (2012), 634–340.
- [6] K. Kannan, K. Rajagopal, "A thermodynamical framework for chemically reacting systems. Zeitschrift fr Angewandte", *Mathematik und Physik (ZAMP)*, **62** (2011), 331–363.
- [7] S. A. Chester, L. Anand, "A thermo-mechanically coupled theory for fluid permeation in elastomeric materials: Application to thermally responsive gels", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59**:10 (2011), 1978–2006.
- [8] A. V. Amirkhizi, J. Isaacs, J. McGee, S. Nemat-Nasser, "An experimentally-based viscoelastic constitutive model for polyurea, including pressure and temperature effects", *Philosophical Magazine*, **86** (2006), 5847–5866.
- [9] A. Amin, A. Lion, S. Sekita, Y. Okui, "Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification", *International Journal of Plasticity*, **22**:9 (2006), 1610–1657.
- [10] J. Plagge, M. Kluppel, "A physically based model of stress softening and hysteresis of filled rubber including rate- and temperature dependency", *International Journal of Plasticity*, **89** (2017), 173–196.
- [11] E. M. Arruda, M. C. Boyce, "A 3-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **41** (1993), 389–412.
- [12] M. Andre, P. Wriggers, "Thermo-mechanical behaviour of rubber materials during vulcanization", *International Journal of Solids and Structures*, **42**:1617 (2005), 4758–4778.
- [13] K. A. Chekhonin, V. D. Vlasenko, "Numerical Modelling of Compression Cure High-Filled Polimer Material", *Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*, **14**:6 (2021), 805–814.
- [14] K. A. Chekhonin, V. D. Vlasenko, "Gradientnyi algoritm optimizatsii temperaturno-konversionnoi zadachi pri otverzhdenii vysokonaplnennykh polimernykh materialov", *Informatika i sistemy upravleniia*, **4**:62 (2019), 58–70.
- [15] K. A. Chekhonin, V. D. Vlasenko, "The role of curing stresses in subsequent response and damage of elastomer composites", *Journal of Physics: Conference Series International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (CMMASS'2021)*, 2021, 68–75.
- [16] K. A. Chekhonin, V. D. Vlasenko, "The Role of Curing Stresses in Subsequent Response and Damage of High Energetic materials", *Journal of Physics: Conference Series. The conference on High Energy Processes in Condensed Matter (HEPCM)-2021*, 2021, 55–63.
- [17] V. K. Bulgakov, K. A. Chekhonin, "Modeling of a 3D Problem of compression forming system "Composite shell – low compressible consolidating Filler"", *J. Mathematical Modeling*, **4** (2002), 121–131.
- [18] K. A. Chekhonin, "Osnovy teorii otverzhdeniia tverdykh raketnykh topliv", *Vestnik ITPS*, **12**:1 (2016), 131–145.
- [19] L. R. Herrmann, "Elasticity Equations for Incompressible and Nearly Incompressible Materials by a Variational Theorem", *AIAA J.*, **3** (1965), 1896–1900.
- [20] E. Reissner, "On a variational principle for elastic displacements and pressure Incompressible Materials by a Variational Theorem", *J. Appl. Mech.*, **51** (1984), 444–445.
- [21] V. K. Bulgakov, K. A. Chekhonin, *Osnovy teorii metoda smeshannykh konechnykh elementov*, Izd-vo Khabar. tekhn. un-t, Khabarovsk, 1999, 357 pp.