

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES



doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-2-246-253

УДК 539.378:677.494

Нелинейные реологические модели и их применение для описания механического поведения высокоориентированных полимерных материалов Виктория Владимировна Головина¹✉, Дмитрий Сергеевич Вавилов², Ольга Борисовна Прищепёнок³

^{1,2,3} Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация

¹ victoria_gol@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>

² londr@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0137-152X>

³ illada793@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1030-2489>

Аннотация

Предмет исследования. Рассмотрена нелинейная вязкоупругость одноосноориентированных полимерных материалов. Предложены новые нелинейные реологические модели для объяснения механизмов деформирования ориентированных полимеров и возможности прогнозирования их механического поведения в различных режимах эксплуатации. Изучено применение простейшей реологической модели реального вязкоупругого тела к описанию и объяснению процесса восстановления полимерных материалов. **Метод.** С позиции реологии введена модель идеального вязкоупругого тела. Применяя уравнение баланса числа переходов через энергетические барьеры, предложен метод расчета новой нелинейной реологической модели. Для устранения недостатков модели идеального тела, связанных с невозможностью прогнозирования режимов ползучести и релаксации напряжения на длительное время, получена обобщенная реологическая модель реального вязкоупругого тела. В этой модели простейшие элементы соединены параллельно, что означает наличие в материале не одного, а нескольких энергетических барьеров, переходы через которые имеют собственные времена релаксации. Для описания восстановительных процессов в полимерных материалах модель идеального вязкоупругого тела дополнена параллельно подключенной упругой пружиной. Дополнительная пружина заменяет межфибрилярное взаимодействие между отдельными элементами структуры и отвечает за возможные препятствия при скачкообразных переходах через энергетический барьер. Используя метод расчета реологических моделей и описывая межфибрилярные связи в рамках теории упругости, получено определяющее уравнение для процесса восстановления. **Основные результаты.** На основании определяющего уравнения вязкоупругости для одноосноориентированных полимерных материалов введен новый нелинейный высокоэластичный элемент, который заменяет элемент Максвелла. Показана новая реологическая модель параллельного соединения эластичных элементов. Дано объяснение заторможенности процесса восстановления в полимерах. Предложена простейшая реологическая модель реального вязкоупругого тела, в которой за межфибрилярные связи отвечает упругая пружина. Получено определяющее уравнение, которое описывает процесс восстановления в рамках предлагаемой модели. Данное уравнение легко интегрируется в квадратурах и дает решение, которое представляет собой аналог формулы Ньютона–Лейбница. Показано, что процесс восстановления деформации в полимере не зависит от уровня начальной деформации и способа нагружения. Полученный результат подтверждается экспериментальными данными для поликапроамидных и полиэтиленовых пленочных нитей. При задании некоторого начального уровня деформации получены обобщенные кривые восстановления этих материалов. **Практическая значимость.** Предлагаемая простейшая реологическая модель реального вязкоупругого тела позволяет прогнозировать восстановительные свойства полимерных материалов. Дает возможность определить высоту энергетического барьера и величину модуля упругости пружины в модели. На основании новых реологических моделей в дальнейшем планируется рассмотрение вопросов моделирования и прогнозирования разных режимов деформирования.

Ключевые слова

реологическая модель, вязкоупругость, высокоэластическая деформация, энергетическая диаграмма, определяющее уравнение, ориентированные полимерные материалы, межфибрилярные связи, восстановительные процессы

© Головина В.В., Вавилов Д.С., Прищепёнок О.Б., 2022

Ссылка для цитирования: Головина В.В., Вавилов Д.С., Прищепёнок О.Б. Нелинейные реологические модели и их применение для описания механического поведения высокоориентированных полимерных материалов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22, № 2. С. 246–253. doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-2-246-253

Nonlinear rheological models and their application to describe the mechanical behavior of highly oriented polymer materials

Victoria V. Golovina¹, Dmitry S. Vavilov², Olga B. Prishchepenko³

^{1,2,3} Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation

¹ victoria_gol@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>

² londr@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0137-152X>

³ illada793@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1030-2489>

Abstract

The nonlinear viscoelasticity of uniaxial oriented polymer materials is considered. To explain the deformation mechanisms of oriented polymers and the possibility of predicting their mechanical behavior in various operating modes, new nonlinear rheological models have been proposed. The application of the simplest rheological model of a real viscoelastic solid to the description and explanation of the recovery process in polymer materials is studied. From the standpoint of rheology, a model of an ideal viscoelastic solid is introduced. Using the balance equation for the number of transitions through energy barriers, a method for calculating the new nonlinear rheological model has been proposed. To eliminate the shortcomings of the ideal viscoelastic solid model associated with the impossibility of predicting creep and stress relaxation modes for long times, a generalized rheological model of a real viscoelastic solid was obtained. In the corrected model, the simplest elements are connected in parallel, which means the presence of not one, but several energy barriers in the materials, the transmission through which have their own relaxation times. To describe the recovery processes in polymer materials, the model of an ideal viscoelastic solid is supplemented by a parallel connected elastic spring. An additional Hooke spring replaces the interfibrillar interaction between the individual elements of the structure and is responsible for possible obstacles during jump-like transitions through the energy barrier. Using the method of rheological models and describing interfibrillar bonds within the framework of the theory of elasticity, a constitutive equation was obtained for the case of recovery processes. Based on the constitutive equation of viscoelasticity for uniaxial oriented polymer materials, a new nonlinear highly elastic element is introduced, which replaces the Maxwell's element in the theory of linear viscoelasticity. A new rheological model of parallel connection of elastic elements is shown. An explanation of the retardation of the recovery process in polymers is given. The simplest rheological model of a real viscoelastic solid is proposed, in which an elastic spring is responsible for interfibrillar bonds. A constitutive equation is obtained that describes the recovery process in polymers. This equation can be integrated by quadratures and gives a solution that is an analogue of the Newton-Leibniz formula for the proposed model. It is shown that the deformation recovery process in polymer does not depend on the level of initial deformation and the loading method. The obtained result is confirmed by experimental data for polyamide and polyethylene film yarns. When specifying a certain initial level of deformation, generalized recovery curves of these materials are obtained. The proposed simplest rheological model of a real viscoelastic solid makes it possible to predict the reducing properties of polymer materials. And also makes it possible to determine the height of the energy barrier and the magnitude of the elastic modulus in the model. Based on the new rheological models, it is planned in the future to consider the issues of modeling and forecasting different modes of deformation.

Keywords

rheological model, viscoelasticity, highly elastic deformation, energy diagram, constitutive equation, oriented polymers, interfibrillar bonds, recovery processes.

For citation: Golovina V.V., Vavilov D.S., Prishchepenko O.B. Nonlinear rheological models and their application to describe the mechanical behavior of highly oriented polymer materials. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 246–253 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2022-22-2-246-253

Введение

Современные полимерные материалы используются в настоящее время практически во всех отраслях народного хозяйства. Потому весьма актуальными являются вопросы исследования свойств новых и уже имеющихся материалов, разработки методов моделирования и прогнозирования уникальных деформационных свойств полимерных материалов, а также проектирования новых полимерных материалов, обладающих требуемыми функционально-эксплуатационными свойствами. Особое место среди полимеров занимают одноосноориентированные полимерные ма-

териалы в виде нитей и волокон, используемых практически во всех областях современной техники. Большой вклад в формирование представлений о физических механизмах и закономерностях поведения полимерных материалов внесли А.А. Аскадский, Г.М. Бартенев, В.Е. Гуль, Ю.В. Зеленов, В.А. Каргин, И.И. Перепечко, В.Р. Регель, Г.Л. Слонимский, А.И. Слуцкер и др.

Как известно, свойства полимерных материалов определяются их надмолекулярной структурой, которая отличается весьма большим разнообразием форм и размеров. К настоящему времени предложено несколько десятков схем и моделей строения как неориентированных, так и ориентированных полимеров [1–4]. Также

для объяснения механизмов деформирования применяются различные модели механического поведения полимерных материалов [5–13].

Несмотря на значительную и основательную теоретическую базу, накопленную к настоящему времени в области исследования полимерных материалов, остаются некоторые вопросы, касающиеся моделирования и прогнозирования механического поведения этих материалов в определенных режимах и условиях их применения. Также имеющиеся модели не всегда могут объяснить все наблюдаемые экспериментально эффекты. А поскольку интерес к полимерным материалам не уменьшается, то задача исследования их свойств является все еще актуальной.

Цель работы — разработка новой нелинейной реологической модели, которая позволит объяснять и в дальнейшем прогнозировать поведение одноосноориентированных полимерных материалов при разных режимах работы. Выполнена проверка работоспособности предложенной модели на примере описания процесса эластического восстановления.

Модель энергетических барьеров

В ориентированных полимерных материалах основной морфологической формой являются фибриллы (микрофибриллы) [1, 2]. Фибриллы имеют сложное строение и состоят из чередующихся кристаллитов и аморфных областей. Кроме того, в аморфных областях обнаружены сложные складчатые образования — кристаллоподобные аморфные тяжи [10, 14].

Рассматриваемая физическая модель одноосноориентированных полимерных материалов основана на теории энергетических барьеров [15–18], согласно которой механическое поведение этих материалов определяется количеством переходов через различные по высоте и ширине потенциальные барьеры. На основании теории барьеров можно осуществить моделирование и прогнозирование термоэластичного поведения полимерных материалов. Для набора групп макромолекул (кластеров), ориентированных вдоль оси фибрилл, используется простейшая однобарьерная модель, обладающая двумя устойчивыми состояниями, которые отличаются своей геометрией (рис. 1). Механические свойства материала определяются числами заполнения m_1 и m_2 устойчивых состояний 1 и 2. На энергетической диаграмме эти два состояния разделены потенциальным барьером высотой H , измеряемым в Кельвинах, как принято в статистической термодинамике; E — текущее значение энергии; E_1 и E_2 — значения энергии в свернутом и распрямленном состояниях 1 и 2; $1'-3'$ — состояния кластеров при наличии внешней нагрузки.

Устойчивое состояние 1 назовем условно свернутым и обозначим в виде складчатой структуры, состояние 2 — условно развернутым в виде однооснораспрямленной структуры (рис. 1). В общем случае величина энергетического зазора, равного $U = E_2 - E_1$, может быть как положительной, так и отрицательной и зависит от вида конформационных состояний. При этом чаще всего

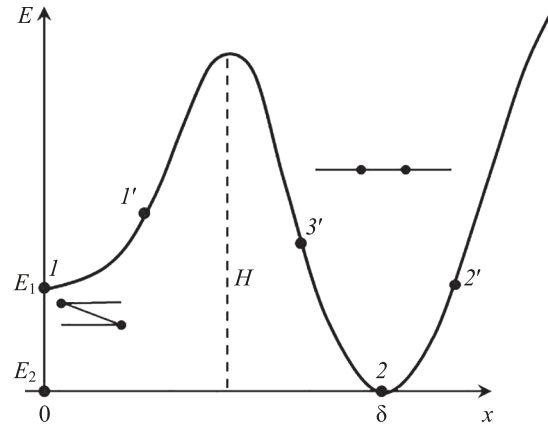


Рис. 1. Энергетическая диаграмма активных конформационных элементов в зависимости от размера кластера x

Fig. 1. Energy diagram of active conformational elements depending on the cluster size x

$U < 0$, особенно для материалов, подверженных усадке. При переходе из состояния 1 в состояние 2 меняется геометрия кластера, которая сопровождается абсолютной деформацией $\delta > 0$. С точки зрения физики процесс перехода через барьер сопровождается рождением или уничтожением кванта деформации δ . В работе [15] такие кластеры названы активными конформационными элементами.

Для макроскопического описания поведения полимерного материала в высокоэластическом состоянии определяющее значение имеют высоты барьеров и ширины энергетических зазоров между устойчивыми состояниями. Любая обобщенная физическая модель высокоориентированного полимерного материала может быть представлена набором разных кластеров с характеристиками H_n , U_n , δ_n и соответствующей линейной плотностью m_n .

Для кластеров одного типа полную деформацию будем определять выражением:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{упр}} + \varepsilon_{\text{конф}} = \frac{\sigma}{E_0} + \delta(m_2 - m_2^0), \quad (1)$$

где $\varepsilon_{\text{упр}}$ — упругая деформация с модулем упругости E_0 ; σ — механическое напряжение; $\varepsilon_{\text{конф}}$ — высокоэластическая деформация; m_2^0 и m_2 — число кластеров на единицу длины в состоянии 2 в начальный и текущий моменты времени, соответственно.

Приложенная к материалу внешняя сила оказывает активирующее действие на активные конформационные элементы, понижая барьер на величину упругой энергии (квадратичная форма) в направлении прямого перехода. И наоборот, она повышает величину барьера при переходе в противоположном направлении (точки $2'$ и $1'$ на рис. 1), поскольку дополнительно нужно совершить работу против внешних сил. Значение энергии $E = H$ можно рассматривать как некоторое нестабильное промежуточное короткоживущее состояние, аналогом которого в химии является активированный комплекс, а в ядерной физике — компаунд-ядро.

Реологические модели идеального и реального вязкоупругого тела

Для решения задачи описания физической модели и введения реологических моделей вязкоупругого тела воспользуемся общим определяющим уравнением для идеального одноосноориентированного материала с одним типом кластеров [19, 20]. Запишем определяющее уравнение в виде:

$$\tau_p \frac{d}{dt} Z + p(x)Z = q(x), \quad (2)$$

где $\tau_p = \tau_0 e^{H^*}$ — внутреннее время релаксации, определяемое высотой энергетического барьера H ; τ_0 — константа времени релаксации для данного материала; $\tau = \frac{t}{\tau_p}$ — безразмерное время; $Z = \varepsilon - x$ — высокоэластическая часть деформации, в которой полная деформация ε (1); $x = \varepsilon_{\text{упр}} = \frac{\sigma}{E_0}$ — упругая часть деформации; $p(x)$ и $q(x)$ — вспомогательные функции вида $p(x) = e^{\gamma x^2} + A e^{-\gamma x^2}$, $q(x) = q_0 \text{sh}(\gamma x^2)$; γx^2 — упругая энергия; γ — структурно-чувствительный коэффициент, определяемый видом кластера; $q_0 = \frac{2m_0 A \delta}{1 + A} = \frac{2m_0 \delta}{1 + e^{-U^*}}$ — константа материала, зависящая от температуры; $A = e^{U^*}$ — больцмановский фактор; $H^* = \frac{H}{T}$ и $U^* = \frac{U}{T}$ — приведенные энергетические величины; T — абсолютная температура; m_0 — число кластеров на единицу длины.

Отметим, что термодинамика модели (2) рассмотрена в работе [20].

С позиции реологии набор кластеров одного вида обозначим как эластичный элемент (ЭЭ). Примем, что идеальный материал — полимерный материал, который подчиняется уравнению (2) в виде нелинейной реологической модели (рис. 2).

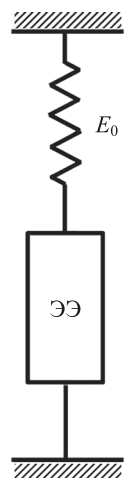


Рис. 2. Реологическая модель идеального вязкоупругого тела

Fig. 2. Rheological model of ideal viscoelastic solid

В результате рассмотренная модель идеального тела с помощью уравнения (2) качественно описывает все известные механические и тепловые свойства материалов. Модель может быть успешно использована для моделирования и прогнозирования поведения высокоориентированных полимерных материалов, но в узком интервале времени [17]. Один из недостатков модели — экспоненциальный закон при описании режима ползучести и последующего восстановления, который работает только в узком интервале времени [18]. В случае тестового режима — релаксации механического напряжения при длительных испытаниях — также получены существенные отклонения от уравнения (2).

Все это обусловлено тем, что надмолекулярная структура реальных полимерных материалов сложна и недостаточно изучена. Для более точного прогнозирования требуется ввести большее число барьеров, что приводит к достаточным математическим трудностям. Учитывая, что в аморфных частях фибрилл, несмотря на периодичность их структуры и в силу особенностей аморфной прослойки, высота энергетического барьера не будет строго определенной. Высота будет величиной случайной из-за разного «окружения» кластеров соседними цепями макромолекул. Это означает, что реологическая модель реального полимера аналогична обобщенной модели Максвелла и имеет вид, показанный на рис. 3.

Таким образом, скорректированная модель идеального тела представляет собой обобщенную реологическую модель реального вязкоупругого тела, в которой простейшие элементы соединены параллельно. Такое соединение предполагает наличие нескольких энергетических барьеров с высотами $H_1, H_2, \dots, H_n$, переходы через которые имеют собственные времена релаксации.

Учет дополнительных энергетических барьеров позволяет объяснить механическое поведение ориентированных полимерных материалов, наблюдаемое экспериментально.

Исследуем работоспособность предлагаемой модели на примере.

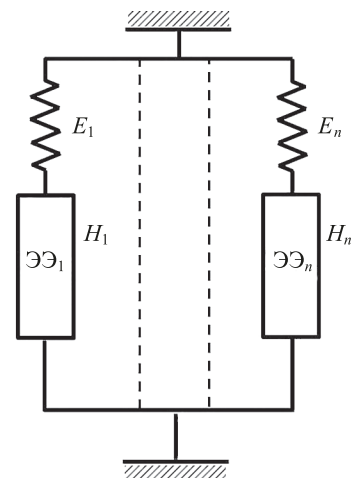


Рис. 3. Обобщенная реологическая модель реального вязкоупругого тела

Fig. 3. Generalized rheological model of real viscoelastic solid

Применение нелинейной реологической модели к описанию и объяснению процесса восстановления полимерных материалов

Одна из проблем любой теории вязкоупругости — описание и объяснение восстановительных процессов. На практике большинство полимерных материалов подвергаются нагрузке и последующей разгрузке — данные процессы актуальны для исследования. Как показывают эксперименты, восстановительные процессы протекают значительно медленнее, чем предсказывают теоретические модели. Например, для устранения расхождений теории и эксперимента в работе [11] предложено вводить дополнительные поправочные коэффициенты на «заторможенность» процесса восстановления.

Если воспользоваться барьерной теорией, т. е. уравнением (2) и моделью (рис. 2), то в отсутствие нагрузки $x = 0$, $q(x) \equiv 0$, $p(x) = 1 + A$, уравнение имеет простое экспоненциальное решение:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{(1+A)t}{\tau_p}\right), \quad (3)$$

где ε_0 — начальный уровень деформации, с которого начинается процесс восстановления.

На практике почти все полимерные материалы (например, нити и пленки) не подчиняются простому закону экспоненциальной регрессии (3). Объясним данное отклонение на примере простейшей из обобщенных реологических моделей (рис. 4).

Простейшая модель (рис. 4) отличается от модели идеального вязкоупругого тела (рис. 2) тем, что параллельно подключена пружина с модулем упругости E' . С точки зрения физического смысла процесса дополнительная Гуковская пружина заменяет, например, межфибрилярное взаимодействие между отдельными элементами структуры полимера и описывает возможные препятствия при скачкообразных переходах (рис. 1).

С помощью метода реологических моделей уравнение (2) примет вид:

$$\tau_p \frac{d}{dt}(\varepsilon - x_1) + (\varepsilon - x_1) p(x_1) = q(x_1). \quad (4)$$

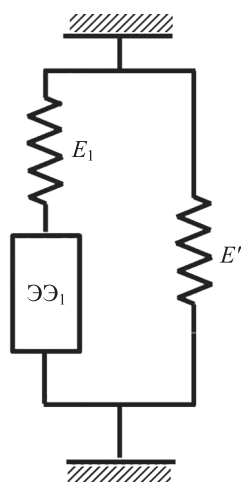


Рис. 4. Простейшая реологическая модель реального вязкоупругого тела

Fig. 4. The simplest rheological model of real viscoelastic solid

Запишем полное механическое напряжение в виде

$$\sigma = E_1 \varepsilon_{\text{упр}} + E' \varepsilon = E_1 x_1 + E' \varepsilon. \quad (5)$$

Обозначим через $x = \frac{\sigma}{E_1}$ — безразмерное механическое напряжение. Тогда выражение (5) примет вид

$$x = x_1 + k \varepsilon, \quad (6)$$

где коэффициент $k = \frac{E'}{E_1}$.

Подставим уравнение (6) в (4), получим определяющее уравнение реального полимерного тела:

$$\tau_p \frac{d}{dt}[(1+k)\varepsilon - x] + [(1+k)\varepsilon - x]p(x - k\varepsilon) = q(x - k\varepsilon). \quad (7)$$

Отметим, что уравнение (7) позволяет объяснить справедливость использования интегральных уравнений типа Больцмана–Вольтера с симметричными ядрами ползучести и релаксации [21], поскольку содержит линейную форму от деформации и механического напряжения.

Объясним заторможенность процесса восстановления деформации в полимерах. При снятии механической нагрузки высокоэластичные элементы подвергаются сжатию (точка 3', рис. 1), что понижает высоту энергетического барьера при переходе из состояния 2 в 1. По мере восстановления деформации высота энергетического барьера экспоненциально растет (точка 3' движется в направлении точки 2, рис. 1), тем самым замедляя процесс восстановления. Другими словами, до тех пор, пока работает упругая пружина E' (рис. 4), восстановление деформации будет замедляться.

Как следует из рис. 1 для процесса восстановления в уравнении (4) выражение для q следует записать со знаком минус. Тогда процесс восстановления деформации полимерного материала в рамках предлагаемой модели описывает уравнение

$$\tau_p \frac{d\varepsilon}{dt} + \varepsilon p(k\varepsilon) + \frac{q(k\varepsilon)}{(1+k)} = 0 \quad (8)$$

с начальными условиями $t = 0$, $\varepsilon = \varepsilon_0$.

Заметим, что, так как функции $p(x)$ и $q(x)$ — четные, то знак « $\leftarrow$ » в уравнении (7) при $x = 0$ опущен.

Уравнение (8) легко интегрируется в квадратурах, а именно:

$$\frac{t}{\tau_p} = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon_0} \frac{dy}{y p(ky) + q(ky)}. \quad (9)$$

Обратим внимание на следующее свойство уравнения (9)

$$\frac{t}{\tau_p} = F(\varepsilon_0) - F(\varepsilon), \quad (10)$$

где $F(\varepsilon_0)$ — значение получаемой функции при начальном уровне деформации ε_0 ; $F(\varepsilon)$ — значение функции при текущем уровне деформации ε .

Уравнение (10) означает, что если выбрать некоторый уровень начальной деформации $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{станд}}$, то зависимость $\varepsilon(t)$ при различных начальных уровнях

деформации ϵ_0 не должна зависеть от этого начального уровня, т. е.

$$\frac{t}{\tau_p} = [F(\epsilon_0) - F(\epsilon_{\text{станд}})] + [F(\epsilon_{\text{станд}}) - F(\epsilon)] = \frac{\Delta t(\epsilon_0)}{\tau_p} + \frac{t'}{\tau_p}, \quad (11)$$

где $\Delta t(\epsilon_0)$ — время достижения так называемого стандартного уровня; t' — время восстановления от $\epsilon_{\text{станд}}$ до текущего времени деформации.

Уравнение (11) представляет собой аналог формулы Ньютона–Лейбница для предлагаемой модели. Из (11) видно, что деформация ϵ не зависит от предыстории процесса.

Таким образом, если принять за начало отсчета время, которому соответствует уровень деформации $\epsilon = \epsilon_{\text{станд}}$, получается, что процесс восстановления «не помнит», как он попал на текущий уровень деформации. Процесс восстановления деформации не зависит от уровня начальной деформации и способа нагружения, что не соответствует принципу наследственности Больцмана. С помощью предлагаемой простейшей релогической модели реального вязкоупругого тела это можно объяснить тем, что после достижения некоторого значения деформации упругая пружина E' перестает работать. С этого момента все диаграммы растяжения должны идти с одинаковой скоростью, т. е. не зависеть от уровня начальной деформации.

Экспериментальная проверка полученных результатов

Объектами исследования для подтверждения полученного теоретического результата выбраны одноосно-ориентированные пленочные нити из поликапроамида (ПКА) и полиэтилена. Ориентированные нити получены в лаборатории Элементарных актов разрушения отдела Физики прочности Физико-технического института имени академика А.Ф. Иоффе РАН методом многоступенчатой зонной ориентационной вытяжки. Неориентированные нити получены из прессованных пленок путем разрезания на полоски шириной 1 мм. Выбранный метод вытяжки позволяет получать образцы с разной степенью вытяжки вплоть до предельной

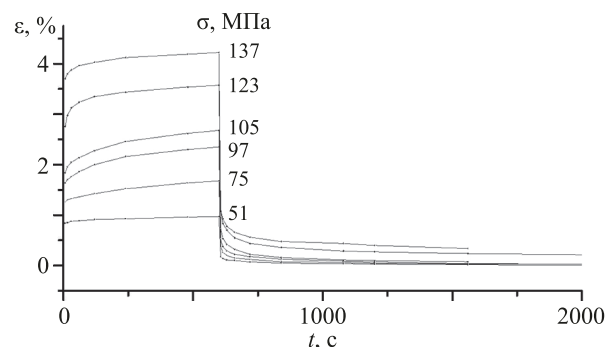


Рис. 5. Кривые ползучесть-восстановление поликапроамидных пленочных нитей со степенью вытяжки 5,5

Fig. 5. Creep-recovery curves for polyamide film yarns with degree of drawing 5.5

для конкретного полимера. Для примера взяты ПКА пленочные нити со степенями вытяжки 4,1 (промежуточная) и 5,5 (предельная).

На полученных образцах проведены экспериментальные исследования в режиме ползучесть-восстановление. В начале эксперимента исследуемые образцы подвергались нагрузке при напряжении $\sigma = \text{const}$ в течение 10 мин, а затем разгрузке с последующим наблюдением восстановления деформации. Измерения выполнены на релаксметре деформаций [22]. На рис. 5 приведен пример экспериментальных кривых, полученных в режиме ползучесть-восстановление для ПКА пленочных нитей с предельной степенью вытяжки в координатах $\epsilon - t$.

В результате сдвига кривых восстановления, соответствующих разным уровням нагружения, учитывая, что $t' = t(\epsilon) - t(\epsilon_0)$, можно получить обобщенную кривую восстановления. Получим обобщенные кривые восстановления для ПКА со степенями вытяжек: 5,5 при начальном уровне деформации $\epsilon_0 = 0,2\%$ (рис. 6, а) и 4,1 — при $\epsilon_0 = 0,4\%$ (рис. 6, б).

Символами на рис. 6 обозначены значения, полученные согласно экспериментальным данным. Разброс значений относительно обобщенной кривой объясняется статистическими погрешностями эксперимента и неизотермичностью процесса восстановления.

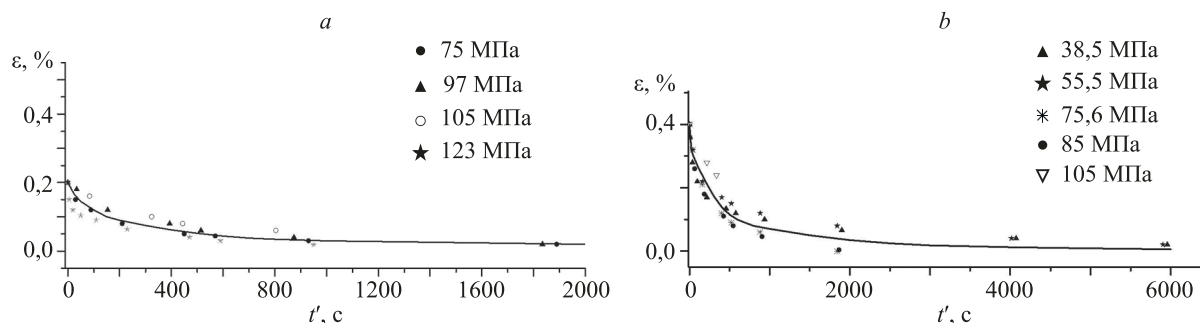


Рис. 6. Обобщенные кривые восстановления при различных значениях начального напряжения σ для поликапроамидных пленочных нитей со степенями вытяжек 5,5 (а) и 4,1 (б)

Fig. 6. Generalized recovery curves at different values of initial stress σ for polycapraamide film yarns with draw ratios of 5.5 (a) and 4.1 (b)

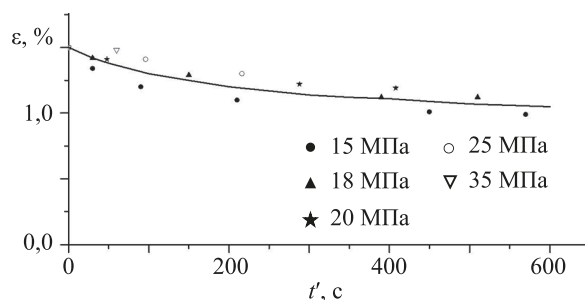


Рис. 7. Обобщенная кривая восстановления при различных значениях начального напряжения σ для полиэтиленовых пленочных нитей из расплава со степенью вытяжки $\lambda = 6$

Fig. 7. Generalized recovery curve at different values of initial stress σ for polyethylene film threads from melt with draw ratio $\lambda = 6$

Аналогичные обобщенные кривые восстановления получены для полиэтиленовых пленочных нитей предельной степени вытяжки, экспериментальные исследования в режиме ползучесть-восстановление которых были проведены автором работы [23].

На рис. 7 приведены результаты обработки этих экспериментальных данных для полиэтилена предельной степени вытяжки ($\lambda = 6$), полученного из расплава.

На основании полученных результатов, видно, что и у ПКА с разной степенью вытяжки и у полиэтилена, полученного из расплава, практически отсутствует эффект памяти, т. е. предыстория нагружения образцов не влияет на процесс восстановления. Во всех рассмотренных примерах можно получить обобщенную кривую восстановления. Это означает, что величина деформации не зависит от предыстории процесса нагружения и уровня начальной деформации, что соответствует полученному теоретическому результату.

Литература

1. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
2. Джейл Ф.К. Полимерные монокристаллы: пер. с англ. / под редакцией С.Я. Френкеля. Л.: Химия, 1968. 552 с.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты: пер. с англ. М.: Мир, 1976. 624 с.
4. Peterlin A. Chain folding in lamellar crystals // *Macromolecules*. 1980. V. 13. N 4. P. 777–782. <https://doi.org/10.1021/ma60076a001>
5. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
6. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров: пер. с англ. / под редакцией М.В. Волькенштейна. М.: Иностранная литература, 1952. 619 с.
7. Баргенов Г.М., Френкель Я.С. Физика полимеров / под редакцией А.М. Ельяшевича. Л.: Химия, 1990. 432 с.
8. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
9. Ginzburg B.M., Tiuchiev Sh. Microdeformational behavior of oriented semicrystalline polymers // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1992. V. 31. N 3. P. 291–317. <https://doi.org/10.1080/00222349208215518>
10. Сталевич А.М., Гинзбург Б.М. Об одном из надмолекулярных механизмов нелинейной вязкоупругости ориентированных полимеров // *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74. № 11. С. 58–62.

Заключение

В работе рассмотрена физическая модель одноосноориентированных полимерных материалов, в основе которой лежит теория энергетических барьеров. Приведено описание нелинейной реологической модели идеального вязкоупругого тела, которая учитывает наличие одного энергетического барьера. На основании определяющего уравнения термовязкоупругости применительно к одноосноориентированным полимерным материалам введен новый нелинейный высокоэластичный элемент, который заменяет известный элемент Максвелла в теории линейной вязкоупругости. Для устранения недостатков модели идеального тела, связанных с невозможностью прогнозирования режимов ползучести и релаксации напряжения на длительные времена, предложена новая реологическая модель реального полимерного материала, которая содержит ряд параллельно соединенных эластичных элементов. Дано объяснение заторможенности процесса восстановления в полимерах. Описывая межфибриллярные связи в рамках теории упругости и заменяя их упругой пружиной, подключенной параллельно к реологической модели идеального вязкоупругого тела, получено определяющее уравнение процесса эластического восстановления. Решение данного уравнения при выборе некоторых начальных условий представляет собой аналог формулы Ньютона–Лейбница для предлагаемой модели. Из этого сделан вывод, что процесс восстановления не зависит от уровня начальной деформации и способа нагружения, т. е. величина деформации не зависит от предыстории процесса. Полученный результат проиллюстрирован на примере поликапроамидных пленочных нитей с разной степенью вытяжки и полиэтиленовых пленочных нитей с предельной степенью вытяжки. Показано, что при задании некоторого начального уровня деформации получается обобщенная кривая восстановления, которая не зависит от уровня начальной нагрузки.

References

1. Marikhin V.A., Miasnikova L.P. *Supramolecular Structure of Polymers*. Leningrad, Himija Publ., 1977, 240 p. (in Russian)
2. Geil Ph.H. *Polymer Single Crystals*. Interscience Publishers, 1963, 560 p.
3. Wunderlich B. *Physics of Macromolecules. V. 1. Crystal Structure, Morphology, Defects*. Academic Press, 1973, 564 p.
4. Peterlin A. Chain folding in lamellar crystals. *Macromolecules*, 1980, vol. 13, no. 4, pp. 777–782. <https://doi.org/10.1021/ma60076a001>
5. Perepelkin K.E. *The Structure and Properties of the Fibers*. Moscow, Himija Publ., 1985, 208 p. (in Russian)
6. Alfrey T. *Mechanical Behavior of High Polymers*. New York, Interscience Publishers, 1948, 581 p.
7. Bartenev G.M., Frenkel Ia.S. *Polymer Physics*. Ed. by A.M. Eliashevich. Leningrad, Himija Publ., 1990, 432 p. (in Russian)
8. Askadskii A.A. *Strain of Polymers*. Moscow, Himija Publ., 1973, 448 p. (in Russian)
9. Ginzburg B.M., Tiuchiev Sh. Microdeformational behavior of oriented semicrystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1992, vol. 31, no. 3, pp. 291–317. <https://doi.org/10.1080/00222349208215518>
10. Stalevich A.M., Ginzburg B.M. On one supramolecular mechanism of the nonlinear viscoelasticity of oriented polymers. *Technical Physics*, 2004, vol. 49, no. 11, pp. 1452–1456. <https://doi.org/10.1134/1.1826189>

11. Сталевич А.М. Деформирование ориентированных полимеров. СПб.: СПбГУТД, 2002. 250 с.
12. Meinel G., Morosoff N., Peterlin A. Plastic deformation of polyethylene // *Journal of Polymer Science. Part A-2, Polymer Physics*. 1970. V. 8. N 10. P. 1723–1740.
13. Бугаков И.И. Ползучесть полимерных материалов: Теория и приложения. М.: Наука, 1973. 288 с.
14. Stalevich A.M., Ginzburg B.M. Crystal-like bundles in intrafibrillar amorphous regions and nonlinear viscoelasticity of oriented semicrystalline polymers // *Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics*. 2006. V. 45. N 2. P. 377–394. <https://doi.org/10.1080/00222340600623021>
15. Рымкевич П.П., Сталевич А.М. Кинетическая теория конформационных переходов в полимерах // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. 1999. № 5. С. 52–57.
16. Rymkevich P.P., Romanova A.A., Golovina V.V., Makarov A.G. The energy barriers model for the physical description of the viscoelasticity of synthetic polymers: application to the uniaxial orientational drawing of polyamide films // *Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics*. 2013. V. 52. N 12. P. 1829–1847. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.808906>
17. Головина В.В. Моделирование и прогнозирование деформационных свойств полимерных текстильных материалов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. СПб., 2013. 168 с.
18. Рымкевич П.П. Разработка научных основ и методов прогнозирования термовязкоупругих свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. СПб.: СПбГУТД, 2018. 299 с.
19. Головина В.В., Шахова Е.А., Рымкевич П.П. Уравнение состояния полимерных нитей // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2020. Т. 20. № 6. С. 877–882. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-6-877-882>
20. Головина В.В., Рымкевич П.П., Шахова Е.А., Прищепёнок О.Б. Влияние температурного фактора на деформационные свойства полимерных нитей и пленок // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2021. Т. 21. № 2. С. 267–274. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2021-21-2-267-274>
21. Persoz B. Le Principe de Superposition de Boltzmann // *Cahier Groupe Franc. Etudes Rheol.* 1957. V. 2. P. 18–39.
22. Сталевич А.М., Максимов В.Е., Тихонов Г.В., Ружинский А.П., Федотовский С.В. Устройство для испытания нитей на растяжение. Патент SU1747997A1. Бюл. 1992. № 26.
23. Васильева В.В. Структурные превращения и характеристики механических свойств при ориентационном вытягивании полиэтиленовых нитей: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. СПб., 2004. 190 с.
11. Stalevich A.M. *Deformation of Oriented Polymers*. St. Petersburg, SPbSUITD, 2002, 250 p. (in Russian)
12. Meinel G., Morosoff N., Peterlin A. Plastic deformation of polyethylene. *Journal of Polymer Science. Part A-2, Polymer Physics*, 1970, vol. 8, no. 10, pp. 1723–1740.
13. Bugakov I.I. *Creep of Polymer Materials. Theory and Applications*. Moscow, Nauka Publ., 1973, 288 p. (in Russian)
14. Stalevich A.M., Ginzburg B.M. Crystal-like bundles in intrafibrillar amorphous regions and nonlinear viscoelasticity of oriented semicrystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics*, 2006, vol. 45, no. 2, pp. 377–394. <https://doi.org/10.1080/00222340600623021>
15. Rymkevich P.P., Stalevich A.M. Kinetic Theory of conformational transitions in polymers. *Fiziko-Himija Polimerov: sintez, Svojstva i Primenenie*, 1999, no. 5, pp. 52–57.
16. Rymkevich P.P., Romanova A.A., Golovina V.V., Makarov A.G. The energy barriers model for the physical description of the viscoelasticity of synthetic polymers: application to the uniaxial orientational drawing of polyamide films. *Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics*, 2013, vol. 52, no. 12, pp. 1829–1847. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.808906>
17. Golovina V.V. *Modeling and Prediction of Deformation Properties of Polymer Textile Materials*. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. St. Petersburg, 2013, 168 p. (in Russian)
18. Rymkevich P.P. *Development of Scientific Foundations and Prediction Methods for the Thermoviscoelastic Properties of Polymeric Materials in the Textile and Consumer Industry*. Dissertation for the degree of doctor of technical sciences. St. Petersburg, SPbSUITD, 2018, 299 p. (in Russian)
- Golovina V.V., Shakhova E.A., Rymkevich P.P. Condition equation of polymer filaments. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 6, pp. 877–882. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-6-877-882>
19. Golovina V.V., Rymkevich P.P., Shakhova E.A., Prishchepchenok O.B. Influence of the temperature factor on the deformation properties of polymer filaments and films. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 267–274. (in Russian). <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2021-21-2-267-274>
20. Persoz B. Le Principe de Superposition de Boltzmann. *Cahier Groupe Franc. Etudes Rheol.* 1957, vol. 2, pp. 18–39.
21. Stalevich A.M., Maksimov V.E., Tikhonov G.V., Ruzhinskii A.P., Fedotovskii S.V. Stretching Testing Device for Threads. *Patent SU1747997A1*, 1992. (in Russian)
22. Vasileva V.V. *Structural Transformations and Characteristics of Mechanical Properties During Orientation Drawing of Polyethylene Threads*. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. St. Petersburg, 2004, 190 p. (in Russian)

Авторы

Головина Виктория Владимировна — кандидат технических наук, доцент, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 17434019700](https://orcid.org/0000-0002-2691-7680), <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>, victoria_gol@mail.ru
Вавилов Дмитрий Сергеевич — кандидат физико-математических наук, старший преподаватель, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 55939416900](https://orcid.org/0000-0002-0137-152X), <https://orcid.org/0000-0002-0137-152X>, londr@yandex.ru
Прищепёнок Ольга Борисовна — преподаватель, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 57223284012](https://orcid.org/0000-0002-1030-2489), <https://orcid.org/0000-0002-1030-2489>, illada793@gmail.com

Статья поступила в редакцию 09.11.2021
 Одобрена после рецензирования 23.02.2022
 Принята к печати 25.03.2022

Authors

Victoria V. Golovina — PhD, Associate Professor, Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 17434019700](https://orcid.org/0000-0002-2691-7680), <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>, victoria_gol@mail.ru
Dmitry S. Vavilov — PhD (Physics and Mathematics), Senior Lecturer, Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 55939416900](https://orcid.org/0000-0002-0137-152X), <https://orcid.org/0000-0002-0137-152X>, londr@yandex.ru
Olga B. Prishchepchenok — Lecturer, Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 57223284012](https://orcid.org/0000-0002-1030-2489), <https://orcid.org/0000-0002-1030-2489>, illada793@gmail.com

Received 09.11.2021
 Approved after reviewing 23.02.2022
 Accepted 25.03.2022



Работа доступна по лицензии
 Creative Commons
 «Attribution-NonCommercial»