

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ MODELING AND SIMULATION

doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1198-1204

УДК 539.378:677.494

### Метод моделирования вязкоупругих свойств ориентированных полимерных материалов с помощью многобарьерной теории

Виктория Владимировна Головина<sup>1</sup>✉, Павел Павлович Рымкевич<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация

<sup>1</sup> [victoria\\_gol@mail.ru](mailto:victoria_gol@mail.ru)✉, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>

<sup>2</sup> [romallaa@yandex.ru](mailto:romallaa@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9362-0561>

#### Аннотация

**Введение.** Представлены результаты моделирования процессов деформирования одноосно ориентированных полимерных материалов. Приведено описание двухбарьерной модели, согласно которой макромолекулы полимера могут находиться в трех устойчивых состояниях. Получено определяющее уравнение ориентированного полимерного материала. Приведено решение полученного уравнения для случая режима деформирования с постоянным уровнем нагрузки. **Метод.** На основании теории энергетических барьеров в результате преобразования уравнений баланса чисел заполнения устойчивых состояний получено определяющее уравнение полимерного материала. Уравнение представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка по времени. Для процесса деформирования с постоянным уровнем нагрузки определяющее уравнение принимает вид линейного неоднородного дифференциального уравнения второго порядка с постоянными коэффициентами. Для рассматриваемого случая приведено общее решение определяющего уравнения с помощью задачи Коши. Анализ и преобразование общего решения уравнения привели к зависимостям, определяющим деформацию ориентированного полимерного материала для процессов ползучести и восстановления. **Основные результаты.** Использование двухбарьерной модели с тремя устойчивыми состояниями макромолекул позволило получить определяющее уравнение, которое является дифференциальным уравнением второго порядка по времени. В качестве примера рассмотрено применение определяющего уравнения к режиму деформирования с постоянным уровнем нагрузки и получено его общее решение. Введена универсальная функция, с помощью которой можно рассчитать деформацию полимерного материала в режиме ползучести и восстановления. Путем совмещения теоретической кривой с экспериментальными кривыми ползучести нити из полиэтилентерефталата показана применимость рассмотренного метода моделирования. **Обсуждение.** Полученное определяющее уравнение дает возможность описывать и прогнозировать как статические, так и динамические режимы деформирования. Показана применимость полученной модели к статическому режиму деформирования. Замечено, что решение полученного определяющего уравнения в определенных случаях приводит к колебательному режиму релаксации.

#### Ключевые слова

теория энергетических барьеров, двухбарьерная модель, энергетическая диаграмма, высокоэластическая деформация, определяющее уравнение, ориентированные полимерные материалы

**Ссылка для цитирования:** Головина В.В., Рымкевич П.П. Метод моделирования вязкоупругих свойств ориентированных полимерных материалов с помощью многобарьерной теории // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23, № 6. С. 1198–1204. doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1198-1204

### Method of modeling viscoelastic properties of oriented polymer materials using multi-barrier theory

Victoria V. Golovina<sup>1</sup>✉, Pavel P. Rymkevich<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Mozhaisky Military Aerospace Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation

<sup>1</sup> [victoria\\_gol@mail.ru](mailto:victoria_gol@mail.ru)✉, <https://orcid.org/0000-0002-2691-7680>

<sup>2</sup> [romallaa@yandex.ru](mailto:romallaa@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9362-0561>

© Головина В.В., Рымкевич П.П., 2023

**Abstract**

The results of modeling deformation processes of uniaxially oriented polymer materials are presented. The description of two-barrier model is given, according to which polymer macromolecules can be in three stable states. The constitutive equation of the oriented polymer material is obtained. The solution of this equation is shown for the case of a deformation mode with a constant load level. Based on the energy barriers theory, as a result of the transformation of the balance equations of the occupation numbers of steady states, the constitutive equation of the polymer material is obtained. This equation is a second-order differential equation in time. For the deformation process with a constant stress level, the constitutive equation takes the form of a linear inhomogeneous second-order differential equation with constant coefficients. A general solution of this equation is given in explicit form. The solution of the Cauchy problem gives a general solution of the constitutive equation for the considered case. The analysis and transformation of the general solution leads to dependencies that determine the deformation of the oriented polymer material for creep and recovery processes. The use of a two-barrier model with three steady states of macromolecules made it possible to obtain a constitutive equation which is a second-order differential equation in time. As an example, the application of the constitutive equation to the deformation mode with a constant stress level is considered and its general solution is obtained. A universal function has been introduced with the help of which it is possible to calculate the deformation of a polymer material in the creep and recovery mode. By combining the theoretical curve with the experimental creep curves of polyethylene terephthalate filaments, the applicability of the considered modeling method is shown. The obtained constitutive equation makes it possible to describe and predict both static and dynamic deformation modes. The applicability of the obtained model to the static mode of deformation is shown. It should be noted that the solution of the obtained constitutive equation in certain cases leads to an oscillatory relaxation mode.

**Keywords**

energy barrier theory, two-barrier model, energy diagram, highly elastic deformation, constitutive equation, oriented polymers

**For citation:** Golovina V.V., Rymkevich P.P. Method of modeling viscoelastic properties of oriented polymer materials using multi-barrier theory. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 6, pp. 1198–1204 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1198-1204

**Введение**

Настоящая работа является продолжением исследования вопросов моделирования процессов деформирования полимерных материалов.

Полимерные материалы и изготовленные на их основе изделия имеют широкую область применения благодаря своим уникальным свойствам. Уникальность и разнообразие свойств полимерных материалов обусловлена особенностями молекулярного и надмолекулярного строения [1–7]. Отметим, что наилучшими прочностными характеристиками обладают синтетические полимерные материалы, которые находятся в ориентированном состоянии, определенным расположением основной структурной единицы — макромолекулы — преимущественно вдоль одного направления. При этом макромолекула имеет возможность принимать бесконечно большое число «мгновенных» конформаций, которые изменяются только за счет внутреннего теплового движения. Также изменение конформаций может происходить под влиянием внешних воздействий, не превышающих пределов, за которыми следует разрушение химических связей. Именно способность макромолекул изменять свою конформацию определяет релаксационный характер механического поведения полимеров, а это, в свою очередь, создает определенные трудности при решении задач моделирования и прогнозирования деформационных процессов в полимерных материалах. Математические модели, используемые для описания поведения данного класса материалов [8–13], приводят к определяющему уравнению первого порядка. С помощью такого уравнения не всегда возможно описать все многообразие наблюдаемых в полимерах эффектов.

Согласно барьерной теории вязкоупругости [14–16] поведение ориентированных полимеров, находящихся

в напряженно-деформированном состоянии, определяется количеством переходов через различные по высоте и ширине потенциальные барьеры. Однако, описанные ранее в рамках барьерной теории модели с двумя устойчивыми состояниями [14–17], также приводят к уравнению первого порядка. Введение дополнительных энергетических барьеров дает возможность более точно описать механическое поведение ориентированных полимерных материалов. Исходя из этого, интерес представляет модель, которая имеет более двух устойчивых состояний.

Цель работы — на основании теории энергетических барьеров, рассматривая модель, имеющую не менее трех устойчивых состояний, получить определяющее уравнение ориентированного полимерного материала.

**Описание модели**

Для моделирования деформационных процессов ориентированных полимерных материалов с учетом их релаксационной природы рассмотрим физическую модель с двумя энергетическими барьерами (рис. 1). Данная модель определяет, что группы макромолекул (кластеры) могут находиться в трех устойчивых состояниях, разделенных потенциальными барьерами высотой  $H$  и энергетическими зазорами  $U$ .

В отсутствие внешней нагрузки устойчивыми состояниями являются точки на диаграмме (рис. 1) с количеством групп (кластеров) макромолекул на единицу длины  $m_1^0$ ,  $m_2^0$  и  $m_3^0$ . Под действием внешней нагрузки в аморфных прослойках ориентированного полимерного материала происходит так называемая вынужденная ориентация макромолекул. Кластеры переходят из одного устойчивого состояния в другое, высвобождая или поглощая квант деформации  $\delta$ . В результате под

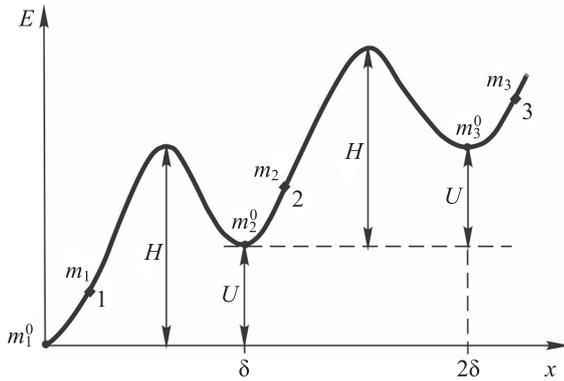


Рис. 1. Энергетическая диаграмма макромолекул в зависимости от размера кластера  $x$

Fig. 1. Energy diagram of macromolecules vs. the cluster size  $x$

действием нагрузки устойчивым состоянием становится — нагруженное (точки  $N$ -х состояний (1, 2 и 3) с числами заполнения  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_3$ ). При этом  $m_1$  будет определяться числом кластеров, ушедших из состояния 1 вправо и перешедшим в данное состояние справа (т. е. влево из состояния 2). Аналогично, число заполнения  $m_2$  определяется числом кластеров, ушедших из состояния 2 вправо и влево и перешедшим в данное состояние справа и слева, а число заполнения  $m_3$  — числом кластеров, ушедших из состояния 3 влево и перешедшим в данное состояние. В результате, согласно барьерной теории, составим уравнения баланса для этих чисел:

$$\begin{cases} \frac{dm_1}{dt} = -m_1 W_{\rightarrow} + m_2 W_{\leftarrow} \\ \frac{dm_2}{dt} = -m_2(W_{\rightarrow} + W_{\leftarrow}) + m_1 W_{\rightarrow} + m_3 W_{\leftarrow}, \\ \frac{dm_3}{dt} = -m_3 W_{\leftarrow} + m_2 W_{\rightarrow} \end{cases} \quad (1)$$

где  $W_{\rightarrow}$  и  $W_{\leftarrow}$  — вероятности в секунду перехода кластера из  $N$ -х состояний вправо и влево.

Знак «+» у слагаемого в системе (1) означает, что кластер переходит в данное состояние, знак «-» означает, что кластер уходит из данного состояния.

Таким образом, в системе уравнений (1) изменение числа кластеров в  $N$ -ом устойчивом состоянии определено количествами кластеров, ушедших из  $N$ -ого состояния вправо (рис. 1) с вероятностью  $W_{\rightarrow}$  за секунду и влево с вероятностью  $W_{\leftarrow}$  за секунду, а также перешедших в  $N$ -ое состояние справа и/или слева с соответствующими вероятностями.

Пусть рассматриваемый полимерный материал состоит только из кластеров одного вида с модулем упругости  $E_0$ . Тогда состояние этого материала характеризуется высотой барьера  $H$ , что соответствует необходимому запасу энергии для осуществления очередного поворота звена цепи, шириной энергетического зазора  $U$  (соответствует разности энергий двух соседних устойчивых состояний), величиной кванта деформации  $\delta$  [14–16].

Примем, что данная система кластеров подчиняется статистике Больцмана, согласно которой вероятность

перехода  $P_{12}$  из некоторого состояния 1 в состояние 2 (и обратного перехода  $P_{21}$  — из состояния 2 в состояние 1) определяется высотами энергетических барьеров  $H_{12}$  и  $H_{21}$ , тогда:

$$P_{12} = P_0 \exp(-H_{12}/T),$$

$$P_{21} = P_0 \exp(-H_{21}/T),$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $H/T$  — приведенная высота энергетического барьера.

Вероятность переходов за секунду выразим следующим образом:

$$W_{\rightarrow} = v_0 \exp(-H_{\rightarrow}/T), \quad (2)$$

$$W_{\leftarrow} = v_0 \exp(-H_{\leftarrow}/T),$$

где  $v_0$  — частота подхода к барьеру за секунду.

Поскольку энергия упругой деформации есть квадратичная форма от величины упругой деформации, то в процессе деформирования материала высота барьера в сторону увеличения размера кластера  $H_{\rightarrow}$  уменьшается на величину, пропорциональную квадрату механического упругого напряжения:

$$H_{\rightarrow} = H - \bar{\gamma}x^2,$$

где  $x$  — величина упругой деформации ( $x = \sigma/E_0$ );  $\sigma$  — напряжение; параметр  $\bar{\gamma}$  — так называемый структурно-чувствительный коэффициент, определяемый упругой энергией и зависящий от рода материала.

Согласно рис. 1 величина высоты барьера в сторону уменьшения размера кластера:  $H_{\leftarrow} = H - U + \bar{\gamma}x^2$ .

Для удобства используем приведенные энергетические величины. Обозначим:  $H^* = H/T$ ,  $U^* = U/T$ ,  $\gamma = \bar{\gamma}/T$ , а также примем, что  $\exp(U^*) = A$ . Таким образом, получим уравнения (2) в виде:

$$W_{\rightarrow} = v_0 \exp(-H_{\rightarrow}^*) = v_0 \exp(-H_{\rightarrow}/T) = v_0 \exp(-H/T + \gamma x^2) =$$

$$= v_0 \exp(-H^*) \exp(\gamma x^2) = \frac{1}{\tau_0} \exp(-H^*) \exp(\gamma x^2),$$

$$W_{\leftarrow} = v_0 \exp(-H_{\leftarrow}^*) = v_0 \exp(-H_{\leftarrow}/T) =$$

$$= v_0 \exp(-H/T + U/T - \gamma x^2) =$$

$$= v_0 \exp(-H^*) \exp(U^*) \exp(-\gamma x^2) =$$

$$= \frac{1}{\tau_0} \exp(-H^*) \exp(U^*) \exp(-\gamma x^2).$$

Большинство синтетических полимерных материалов, которые деформируются подобным образом, отличаются лишь высотами барьера, квантом деформации и количеством кластеров. В связи с этим удобно ввести собственное время  $\tau_p$  — время релаксации, определяемое выражением  $\tau_p = \tau_0 \exp(H^*)$ , где  $\tau_0 = 1/v_0$  — константа материала, характеризующая среднее время перехода с высотой барьера  $H \rightarrow 0$ . При этом в системе (1) целесообразно перейти к безразмерному времени:  $\tau = t/\tau_p$ . Тогда, введя новые обозначения, получим более компактную запись:

$$R_+ = W_{\rightarrow} \tau_p = \frac{1}{\tau_0} \exp(-H^*) \exp(\gamma x^2) \tau_0 \exp(H^*) = \exp(\gamma x^2),$$

$$R_- = W_{\leftarrow} \tau_p = \frac{1}{\tau_0} \exp(-H^*) \exp(U^*) \exp(-\gamma x^2) \tau_0 \exp(H^*) = \exp(U^*) \exp(-\gamma x^2) = A \exp(-\gamma x^2). \quad (3)$$

В дальнейшем будем учитывать, что  $R_+ R_- = A$ .

Обозначим производную от некоторой величины  $X$  по безразмерному параметру  $\tau$ :  $\overset{\circ}{X} = \frac{dX}{d\tau}$ . С учетом введенных обозначений производной, а также выражения (3) при переходе к безразмерному времени, получим систему уравнений, эквивалентную системе (1):

$$\begin{cases} \overset{\circ}{m}_1 = -m_1 R_+ + m_2 R_- \\ \overset{\circ}{m}_2 = -m_2(R_+ + R_-) + m_1 R_+ + m_3 R_- \\ \overset{\circ}{m}_3 = -m_3 R_- + m_2 R_+ \end{cases} \quad (4)$$

Согласно условию нормировки (закону сохранения числа кластеров), полное число кластеров на единицу длины данного полимерного образца:

$$m_0 = m_1 + m_2 + m_3. \quad (5)$$

Величину высокоэластичной части деформации можно представить как разность полной  $\varepsilon$  и упругой  $x$  деформаций:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ВЭ} &= \varepsilon - x = \delta[m_2 - m_2^0] + 2\delta[m_3 - m_3^0] = \\ &= \delta(m_2 + 2m_3) - \Delta_0, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\Delta_0 = \delta(m_2^0 + 2m_3^0)$  — начальная деформация.

При анализе начальной деформации  $\Delta_0$  целесообразно рассмотреть два случая.

1) Начальная деформация определяется согласно статистике Больцмана (т. е. система находится в квазиравновесном состоянии). Тогда:

$$m_2^0 = m_1^0 \exp(-U^*); \quad m_3^0 = m_2^0 \exp(-U^*) = m_1^0 \exp(-2U^*).$$

С учетом соотношения (5) получим

$$m_0 = m_1^0 (1 + \exp(-U^*) + \exp(-2U^*)).$$

Откуда

$$m_1^0 = \frac{m_0}{1 + \exp(-U^*) + \exp(-2U^*)} = \frac{m_0 A^2}{1 + A + A^2},$$

$$m_2^0 = \frac{m_0 A}{1 + A + A^2},$$

$$m_3^0 = \frac{m_0}{1 + A + A^2}.$$

2) В случае, если начальное распределение не подчиняется статистике Больцмана («замороженное» состояние), т. е. материал находится в начальном неравновесном состоянии, величина начальной деформации  $\Delta_0$  не определена.

В этом случае удобно полную деформацию отсчитывать от некоторого начального уровня  $\Delta_0$ . А для того, чтобы получить полимерный материал с начальным распределением кластеров по Больцману, необходимо обработать данный материал (например, подвергнуть отжигу).

Выразим  $m_1$  из условия нормировки (5) и подставим в систему уравнений (4), тем самым исключим величину  $m_1^0$ :

$$\begin{cases} \overset{\circ}{m}_2 = -m_2(R_+ + R_-) + (m_0 - m_2 - m_3)R_+ + m_3 R_- = \\ = -m_3(R_+ - R_-) + m_0 R_+ - m_2(2R_+ + R_-) \\ \overset{\circ}{m}_3 = -m_3 R_- + m_2 R_+ \end{cases} \quad (7)$$

Выпишем первые производные от  $R_+$  и  $R_-$ :

$$\overset{\circ}{R}_+ = R_+ 2\gamma x \overset{\circ}{x} = R_+ \alpha, \quad (8)$$

$$\overset{\circ}{R}_- = -R_- \alpha, \quad (9)$$

где  $\alpha = 2\gamma x \overset{\circ}{x}$ .

Запишем первую производную от величины высокоэластичной части деформации (6) по параметру  $\tau$ :

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\varepsilon}_{ВЭ} &= \delta[\overset{\circ}{m}_2 + 2\overset{\circ}{m}_3] = \delta[\{m_0 R_+ - m_2(2R_+ + R_-) - \\ &- m_3(R_+ - R_-)\} + 2m_2 R_+ - 2m_3 R_-] = \\ &= \delta[m_0 R_+ - m_3(R_+ + R_-) - m_2 R_-]. \end{aligned} \quad (10)$$

Вторая производная от величины высокоэластичной части деформации по параметру  $\tau$  с учетом (8) и (9) примет вид:

$$\overset{\circ\circ}{\varepsilon}_{ВЭ} = \delta\{-[m_3(R_+ + R_-) + m_2 R_-] + \alpha[m_0 R_+ - m_3(R_+ - R_-) + m_2 R_-]\}. \quad (11)$$

Подставим в полученное уравнение (11) выражения для  $m_2$  и  $m_3$  из системы уравнений (7) и, произведя алгебраические преобразования, получим:

$$\overset{\circ\circ}{\varepsilon}_{ВЭ} = \delta\{\alpha[m_0 R_+ - m_3(R_+ - R_-) + m_2 R_-] - [m_0 A - m_2(A + R_-^2 - R_+^2) - m_3 2A]\}. \quad (12)$$

В выражениях (6) и (10) выделим часть с неизвестными величинами  $m_2$  и  $m_3$  и получим из них систему уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} \delta(m_2 + 2m_3) = \varepsilon_{ВЭ} + \Delta_0 \\ \delta[m_2 R_- + m_3(R_+ + R_-)] = \delta m_0 R_+ - \overset{\circ}{\varepsilon}_{ВЭ} \end{cases} \quad (13)$$

Для упрощения записей введем обозначения:  $\delta m_2 = M_2$ ;  $\delta m_3 = M_3$ ;  $\delta m_0 = M_0$ .

Правые части уравнений (13), содержащие известные величины, обозначим соответственно  $\varepsilon_{ВЭ} + \Delta_0 = C_1$  и  $\delta m_0 R_+ - \overset{\circ}{\varepsilon}_{ВЭ} = C_2$ . Получим простую систему уравнений, эквивалентную (13):

$$\begin{cases} M_2 + 2M_3 = C_1 \\ M_2R_- + M_3(R_+ + R_-) = C_2 \end{cases} \quad (14)$$

Решив систему уравнений (14), получим выражения для  $M_2$  и  $M_3$ :

$$M_2 = C_1 \frac{R_+ + R_-}{R_+ - R_-} - C_2 \frac{2}{R_+ - R_-},$$

$$M_3 = C_2 \frac{1}{R_+ - R_-} - C_1 \frac{R_-}{R_+ - R_-}$$

и подставим их в уравнение (12):

$$\begin{aligned} \overset{\infty}{\varepsilon}_{B\Omega} = & \alpha \left[ M_0 R_+ - C_2 + C_1 R_- + C_1 R_- \frac{R_+ + R_-}{R_+ - R_-} - C_2 \frac{2R_-}{R_+ - R_-} \right] - \\ & - M_0 A + (A + R_-^2 - R_+^2) \left[ C_1 \frac{R_+ + R_-}{R_+ - R_-} - C_2 \frac{2}{R_+ - R_-} \right] + \\ & + 2A \left[ C_2 \frac{1}{R_+ - R_-} - C_1 \frac{R_-}{R_+ - R_-} \right]. \end{aligned}$$

Окончательно, подставляя  $M_0$ ,  $C_1$  и  $C_2$ , после алгебраических преобразований получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned} \overset{\infty}{\varepsilon}_{B\Omega} + \overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega} \left[ R_+ - R_- - \frac{\alpha(R_+ + R_-)}{R_+ - R_-} \right] + \\ + \overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega} \left[ R_+^2 - R_-^2 + A + \frac{2A\alpha}{R_+ - R_-} \right] - \\ - \delta m_0 (2R_+^2 + A) + \Delta_0 (R_+^2 + R_-^2 + A) + \\ + \alpha \delta m_0 2A - \frac{\alpha \Delta_0 2A}{R_+ - R_-} = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, рассмотрев физическую модель, имеющую три устойчивых состояния, на основании теории барьеров получено определяющее уравнение (15), которое дает возможность описать и спрогнозировать статические и динамические режимы деформирования полимерных материалов.

Отметим, что уравнение (15) представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка по времени, следовательно, решение данного уравнения в определенных случаях приводит к колебательному режиму релаксации. Потому в колебательной системе даже с одной внешней степенью свободы при периодическом внешнем нагружении образца с некоторой частотой  $\Omega$  возможно ее взаимодействие с собственной частотой системы  $\omega$ .

### Применение определяющего уравнения к статическому режиму деформирования

В случае режима деформирования с постоянным уровнем нагрузки  $\sigma = \text{const}$  (упругая деформация  $x = \sigma/E_0$ ) уравнение (15) примет более простой вид:

$$\overset{\infty}{\varepsilon}_{B\Omega} (R_+ - R_-) + \overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega} (R_+ - R_-)^2 +$$

$$+ \overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega} (R_+ - R_-) [R_+^2 - R_-^2 + A] = \delta m_0 (2R_+^2 + A) (R_+ - R_-) - \Delta_0 (R_+^2 - R_-^2 + A) (R_+ - R_-). \quad (16)$$

Уравнение (16) — линейное неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами, которое в общем случае представим следующим образом:

$$a \overset{\infty}{\varepsilon}_{B\Omega} + b \overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega} + c \overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega} = K - G_0 = \Theta, \quad (17)$$

где введены промежуточные обозначения:  $a = (R_+ - R_-)$ ;  $b = (R_+ - R_-)^2$ ;  $c = (R_+ - R_-)[(R_+^2 - R_-^2) + A]$ ;  $K = \delta m_0 (2R_+^2 + A) (R_+ - R_-)$  — коэффициент, характеризующийся уровнем начальной нагрузки;  $G_0 = \Delta_0 (2R_+^2 + R_-^2 + A) \times (R_+ - R_-)$ .

Найдем дискриминант характеристического уравнения (17) и исследуем его.

Поскольку  $D = 4ac - b^2$ , то в данном случае получим, что  $D < 0$ . Тогда  $\sqrt{|D|} = \sqrt{3}(R_+ - R_-)(R_+ + R_-)$ , а корни характеристического уравнения будут иметь вид:

$$\lambda_{1,2} = -\beta \pm i\omega,$$

$$\text{где } \omega = \frac{\sqrt{3}}{2}(R_+ + R_-); \beta = \frac{R_+ - R_-}{2}.$$

В результате получим общее решение определяющего уравнения (16) в явном виде:

$$\overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega}(t) = \varepsilon^0 e^{-\beta \frac{t}{\tau_p}} \left( \cos \frac{\omega}{\tau_p} t + \frac{\beta}{\omega} \sin \frac{\omega}{\tau_p} t \right) + \frac{\Theta}{c},$$

где  $\varepsilon^0 = \overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega}(0)$  — начальный уровень деформации.

Перепишем уравнение (17), учитывая, что  $\overset{o}{\varepsilon}_{B\Omega} = \varepsilon - x$ :

$$a \overset{\infty}{\varepsilon} + b \varepsilon + c \varepsilon = cx + \Theta.$$

Решим задачу Коши с начальными условиями  $\varepsilon(0) = \varepsilon^0$ ;  $\dot{\varepsilon}(0) = 0$ . В результате получим

$$\varepsilon(\tau) = L e^{-\beta \tau} \left( \cos \omega \tau + \frac{\beta}{\omega} \sin \omega \tau \right) + B,$$

где  $L$  и  $B$  — некоторые коэффициенты, которые определяются через начальные и граничные условия.

При этом  $\varepsilon^0 = L + B$ , а  $\dot{\varepsilon} = L e^{-\beta \tau} \left[ -\beta \left( \cos \omega \tau + \frac{\beta}{\omega} \sin \omega \tau \right) + \left( \frac{\beta}{\omega} \omega \cos \omega \tau - \omega \sin \omega \tau \right) \right] = 0$ .

Тогда

$$\varepsilon(\tau) = (\varepsilon^0 - B) e^{-\beta \tau} \left( \cos \omega \tau + \frac{\beta}{\omega} \sin \omega \tau \right) + B.$$

При  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $B = \varepsilon_\infty$ , и общее решение определяющего уравнения примет вид:

$$\varepsilon(\tau) = (\varepsilon^0 - \varepsilon_\infty) e^{-\beta \frac{t}{\tau_p}} \left( \cos \frac{\omega}{\tau_p} t + \frac{\beta}{\omega} \sin \frac{\omega}{\tau_p} t \right) + \varepsilon_\infty. \quad (18)$$

Обозначим  $\frac{\omega}{\tau_p} t = z$  и примем во внимание, согласно уравнениям (3), что при значительных уровнях нагруз-

ки  $R_- = \frac{A}{R_+} \ll 1$ , отношение  $\frac{\beta}{\omega} = \frac{1}{\sqrt{3}}$ . Получим уравнение (18) в виде:

$$\varepsilon(z) = \frac{\sqrt{3}}{2}(\varepsilon^0 - \varepsilon_\infty)e^{-\frac{z}{\sqrt{3}}}\left(\sin\left(z + \frac{\pi}{3}\right) + \varepsilon_\infty\right). \quad (19)$$

Перепишем уравнение (19) для режима ползучести:

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_\infty \left[ 1 - \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\frac{z}{\sqrt{3}}} \sin\left(z + \frac{\pi}{3}\right) \right]. \quad (20)$$

Введем функцию

$$\varphi(z) = \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\frac{z}{\sqrt{3}}} \sin\left(z + \frac{\pi}{3}\right). \quad (21)$$

Тогда уравнение (20) примет вид:

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_\infty [1 - \varphi(z)]. \quad (22)$$

Аналогичным образом из (19) получим выражение для режима восстановления:

$$\varepsilon(z) = (\varepsilon^0 - \varepsilon_\infty)\varphi(z) + \varepsilon_\infty.$$

### Экспериментальная проверка полученного результата

Применим выражение (22) для теоретического расчета кривых ползучести. Для этого используем универсальную функцию (21) и вычислим ее численные значения от параметра  $z$ .

Для сравнения используем экспериментальные «семейства» кривых ползучести для нити полиэтилентерефталата, полученные при разных уровнях нагрузки  $\sigma$  (рис. 2).

Обозначим в формуле (22) величину  $[1 - \varphi(z)] = \psi(z)$ . Тогда текущее значение деформации для расчета запишем в виде  $\varepsilon = \psi(z)\varepsilon_m$ .

Выберем для примера кривую 6 на рис. 2, для которой максимальное значение  $\varepsilon_m = 3$ .

При этом  $\varepsilon_\infty = \psi_m \varepsilon_m = 1,12 \varepsilon_m$ .

Для функции  $\psi(1,8) = 0,91$  найдем  $\varepsilon = \frac{0,91}{1,12} \varepsilon_\infty = 2,73$ .

Этому значению деформации соответствует момент времени  $t = 300$  с. Тогда  $\psi(z) = \psi\left(\frac{1,8}{300}t\right)$ . Подставив значения моментов времени в данную функцию, вычислим текущие значения деформации. Например, для  $t = 1000$  с,  $\psi(z) = \psi\left(\frac{1,8}{300} \cdot 1000\right) = \psi(6) = 0,981$ , а деформация  $\varepsilon = \psi(z)\varepsilon_m = 0,981 \cdot 3 = 2,94$ .

Аналогичным образом выполним расчет точек для кривых, соответствующих другим уровням нагрузки — 180 МПа и 146 МПа. Полученные значения для кривых 6, 5 и 3 нанесены точками на рис. 2.

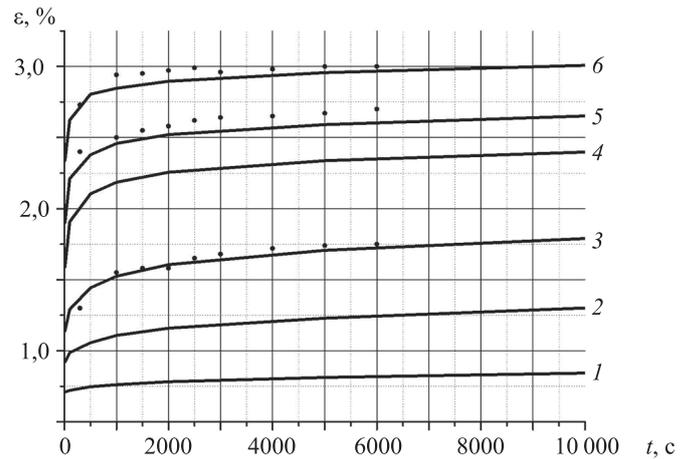


Рис. 2. Кривые ползучести полиэтилентерефталата при разных уровнях нагрузки  $\sigma$ : 1 — 97 МПа; 2 — 121 МПа; 3 — 146 МПа; 4 — 170 МПа; 5 — 180 МПа; 6 — 206 МПа  
Fig. 2. Creep curves for polyethylene terephthalate thread vs. the stress level  $\sigma$ : 1 — 97 MPa; 2 — 121 MPa; 3 — 146 MPa; 4 — 170 MPa; 5 — 180 MPa; 6 — 206 MPa

В результате анализа полученных экспериментальных кривых ползучести и расчетных значений видно согласование данных теории и эксперимента. Можно сделать вывод, что рассматриваемая двухбарьерная модель пригодна для описания ползучести синтетических полимерных материалов.

### Заключение

Рассмотрена физическая модель ориентированных полимерных материалов, в основе которой лежит теория энергетических барьеров. Приведено описание модели с двумя энергетическими барьерами, имеющая при этом три устойчивых состояния макромолекул. В результате преобразования уравнений баланса чисел заполнения состояний получено определяющее уравнение для одноосно ориентированных полимерных материалов, которое представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка по времени. Полученное определяющее уравнение дает возможность описывать и прогнозировать как статические, так и динамические режимы деформирования. В качестве примера приведено решение уравнения для случая режима деформирования с постоянным уровнем нагрузки. В результате для режима ползучести получено выражение для деформации, содержащее универсальную функцию и имеющее простой вид. Методом совмещения полученных кривых ползучести показано, что теоретические выводы находятся в согласии с экспериментальными данными, что свидетельствует о пригодности рассмотренного метода моделирования к описанию процесса ползучести в полимерных материалах.

## Литература

1. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.
2. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров Л.: Химия, 1977. 240 с.
3. Джейл Ф.К. Полимерные монокристаллы: пер. с англ. Л.: Химия, 1968. 552 с.
4. Слонимский Г.Л., Павлов В.И. К вопросу о влиянии типа и размера элементов надмолекулярной структуры полимера на его механические свойства // Высокомолекулярные соединения. 1965. Т. 7. № 7. С. 1279–1282.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты: пер. с англ. М.: Мир, 1976. 624 с.
6. Структура волокон: пер. с англ. / под ред. Д.В.С. Херла, Р.Х. Петерса. М.: Химия, 1969. 400 с.
7. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
8. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
9. Бугаков И.И. Ползучесть полимерных материалов. М.: Наука, 1973. 288 с.
10. Сталевич А.М. Деформирование ориентированных полимеров. СПб.: СПбГУТД, 2002. 250 с.
11. Макаров А.Г. Прогнозирование деформационных процессов в полимерных материалах: монография. СПб.: СПбГУТД, 2002. 220 с.
12. 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.
13. Demidov A.V., Makarov A.G., Stalevich A.M. Study of the elastic, viscoelastic, and plastic characteristics of chemical fibres // *Fibre Chemistry*. 2007. V. 39. N 6. P. 492–496. <https://doi.org/10.1007/s10692-007-0108-6>
14. 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>
15. Rymkevich P.P., Gorshkov A.S., Makarov A.G., Romanova A.A. Main constitutive equation of the viscoelastic behavior of uniaxially co-oriented polymers // *Fibre Chemistry*. 2014. V. 46. N 1. P. 28–32. <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9555-z>
16. 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. СПбГУТД, 2018. 299 с.
17. 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>

## Авторы

**Головина Виктория Владимировна** — кандидат технических наук, доцент, 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](mailto:victoria_gol@mail.ru)

**Рымкевич Павел Павлович** — доктор технических наук, доцент, профессор, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 6506856521](https://orcid.org/0000-0002-9362-0561), <https://orcid.org/0000-0002-9362-0561>, [romallaa@yandex.ru](mailto:romallaa@yandex.ru)

Статья поступила в редакцию 01.07.2023

Одобрена после рецензирования 04.10.2023

Принята к печати 17.11.2023

## References

1. Kargin V.A., Slonimskii G.L. *Brief essays on physico-chemistry of polymers*. Moscow, Himija Publ., 1967, 232 p. (in Russian)
2. Marikhin V.A., Miasnikova L.P. *Supramolecular Structure of Polymers*. Leningrad, Himija Publ., 1977, 240 p. (in Russian)
3. Geil Ph.H. *Polymer Single Crystals*. Interscience Publishers, 1963, 560 p.
4. Slonimskii G.L., Pavlov V.I. Effect of the type and dimensions of supermolecular structure on the mechanical properties of the polymer. *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 7, no. 7, pp. 1419–1423. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(65\)90219-4](https://doi.org/10.1016/0032-3950(65)90219-4)
5. Wunderlich B. *Macromolecular Physics. V. 1. Crystal Structure, Morphology, Defects*. Academic Press, 1976, 564 p.
6. *Fibre Structure*. Ed. by J.W.S. Hearle, R.H. Peters. Manchester, London, The Textile Institute Butterworths, 1963.
7. Perepelkin K.E. *Structure and Properties of Fibers*. Moscow, Himija Publ., 1985, 208 p. (in Russian)
8. Askadskii A.A. *Polymer Deformation*. Moscow, Himija Publ., 448 p. (in Russian)
9. Bugakov I.I. *Drift of Polymer Materials*. Moscow, Nauka Publ., 1973, 288 p. (in Russian)
10. Stalevich A.M. *Deformation of Oriented Polymers*. St. Petersburg, SPbSUITD, 2002, 250 p. (in Russian)
11. Makarov A.G. *Prediction of Deformation Processes in Textile Materials*. St. Petersburg, SPbSUITD Publ., 2002, 220 p. (in Russian)
12. 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>
13. Demidov A.V., Makarov A.G., Stalevich A.M. Study of the elastic, viscoelastic, and plastic characteristics of chemical fibres. *Fibre Chemistry*, 2007, vol. 39, no. 6, pp. 492–496. <https://doi.org/10.1007/s10692-007-0108-6>
14. 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>
15. Rymkevich P.P., Gorshkov A.S., Makarov A.G., Romanova A.A. Main constitutive equation of the viscoelastic behavior of uniaxially co-oriented polymers. *Fibre Chemistry*, 2014, vol. 46, no. 1, pp. 28–32. <https://doi.org/10.1007/s10692-014-9555-z>
16. 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, 2018, 299 p. (in Russian)
17. Golovina V.V., Shakhova E.A., Rymkevich P.P. Condition equation of polymer filaments. *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>

## Authors

**Victoria V. Golovina** — PhD, Associate Professor, Associate Professor, Mozhaisky Military Aerospace 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](mailto:victoria_gol@mail.ru)

**Pavel P. Rymkevich** — D.Sc., Associate Professor, Professor, Mozhaisky Military Aerospace Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 6506856521](https://orcid.org/0000-0002-9362-0561), <https://orcid.org/0000-0002-9362-0561>, [romallaa@yandex.ru](mailto:romallaa@yandex.ru)

Received 01.07.2023

Approved after reviewing 04.10.2023

Accepted 17.11.2023



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»