

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ MODELING AND SIMULATION

doi: 10.17586/2226-1494-2021-21-2-267-274

УДК 539.378:677.494

Влияние температурного фактора на деформационные свойства полимерных нитей и пленок

Виктория Владимировна Головина¹, Павел Павлович Рымкевич²,
 Екатерина Анатольевна Шахова³, Ольга Борисовна Прищепёнок⁴

^{1,2,3,4} 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 pprymkevich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9362-0561>

³ rinagrits2012@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4637-6153>

⁴ illada793@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1030-2489>

Аннотация

Предмет исследования. Представлены результаты исследования деформационных свойств полимерных материалов. Рассмотрено воздействие температурного фактора, неучтенного ранее в моделировании и прогнозировании, на деформационные свойства полимерных нитей и влияние изменения температуры материала в процессе деформирования. Приведены выводы основных термодинамических функций для полимерных материалов. **Метод.** Рассмотрена энергетическая диаграмма, которая типична для полимерных материалов, дающих усадку. Пояснена «заторможенность» процесса восстановления, а также одинаковый уровень значений высокоэластической деформации при снятии нагрузки в процессе восстановления у полимерных нитей и пленок. На основании уравнения состояния полимерной нити и известных термодинамических тождеств определены основные термодинамические функции: внутренняя энергия, энтальпия и энтропия в зависимости от температуры и безразмерного напряжения. Рассмотрены случаи применения первого закона термодинамики к деформационным процессам. С позиций термодинамики рассмотрены основные режимы деформирования: ползучесть, релаксация напряжения и активное растяжение полимерных нитей и пленок. Объяснены явления, наблюдаемые экспериментально в ходе данных процессов. Сделан вывод о необходимости учитывать изменение локальной температуры. На основе модельного уравнения состояния полимерной нити и аналога уравнения Клапейрона–Клаузиуса получено выражение для температурного коэффициента давления материала. **Основные результаты.** Дано объяснение «заторможенности» процесса восстановления полимеров. Определены основные термодинамические функции для полимерного материала, которые учитывают изменяющуюся в процессе деформации температуру материала. Получен термодинамический коэффициент для политропного процесса. **Практическая значимость.** Температурный коэффициент дает возможность анализировать диаграммы растяжения в зависимости от скорости деформирования и скорости изменения температуры образца. Высокоэластическая часть деформации в термодинамических функциях выражена через упругую деформацию, определяемую механическим напряжением, которое может быть непосредственно измерено в ходе проведения эксперимента.

Ключевые слова

полимерные материалы, уравнение состояния, физическая модель, кластер, энергетический зазор, деформация, температура материала, термодинамические функции.

Ссылка для цитирования: 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. doi: 10.17586/2226-1494-2021-21-2-267-274

Influence of the temperature factor on the deformation properties of polymer filaments and films

Victoria V. Golovina¹✉, Pavel P. Rymkevich², Ekaterina A. Shakhova³, Olga B. Prishchepenko⁴

^{1,2,3,4} Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation

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

² pprymkevich@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9362-0561>

³ rinagrits2012@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4637-6153>

⁴ illada793@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1030-2489>

Abstract

The paper presents a study of the deformation properties of polymer materials. The authors consider the effect of the temperature factor, unaccounted for previously in modeling and forecasting, on the deformation properties of polymer filaments and the influence of changes in material temperature during deformation. The derivations of the main thermodynamic functions for polymer materials are given. The work examines the energy diagram typical for polymers that shrink. An explanation is given for the “dormancy” of the recovery process, as well as for the identical values of the highly elastic deformation when the load is removed during the recovery process in polymer threads and films. Based on the equation of condition for polymer filament and the well-known thermodynamic identities, the following basic thermodynamic functions were determined: internal energy, enthalpy and entropy depending on temperature and dimensionless stress. The cases of application of the first law of thermodynamics to deformation processes are examined. From the standpoint of thermodynamics, the main models of deformation are considered, i.e. creep, stress relaxation and active stretching of polymer filaments and films. Explanations are given for some of the phenomena observed experimentally in course of these processes. It was concluded that it is necessary to take into account the change in local temperature. Based on the model on the equation of condition for polymer filament and the analogue of the Clapeyron-Clausius equation, an expression for the temperature coefficient of material pressure is obtained. The work enabled to explain the “dormancy” of the recovery process of polymer and to determine the basic thermodynamic functions for a polymer material which take into account the material temperature change during deformation. The thermodynamic coefficient for the polytropic process is obtained. The described temperature coefficient makes it possible to analyze the tensile diagrams depending on the strain rate and the temperature change rate of the sample. The highly elastic part of deformation in thermodynamic function is expressed through the elastic deformation determined by the mechanical stress, which can be measured directly during the experiment.

Keywords

polymer materials, equation of condition, physical model, cluster, energy gap, deformation, material temperature, thermodynamic functions

For citation: Golovina V.V., Rymkevich P.P., Shakhova E.A., Prishchepenko 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). doi: 10.17586/2226-1494-2021-21-2- 267-274

Введение

Применение полимерных материалов в различных отраслях промышленности обусловлено их преимуществом перед другими видами сырья в первую очередь за счет разнообразия физических свойств. Уникальность и универсальность свойств позволяет использовать полимерные материалы и в уже привычных изделиях повседневного назначения, и в ответственных узлах и конструкциях, в частности, в строительной и космической отраслях. Изобретение нового сырья в настоящее время связано с композиционными материалами, в структуру которых могут входить как натуральные, так и синтетические составляющие. В связи с этим вопросы моделирования и прогнозирования деформационных свойств играют важную роль в исследовании новых полимерных материалов, которые должны работать при разных режимах эксплуатации. Деформационные свойства полимерных материалов обычно оценивают при различных температурах, но все методы моделирования и прогнозирования ведутся в изотермическом режиме [1–9], так как изменение температуры собственно полимерной нити в ходе эксперимента не учитывается, а сама температура не известна.

Тем не менее, изменение температуры материала может оказывать значительное влияние на его деформационные свойства.

Таким образом, целью работы является исследование влияния неучтенного ранее в прогнозировании температурного фактора на поведение полимерных материалов. А также объяснение с помощью барьерной теории [9–11] некоторых наблюдаемых в экспериментах явлений, в частности, «заторможенности» процессов восстановления, которое пытались объяснить многие авторы [2, 5, 6].

Энергетическая диаграмма

Энергетическая диаграмма активных конформационных элементов (кластеров) [12], которые могут находиться в одном из энергетических состояний, имеет два качественно различных случая [11], которые показаны на рис. 1, где приняты следующие обозначения: h — высота энергетического барьера, отсчитываемая от уровня минимума энергии; u — ширина энергетического зазора; δ — величина кванта деформации, высвобождаемого при переходе сегмента макромолекулы из состояния 1 в состояние 2 или поглощаемого при противоположном переходе.

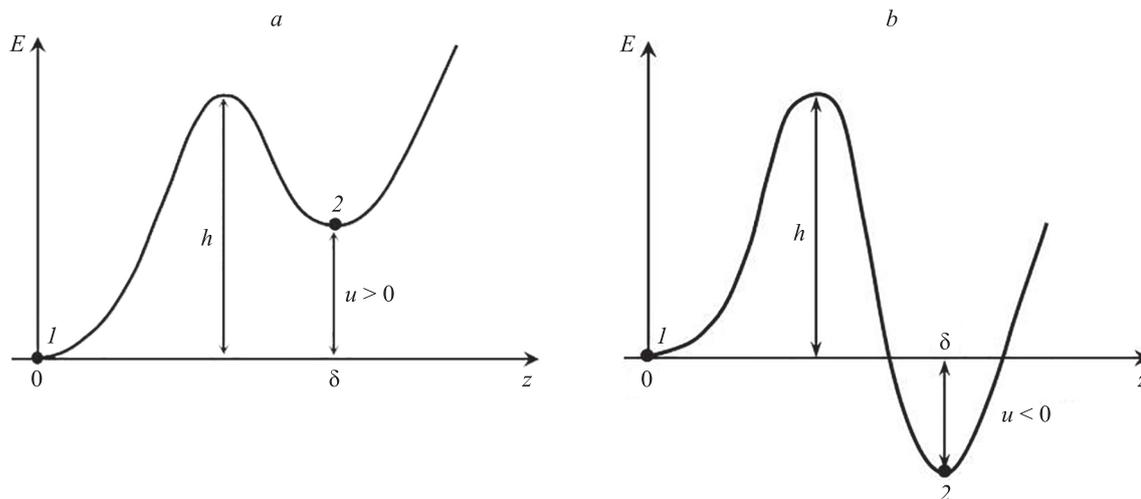


Рис. 1. Энергетическая диаграмма активных конформационных элементов в зависимости от размера кластера z для случаев: $u > 0$ (a) и $u < 0$ (b)

Fig. 1. Energy diagram of active conformational elements depending on the cluster size z for cases $u > 0$ (a) and $u < 0$ (b)

Большая часть полимерных нитей и пленок, которые дают усадку, описывается случаем на рис. 1, b. Рассмотрим ее более подробно, изобразив на рис. 2, и покажем, как можно объяснить «заторможенность» процесса восстановления полимерных материалов. В процессе нагружения в полимерном материале согласно [9, 10] начинаются конформационные переходы из состояния 1 в состояние 2, в результате чего выделяется квант деформации δ . Эти переходы с позиции барьерной теории объясняют возникновение высокоэластической части деформации. При этом в зависимости от значения механического напряжения σ_1 , σ_2 или σ_3 кластеры будут переходить, соответственно, в состояния 2', 2'', 2'''. Затем при разгрузке, т. е. снятии механического напряжения, кластеры изучаемого материала, находящиеся в вытянутом состоянии (точки 2', 2'', 2'''), сначала переходят на дно потенциальной ямы (точка 2), и чтобы им перейти обратно в исходное

состояние 1, надо преодолеть высокий энергетический барьер, равный по величине $h + |u|$.

Продолжая исследовать энергетическую диаграмму (рис. 2), можно также предсказать следующий ожидаемый эффект. Начиная с некоторого уровня нагружения, которому соответствует механическое напряжение σ_3 , в результате полной разгрузки все кластеры, находящиеся в состоянии 2''' и выше, переходят сначала на дно потенциальной ямы. В результате разгрузки (когда упругая часть деформации уходит) материал будет иметь одинаковую высокоэластическую деформацию. Этот результат, в частности, можно наблюдать в эксперименте в режиме ползучесть–восстановление у поликапроамидных пленочных нитей разной степени вытяжки [10].

В статье [11] получено термическое уравнение состояния полимерных материалов, которое для случая одного барьера имеет вид

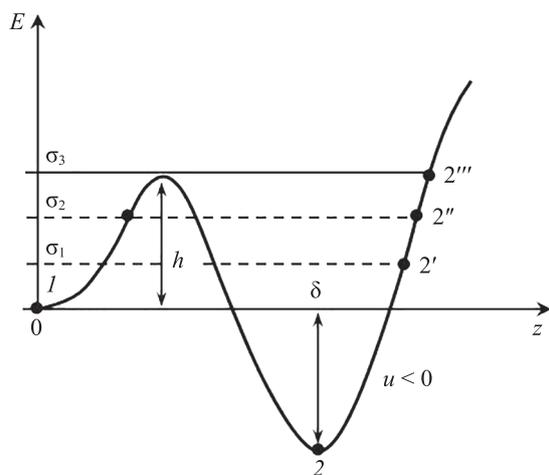


Рис. 2. Энергетическая диаграмма активных конформационных элементов в зависимости от размера кластера z для случая $u < 0$

Fig. 2. Energy diagram of active conformational elements depending on the cluster size z for case $u < 0$

$$(\varepsilon - \alpha T - x)(e^{\gamma^* x^2} + A e^{-\gamma^* x^2}) = \frac{q}{2}(A_0 e^{\gamma^* x^2} - A e^{-\gamma^* x^2}), \quad (1)$$

где ε — деформация; $x = \frac{\sigma}{E_0}$ — упругая часть деформации; α — коэффициент линейного теплового расширения; T — текущая термодинамическая температура; γ — структурно-чувствительный коэффициент (параметр материала); $\gamma^* = \frac{\gamma}{T}$ — приведенный структурно-чувствительный коэффициент; $A = e^{u^*}$, $u^* = \frac{u}{T}$ — приведенная величина энергетического зазора при текущей температуре, u — ширина энергетического зазора; $A_0 = e^{u_0^*}$, $u_0^* = \frac{u}{T_0}$ — приведенная величина энергетического зазора при начальной температуре T_0 ; $q = \frac{2m_0\delta}{1 + e^{-u_0^*}}$ — константа материала, определяемая начальной температурой, δ — величина кванта деформации при переходе релаксирующей группы макромолекул через энергетический барьер, m_0 — число кластеров на единицу длины.

В случае произвольного числа барьеров N общее уравнение состояния полимерных материалов принимает вид [11]

$$\varepsilon - \alpha T - x = \frac{1}{2} \sum_N \frac{q_N}{p_N(x)} (A_{0N} e^{\gamma_N^* x^2} - A_N e^{-\gamma_N^* x^2}). \quad (2)$$

Поскольку температура является одним из определяющих факторов, влияющих на деформационные свойства полимерных материалов, исследуем их с позиции термодинамики. Тогда, на основании уравнений состояния (1) и (2), а также законов термодинамики, можно построить основные термодинамические функции для рассматриваемого полимерного материала.

Следствия из уравнения состояния

Используя уравнения состояния (1) и (2) и известные термодинамические тождества [13], определим в рамках сделанных допущений [11] основные термодинамические функции: U — внутреннюю энергию, H — энтальпию и S — энтропию как функции температуры T и безразмерного напряжения $x = \frac{\sigma}{E_0}$ (упругой части деформации).

Обобщенную физическую модель полимерного материала можно представить в виде упругого стержня с истинным модулем упругости E_0 и некоторым нелинейным элементом [9, 10, 14], описывающим высокоэластичное состояние и связанным, соответственно, с конформационными переходами структурных элементов.

Рассмотрим полимерную нить длины l , растягиваемую продольной силой f . Работа, совершаемая при растяжении нити на величину dl , выражается формулой

$$\delta A = -f dl. \quad (3)$$

Таким образом, согласно (3), роль обобщенной силы выполняет величина f , а роль обобщенной координаты — длина стержня l . Тогда основное термодинамическое равенство для одномерного случая примет вид:

$$dU(S, l) = T dS + f dl. \quad (4)$$

Продольную силу, входящую в формулу (4), определим как

$$f = E_0 s_0 x, \quad (5)$$

где E_0 — модуль упругости; s_0 — площадь на единицу длины образца.

С точки зрения термодинамики применительно к полимерной нити линейную плотность внутренней энергии материала можно представить как сумму энергий упругого стержня и групп макромолекул, находящихся в различных энергетических состояниях:

$$U = U_0 + m_0 E_1 + \frac{u m_0}{1 + e^{\beta u}} + \frac{E_0 s_0}{2} x^2, \quad (6)$$

где U_0 — линейная плотность внутренней энергии при начальных условиях; E_1 — энергия кластера в свернутом состоянии; $\beta = \frac{1}{T}$ — обратная температура; $\frac{E_0 s_0}{2} x^2$ — линейная плотность упругой энергии на единицу длины материала.

В случае нескольких барьеров внутреннюю энергию можно представить в виде:

$$U = U_0 + \sum_N \frac{u_N m_{0N}}{1 + e^{u_N \beta}} + \frac{E_0 s_0}{2} x^2.$$

Согласно термодинамике, энтальпию материала можно записать следующим образом:

$$H(f, \beta) = U(f, \beta) - fl, \quad (7)$$

где l — длина образца после деформации.

Для модели упругого стержня

$$l = l_0 + \Delta l, \quad (8)$$

где l_0 — длина образца в недеформированном состоянии; Δl — абсолютное удлинение, вызванное возможными изменениями температуры и релаксации механического напряжения.

Из термодинамики для упругого стержня имеем [13]

$$\Delta l = l_0 (\varepsilon - \alpha T). \quad (9)$$

С учетом равенства (9) выражение (8) можно представить в виде:

$$l = l_0 (1 + \varepsilon - \alpha T). \quad (10)$$

Подставляя (5), (6), (10) в (7), получим

$$H(f, \beta) = U(f, \beta) - (E_0 s_0 l_0) [1 + (\varepsilon - \alpha T)] x. \quad (11)$$

Обозначим величину $E_0 s_0 l_0 = \theta$.

Согласно уравнению состояния (1)

$$(\varepsilon - \alpha T - x) p(x) = \frac{q}{2} (A_0 e^{\gamma^* x^2} - A e^{-\gamma^* x^2}),$$

где $q(x) = e^{\gamma^* x^2} + A e^{-\gamma^* x^2} = e^{\beta \gamma x^2} + A e^{-\beta \gamma x^2}$, выражение (11) можно переписать в виде:

$$H(f, \beta) = U - \theta x - \theta x \left(x + \frac{q(x)}{p(x)} \right), \quad (12)$$

где $q(x) = \frac{q}{2} (A_0 e^{\beta \gamma x^2} + A e^{-\beta \gamma x^2})$.

Формула (12) определяет энтальпию, представленную для полимерного материала с позиции барьерной теории.

А в случае нескольких энергетических барьеров получим

$$H(f, \beta) = U_0 + \sum_N \frac{u_N m_{0N}}{1 + e^{\beta u_N}} + \frac{E_0 s_0}{2} x^2 - \theta x \left(1 + \sum_N \frac{q_N(x)}{p_N(x)} + x \right).$$

Еще одной из важнейших термодинамических функций является энтропия системы. Согласно термодинамике

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C dT}{T},$$

где C — теплоемкость.

Рассмотрим частный пример теплоемкости при постоянной нагрузке C_σ и выразим для этого случая энтропию.

$$C_{\sigma} = \frac{\partial H(T, x)}{\partial T} = T \frac{\partial S(T, x)}{\partial T};$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial H(T, x)}{\partial T} = \frac{\partial S(T, x)}{\partial T};$$

$$S - S_0 = \frac{h}{T} - \frac{h_0}{T_0} + \Delta S_{\text{стер}} - \int_{T_0}^T \frac{H(T, x) dT}{T^2}, \quad (13)$$

где h — высота энергетического барьера; $\Delta S_{\text{стер}}$ — изменение энтропии упругого стержня.

С учетом того, что $\beta = \frac{1}{T}$ и $\beta_0 = \frac{1}{T_0}$, формула (13) примет вид

$$S - S_0 = h\beta - h_0\beta_0 + \Delta S_{\text{стер}} + \int_{\beta}^{\beta_0} H(\beta, x) d\beta. \quad (14)$$

Распишем интеграл, входящий в формулу (14):

$$\int_{\beta}^{\beta_0} H(\beta, x) d\beta = um_0 \int_{\beta}^{\beta_0} \frac{d\beta}{1 + e^{\beta u}} + \int_{\beta}^{\beta_0} \frac{E_0 s_0}{2} x^2 d\beta +$$

$$+ \int_{\beta}^{\beta_0} \theta x d\beta + \int_{\beta}^{\beta_0} \theta x^2 d\beta + \int_{\beta}^{\beta_0} \frac{\beta_0 \theta x q}{2} \frac{(A_0 - e^{\beta(u-2\gamma x^2)})}{(1 + e^{\beta(u-2\gamma x^2)})} d\beta;$$

$$\int_{\beta}^{\beta_0} H(\beta, x) d\beta = m_0 \ln \left(\frac{1 + e^{-\beta u}}{1 + e^{-\beta_0 u}} \right) +$$

$$+ \left(\frac{E_0 s_0}{2} x^2 + E_0 s_0 l_0 x + E_0 s_0 l_0 x^2 \right) (\beta_0 - \beta) +$$

$$+ \frac{E_0 s_0 l_0 x q A_0}{2(u - 2\gamma x^2)} \ln \left(\frac{1 + e^{-\beta(u-2\gamma x^2)}}{1 + e^{-\beta_0(u-2\gamma x^2)}} \right) +$$

$$+ \frac{E_0 s_0 l_0 x q}{2(u - 2\gamma x^2)} \ln \left(\frac{1 + e^{\beta(u-2\gamma x^2)}}{1 + e^{\beta_0(u-2\gamma x^2)}} \right). \quad (15)$$

Таким образом, подставляя (15) в (14), получаем:

$$S - S_0 = h\beta - h_0\beta_0 + \Delta S_{\text{стер}} + m_0 \ln \left(\frac{1 + e^{-\beta u}}{1 + e^{-\beta_0 u}} \right) +$$

$$+ \left(\frac{E_0 s_0}{2} x^2 + E_0 s_0 l_0 x + E_0 s_0 l_0 x^2 \right) (\beta_0 - \beta) +$$

$$+ \frac{E_0 s_0 l_0 x q A_0}{2(u - 2\gamma x^2)} \ln \left(\frac{1 + e^{-\beta(u-2\gamma x^2)}}{1 + e^{-\beta_0(u-2\gamma x^2)}} \right) +$$

$$+ \frac{E_0 s_0 l_0 x q}{2(u - 2\gamma x^2)} \ln \left(\frac{1 + e^{\beta(u-2\gamma x^2)}}{1 + e^{\beta_0(u-2\gamma x^2)}} \right). \quad (16)$$

Выражение (16) определяет изменение энтропии полимерного материала.

Применение первого закона термодинамики к деформационным процессам

В связи с тем, что прогнозирование поведения полимерных нитей и пленок при различных режимах деформирования как по методу нормированного арктангенса логарифма [3, 5, 6], так и по барьерной теории [9, 10, 14–16] ведется в изотермическом режиме (в виду того, что реальное изменение локальной температуры неизвестно), то целесообразно рассмотреть некоторые

тестовые процессы деформирования с позиции термодинамики.

Режим ползучести (аналог изобарического процесса для газов), при котором $\sigma = \text{const}$. Первый закон термодинамики для данного процесса: $Q = \Delta U + A$. Тепло, выделяемое при ползучести, будет определяться изменением конформационной части внутренней энергии. Этим можно объяснить отличие от экспоненциального характера графика зависимости деформации в процессе ползучести при прогнозировании методом энергетических барьеров [14].

Режим релаксации напряжения (аналог процесса Гей-Люссака), при котором $\varepsilon = \text{const}$. Первое начало термодинамики для данного процесса: $Q = \Delta U$. При этом часть упругой энергии будет переходить в конформационную часть внутренней энергии (рост энтропии) с выделением тепла. Скорость отвода тепла от полимерного материала определяется формой образца и внешней средой (теплоотдачей материала).

Чтобы удостовериться в этом, на кафедре материаловедения Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна был проведен эксперимент. Исследовалась нить полиэтилентерефталата (лавсан) 114 текс в режиме релаксации напряжения в обычных условиях и в условиях максимально теплоизолированного материала (нить одета в кембрик и заизолирована стекловатой). Полиэтилентерефталат выбран потому, что данный материал с метрологической точки зрения отличается высокой повторяемостью и воспроизводимостью результатов. Результат эксперимента показал, что заметная релаксация механического напряжения протекала для теплоизолированного образца на порядок дольше, чем для обычного в соответствии с температурно-деформационно-временной аналогией [2]. Это, в свою очередь, доказывает тот факт, что для более точного моделирования и прогнозирования поведения полимерных материалов требуется учитывать также и изменение температуры самого материала в процессе деформирования.

Режим активного растяжения. На данном этапе исследовались диаграммы растяжения с постоянной скоростью деформирования. На рис. 3 показаны начальные участки диаграмм растяжения нити лавсан, полученные при разных скоростях растяжения образцов.

Теоретически описана [10, 14, 15, 17] типовая равновесная диаграмма растяжения полимерного материала, а экспериментально показано [18], что такая диаграмма действительно существует. Можно сказать, что диаграмма, соответствующая наименьшей скорости растяжения образца (кривая 4 на рис. 3), близка к равновесной диаграмме растяжения. И как можно видеть на рис. 3, в зависимости от скорости растяжения диаграммы кривых 1, 2, 3 смещаются относительно равновесной диаграммы растяжения (кривая 4).

Равновесную диаграмму растяжения можно получить, используя данные экспериментов, проведенных в режимах ползучести и релаксации напряжения. В качестве примера возьмем изохронные значения деформации процесса ползучести (рис. 4) с соответствующими величинами напряжений и получим точки диаграммы растяжения, которые нанесены на график (рис. 3) в виде (•).

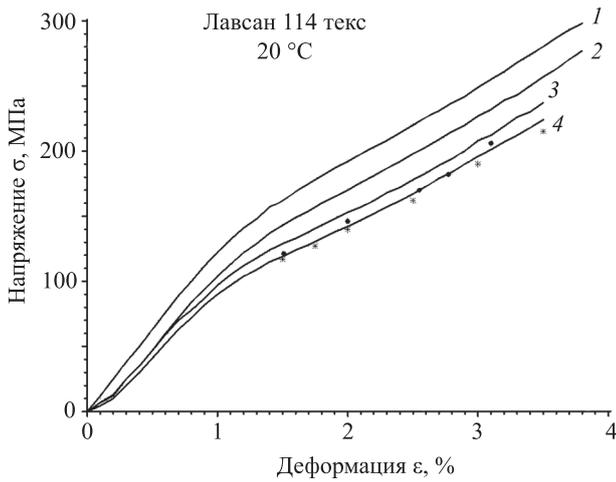


Рис. 3. Начальные участки диаграмм растяжения нити лавсан при скоростях растяжения образца: 200 мм/мин (1); 20 мм/мин (2); 2 мм/мин (3); 0,2 мм/мин (4)

Fig. 3. The initial sections of the tensile diagrams of the polyethylene terephthalate thread at rates of tension: 200 mm/min (1); 20 mm/min (2); 2 mm/min (3); 0,2 mm/min (4)

Аналогичным образом можно использовать экспериментальные данные процесса релаксации напряжений, взяв изохронные значения напряжений и соответствующие им величины деформации, и получить точки равновесной диаграммы растяжения, которые нанесены на рис. 3 в виде звездочек (*). Как видно, равновесная диаграмма (кривая 4) близка к квазиравновесным состояниям процессов ползучести и релаксации напряжений, которые показаны точками. Можно предположить, что, считая эти процессы политропическими, теплоемкость в первом приближении (при разложении в ряд Лорана) обратно пропорциональна скорости деформирования. Чем выше эта скорость, тем процесс ближе к адиабатическому. А при скорости, стремящейся к нулю, процесс можно считать изотермическим (теплоемкость $C \rightarrow \infty$), а процесс активного растяжения стремиться к равновесному.

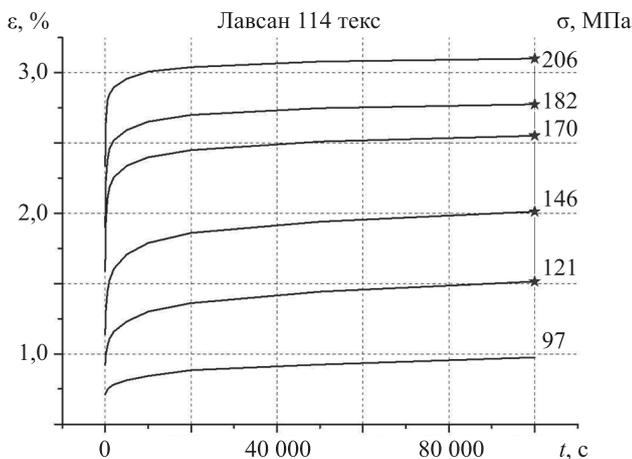


Рис. 4. Экспериментальные кривые ползучести для нити лавсан

Fig. 4. Experimental creep curves for polyethylene terephthalate thread

Рассмотрим, как на основе модельного уравнения состояния (1) получить выражение для температурного коэффициента давления $\frac{dT}{dx}$ материала.

Аналогом известного уравнения Клапейрона–Клаузиуса является выражение:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{\theta T}{C} \frac{d\varepsilon}{dT} \tag{17}$$

Введя следующие обозначения

$$y = \beta(u - 2\gamma x^2), \quad y_0 = \beta_0(u - 2\gamma x^2)$$

и пренебрегая тепловым расширением упругого стержня, уравнение (1) может быть записано в виде:

$$\varepsilon = x + \frac{q}{2} \frac{A_0 - e^y}{1 + e^y};$$

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{d\varepsilon}{dy} \frac{dy}{dT} = \frac{y_0}{\beta_0} \frac{d\varepsilon}{dy} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{T^2} \frac{y_0}{\beta_0} \frac{d\varepsilon}{dy};$$

$$\frac{d\varepsilon}{dy} = -\frac{q}{2} \frac{(1 + A_0)e^y}{(1 + e^y)^2}.$$

Подставляя в (17), получим выражение для термодинамического коэффициента:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{qE_0s_0l_0(u - 2\gamma x^2)}{2TC} \frac{(1 + A_0)e^{\beta(u-2\gamma x^2)}}{(1 + e^{\beta(u-2\gamma x^2)})^2} \tag{18}$$

Формула (18) дает возможность анализировать диаграммы растяжения в зависимости от скорости деформирования и скорости изменения температуры образца.

Заключение

В работе рассмотрен вариант энергетической диаграммы, соответствующий полимерным материалам, которые дают усадку. С помощью этой диаграммы дано объяснение так называемой «заторможенности» процесса восстановления, наблюдаемого у полимерных нитей и пленок, а также одинакового значения высокоэластической деформации при снятии нагрузки в процессе восстановления у данных материалов. На основании уравнения состояния полимерной нити, используя известные термодинамические тождества, определены основные термодинамические функции. Приведены выражения для внутренней энергии, энтальпии и изменения энтропии как функции температуры и упругой деформации. Рассмотрено применение первого закона термодинамики к деформационным процессам. С позиции термодинамики даны описания процессов ползучести, релаксации напряжения и активного растяжения и пояснения некоторых эффектов, наблюдаемых в ходе данных процессов экспериментально. В частности показано, что температурный фактор оказывает влияние на деформационное поведение полимерных нитей и пленок, в связи с чем необходимо учитывать изменение локальной температуры. На основании модельного уравнения состояния получен термодинамический коэффициент $\frac{dT}{dx}$ для политропного процесса.

Литература

1. Работнов Ю.Н. Элементы наследственной механики твердых тел. М.: Наука, 1977. 384 с.
2. Сталевич А.М. Деформирование ориентированных полимеров. СПб.: СПбГУТД, 2002. 250 с.
3. Макаров А.Г. Прогнозирование деформационных процессов в текстильных материалах: монография. СПб.: Изд-во СПбГУТД, 2002. 220 с.
4. Пальмов В.А. Теория определяющих уравнений в нелинейной термомеханике деформируемых тел: учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2008. 113 с.
5. Макаров А.Г., Демидов А.В. Методы математического моделирования механических свойств полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУТД, 2009. 392 с.
6. Демидов А.В., Макаров А.Г., Сталевич А.М. Вариант моделирования нелинейно-наследственной вязкоупругости полимерных материалов // Известия Российской Академии наук. Механика твердого тела. 2009. № 1. С. 143–153.
7. Горшков А.С., Макаров А.Г., Романова А.А., Рымкевич П.П. Моделирование деформационных процессов ориентированных полимеров на основе описания кинетики надмолекулярных структур, разделенных энергетическими барьерами // Инженерно-строительный журнал. 2013. № 9(44). С. 75–83. doi: 10.5862/MCE.44.10
8. Рымкевич П.П., Головина В.В., Макаров А.Г., Романова А.А., Рымкевич О.В. Прогнозирование деформационно-релаксационных процессов в гибко и жесткоцепных полимерных текстильных материалах на основе диаграмм растяжения // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2018. Т. 39. № 1. С. 3–8.
9. 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. doi: 10.1080/00222348.2013.808906
10. Головина В.В. Моделирование и прогнозирование деформационных свойств полимерных текстильных материалов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. СПб., 2013. 168 с.
11. 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. doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-6-877-882
12. Рымкевич П.П., Сталевич А.М. Кинетическая теория конформационных переходов в полимерах // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 1999. № 5. С. 52–57.
13. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
14. 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.
15. Головина В.В., Рымкевич П.П., Романова А.А. Определяющее уравнение вязкоупругого поведения одноосноориентированных полимерных материалов и его применение к расчёту диаграмм растяжения // Техничко-технологические проблемы сервиса. 2013. № 1(23). С. 31–35.
16. Шахова Е.А., Головина В.В., Макаров А.Г., Рымкевич П.П., Федорова С.В. Обобщённое определяющее уравнение наследственной нелинейной вязкоупругости // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2019. Т. 44. № 2. С. 5–8.
17. Головина В.В., Вавилов Д.С., Рымкевич П.П., Шахова Е.А. Исследование характера диаграмм растяжения полимерных текстильных материалов в зависимости от скорости деформирования // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2018. Т. 41. № 3. С. 13–16.
18. Степашкина А.С., Шахова Е.А., Москалюк О.А., Чупринова О.В., Цобкалло Е.С. Прогнозирование механических свойств одномерных полимерных структур // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 6. С. 883–887. doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-6-883-887

References

1. Rabotnov Iu.N. *Elements of Hereditary Solid Mechanics*. Moscow, Nauka Publ., 1977, 284 p. (in Russian)
2. Stalevich A.M. *Deformation of Oriented Polymers*. St. Petersburg, SPbSUITD, 2002, 250 p. (in Russian)
3. Makarov A.G. *Prediction of Deformation Processes in Textile Materials*. St. Petersburg, SPbSUITD Publ., 2002, 220 p. (in Russian)
4. Palmov V.A. *Theory of Defining Equations in Nonlinear Thermomechanics of Deformable Bodies*. St. Petersburg, Polytechnic University Publ., 2008, 113 p. (in Russian)
5. Makarov A.G., Demidov A.V. *Approaches for Mathematical Modeling of Polymer Mechanical Properties*. St. Petersburg, SPbSUITD Publ., 2009, 392 p. (in Russian)
6. Demidov A.V., Makarov A.G., Stalevich A.M. A version of modeling of nonlinear-hereditary viscoelasticity of polymer materials. *Mechanics of Solids*, 2009, vol. 44, no. 1, pp. 122–130. doi: 10.3103/S0025654409010130
7. Gorshkov A.S., Makarov A.G., Romanova A.A., Rymkevich P.P. Modelling of directed polymers deformation processes based on the description of the kinetics of supramolecular structures separated by energy barriers. *Magazine of Civil Engineering*, 2013, no. 9(44), pp. 75–83. (in Russian). doi: 10.5862/MCE.44.10
8. Rymkevich P.P., Golovina V.V., Makarov A.G., Romanova A.A., Rymkevich O.V. Prediction of deformation-relaxational processes in textile materials from flexand rigid-chain polymers on the basis of stress-strain curves. *The News of higher educational institutions. Technology of Light Industry*, 2018, vol. 39, no. 1, pp. 3–8. (in Russian)
9. 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. doi: 10.1080/00222348.2013.808906
10. 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)
11. 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). doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-6-877-882
12. Rymkevich P.P., Stalevich A.M. Kinetic Theory of Conformational Transitions in Polymers. *Fiziko-Himija Polimerov: Sintez, Svoystva i Primenenie*, 1999, no. 5, pp. 52–57. (in Russian)
13. Rumer Iu.B., Rvkin M.Sh. *Thermodynamics, Static Physics and Kinetics*. Moscow, Nauka Publ., 1972, 400 p. (in Russian)
14. 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)
15. Golovina V.V., Rymkevich P.P., Romanova A.A. Defining equation of polymer viscoelastic behavior and its application to stress-strain curves description. *Technico-tehnologicheskie problemy servisa*, 2013, no. 1(23), pp. 31–35. (in Russian)
16. Shahova E.A., Golovina V.V., Makarov A.G., Rymkevich P.P., Fedorova S.V. A generalized constitutive equation of nonlinear hereditary viscoelasticity. *The News of higher educational institutions. Technology of Light Industry*, 2019, vol. 44, no. 2, pp. 5–8. (in Russian)
17. Golovina V.V., Vavilov D.S., Rymkevich P.P., Shahova E.A. Investigation of stress-strain curves of polymer textile materials depending on the deforming speed. *The News of higher educational institutions. Technology of Light Industry*, 2018, vol. 41, no. 3, pp. 13–16. (in Russian)
18. Stepashkina A.S., Shakhova E.A., Moskalyuk O.A., Chuprinova O.V., Tsobkallo E.S. Prediction of mechanical properties for one-dimensional polymer structures. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 6, pp. 883–887. (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-6-883-887

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), 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), pprymkevich@gmail.com

Шахова Екатерина Анатольевна — преподаватель, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 57211790413](https://orcid.org/0000-0003-4637-6153), rinagrits2012@mail.ru

Прищепёнок Ольга Борисовна — преподаватель, Военно-космическая академия имени А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, 197198, Российская Федерация, [sc 57211790413](https://orcid.org/0000-0002-1030-2489), illada793@gmail.com

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), victoria_gol@mail.ru

Pavel P. Rymkevich — D.Sc., Associate Professor, Professor, Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 6506856521](https://orcid.org/0000-0002-9362-0561), pprymkevich@gmail.com

Ekaterina A. Shakhova — Lecturer, Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 57211790413](https://orcid.org/0000-0003-4637-6153), rinagrits2012@mail.ru

Olga B. Prishchepenok — Lecturer, Mozhaisky Military Space Academy, Saint Petersburg, 197198, Russian Federation, [sc 57211790413](https://orcid.org/0000-0002-1030-2489), illada793@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 15.01.2021
Одобрена после рецензирования 11.02.2021
Принята к печати 13.03.2021*

*Received 15.01.2021
Approved after reviewing 11.02.2021
Accepted 13.03.2021*



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»