

Моделирование деформационных процессов ориентированных полимеров на основе описания кинетики надмолекулярных структур, разделенных энергетическими барьерами

К.т.н., доцент А.С. Горшков,
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»;
д.т.н., проректор по научной работе А.Г. Макаров,
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»;
к.т.н., доцент А.А. Романова,
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет сервиса и экономики»;
к.ф.-м.н., профессор П.П. Рымкевич,
ГОУ ВПО «Военно-космическая академия имени А.Ф.Можайского»

Аннотация. В ориентированном состоянии находятся полимеры, состоящие из длинных цепных макромолекул, имеющих преимущественное расположение своих осей вдоль некоторых направлений. Для ориентированных полимеров характерны высокая прочность при растяжении и способность обратимо растягиваться в направлении оси ориентации. Благодаря этим свойствам ориентированные полимеры находят широкое применение в строительной отрасли в виде различных изделий: покрытий, канатов, пленок, синтетических нитей в составе композитных материалов.

При механическом воздействии большинство ориентированных полимеров проявляют нелинейные свойства. В настоящей работе определяющее уравнение нелинейной вязкоупругости ориентированных полимеров получено на основе представлений о существовании у групп макромолекул различных конформационных состояний, разделенных энергетическим барьером. Для описания поведения ориентированных полимеров в рамках представленного подхода введено понятие кванта деформации и рассмотрена кинетика переходов структурных групп макромолекул через потенциальный барьер.

Ключевые слова: полимеры; ориентированное состояние полимеров; принцип наследственности Больцмана; нелинейные реологические свойства полимеров; энергетический барьер; квант деформации; теории нелинейной вязкоупругости; определяющее уравнение

Введение

Ориентированные полимеры применяются в строительстве как для производства специальных изделий и покрытий, например, ветрозащитных фасадных мембран и геотекстильных полотен, так и в качестве матрицы в композитных материалах. Обзор области применения ориентированных полимеров в строительной отрасли и перспектив расширения направлений их использования представлен в работе [1]. Анализ свойств композиционных материалов, в составе которых есть ориентированные полимеры, представлен в работах [2–10]. Свойства композитных материалов зависят от свойств матрицы или полимерного наполнителя, в качестве которых могут выступать ориентированные полимеры.

Следует отметить, что большинство ориентированных полимеров при наличии механических воздействий проявляют нелинейные реологические свойства [11–17]. Для описания механизмов их поведения разработан ряд теорий нелинейной вязкоупругости [18–25], основанных на известном принципе наследственности Л. Больцмана.

Переход от линейной теории вязкоупругости в сторону нелинейной объясняется тем, что в настоящее время теоретической основой построения разнообразных методов расчетного прогнозирования напряженно-деформированных состояний синтетических материалов в области неразрушающих нагрузок считается кинетическая природа процессов деформирования. При этом механические воздействия являются активизирующими, то есть ускоряют эндохронные (внутренние) реакции микромеханизмов протекающих процессов, уменьшая времена запаздывания и времена релаксации.

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

Большинство теорий нелинейной вязкоупругости отличаются видом ядра релаксации $R(\varepsilon, t, \tau)$ и обосновываются либо анализом большого числа экспериментальных данных, либо некоторыми общими физическими аналогиями [26–31]. Использование «гладких» ядер в уравнении (1) имеет ряд чисто математических удобств, что позволяет вполне удовлетворительно описывать полимерные материалы широкого класса.

В литературе часто встречается нелинейное уравнение [27], построенное на основе принципа суперпозиции Больцмана и на отказе от учета линейной связи между напряжениями и деформациями, которое в случае простой ползучести имеет вид:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E} + \int_0^t D'_\sigma(t-\tau) \sigma(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где $\varepsilon(t)$ – деформация;

$\sigma(t)$ – напряжение;

E – модуль упругости;

t – время;

$D_\sigma(t-\tau)$ – функция запаздывания;

$D'_\sigma(t-\tau) = \frac{\partial D_\sigma(t-\tau)}{\partial t}$ – производная функции запаздывания.

Для двумерного режима деформирования уравнение (1) обобщено И.И. Бугаковым [23] и имеет вид:

$$\varepsilon_{ij}(t) = D_{ijkl} \sigma_{kl}(t) + \int_0^t D'_{ij}(t-\tau) \sigma_{kl}(\tau) d\tau. \quad (2)$$

Здесь обозначения те же, что и в уравнении (1): i, j, k, l – ковариантные индексы тензоров; $\sigma_{kl}(t)$ и $\varepsilon_{ij}(t)$ – соответственно компоненты тензоров напряжения и деформации.

Удобство ядер, введенных в рассмотрение И.И. Бугаковым, состоит в их одинаковой форме как для уравнения релаксации, так и для уравнения ползучести.

Еще одним уравнением нелинейной теории является уравнение В.В. Москвитина, объединившее идеи Ю.Н. Работнова и Персо. Данное уравнение учитывает накопление повреждений, используя линейное уравнение Вольтерра с модифицированным по накопленным повреждениям временем:

$$\varphi(\varepsilon_u) K = f(\sigma_u, \sigma) \sigma + \int_0^t U(t-\tau) f(\sigma_u, \sigma) \sigma(\tau) d\tau, \quad (3)$$

где $\varphi(\varepsilon_u)$ – искомая функция от деформации;

K – коэффициент, задающий размерность функции $\varphi(\varepsilon_u)$;

$f(\sigma_u, \sigma)$ – функция накоплений повреждений;

$U(t-\tau)$ – интегрально-временное ядро;

$\sigma(\tau)$ – напряжение как функция времени.

Таким образом, рассмотрение нелинейных уравнений (Персо, Москвитина, Бугакова), содержащих нелинейность в виде функции от деформации или напряжения, существенно усложняет задачу по сравнению с линейным вариантом вязкоупругих свойств.

Основным следствием из анализа поведения синтетических полимерных материалов в различных режимах деформирования нужно признать существование уравнения напряженно-деформированного состояния в виде:

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

$$\Phi(\sigma, \varepsilon, \dot{\sigma}, \dot{\varepsilon}) = 0. \quad (4)$$

Уравнение состояния в форме (4) однозначно определяет особенности поведения полимерных материалов.

Решения уравнения (4) для разных режимов деформирования (задача Коши) представляют собой интегральные кривые и в некоторых случаях могут быть представлены в форме уравнений (1)–(3). Отметим, что большинство классических механических моделей, например, Кельвина – Фойгта, Максвелла и т. д., имеют вид уравнения (4) в линейном случае.

В рамках данного исследования поставим задачу определения явного вида определяющего уравнения (4).

Моделирование процессов деформирования

Сложную и многообразную надмолекулярную структуру ориентированных полимерных материалов будем рассматривать как множество различных групп макромолекул, которые будем называть кластерами или, в соответствии с терминологией, принятой в работе [32], активными конформационными элементами (АКЭ). Каждый кластер может находиться в различных энергетических состояниях, разделенных энергетическим барьером. Можно считать, что любой кластер соответствующего типа имеет два устойчивых энергетических состояния.

Энергетическая диаграмма АКЭ представлена на рисунке 1.

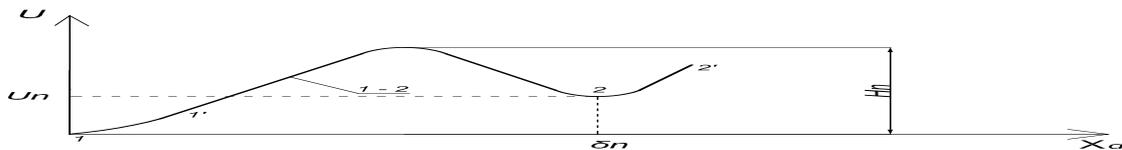


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма АКЭ

Обобщенную физическую модель ориентированного полимерного материала можно представить в виде набора кластеров (АКЭ) со следующими характеристиками: H_n , U_n , δ_n , m_{1n} , m_{2n} , где n – номер типа кластера; H_n – высота энергетического барьера, отсчитываемая от уровня минимума энергии в состоянии с наименьшей энергией; U_n – величина энергетического зазора; δ_n – величина кванта деформации, m_{1n} и m_{2n} – числа заполнения состояний, приходящиеся на единицу длины образца. Все энергетические величины, т. е. H_n и U_n , как принято в молекулярной физике, будем измерять в единицах температуры. Если для данного типа кластеров выполняется условие термодинамического равновесия, то числа заполнения m_{1n}^p и m_{2n}^p подчиняются статистике Больцмана, а именно:

$$m_{1n}^p = \frac{m_{0n}}{1 + \exp[-U_n^*]};$$

$$m_{2n}^p = \frac{m_{0n}}{1 + \exp[U_n^*]},$$
(5)

где $m_{0n} = m_{1n} + m_{2n}$ – полное число кластеров.

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

В уравнении (5) и далее верхним индексом * будут обозначаться величины, отнесенные к абсолютной температуре:

$$U_n^* = U/T.$$

Все энергетические барьеры различного типа кластеров можно условно разделить на три группы. Первая группа АКЭ относится к низкоэнергетическим, для которых $H_n \ll T$. Их состояние всегда можно считать термодинамически равновесным. Для второй группы (рабочие энергетические барьеры) $H_n \approx T$, т. е. те барьеры, которые и отвечают за вязкоупругие свойства полимерных материалов. Третья группа – высокоэнергетические барьеры $H_n \gg T$, переход через которые при данной температуре T маловероятен.

Примем, что все переходы статистически независимы, т. е. не будем учитывать «кооперативные» переходы, возможные, например, при резонансе. На основании допущения, согласно которому полимерный материал состоит из молекулярных групп одного вида, примем, что материал обладает для всех его элементов одинаковой жесткостью, т. е. для него существует «истинный» модуль упругости E_0 , слабо зависящий от температуры и одинаковый для всех кластеров.

Введя такие допущения, рассмотрим кинетику переходов через потенциальный барьер для одного типа АКЭ. Квант деформации δ высвобождается (рождается) при переходе АКЭ из состояния 1 в состояние 2 (см. рисунок 1) и поглощается при противоположном переходе. Внешняя сила оказывает активирующее действие на АКЭ, понижая потенциальный барьер на величину упругой энергии в направлении прямого перехода, и наоборот, повышает величину барьера (т. к. работа совершается против внешних сил) в противоположном направлении (точки 1' и 2' на рисунке 1).

Значение энергии $E = H_n$ кластера можно рассматривать как некоторое промежуточное метастабильное короткоживущее состояние, аналогом которого является активированный комплекс в химии и компаунд-ядро в ядерной физике. Поскольку упругая энергия есть квадратичная форма от величины механического напряжения σ , то и высоты энергетических барьеров будут являться квадратичными функциями от величины механического напряжения:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{12}^* &= \frac{H_{12}^*}{T} = \frac{1}{T} (H - \gamma X^2) = H^* - \gamma^* X^2 \\ \tilde{H}_{21}^* &= \frac{H_{21}^*}{T} = \frac{1}{T} (H - U + \gamma X^2) = H^* + \gamma^* X^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где γ – структурно-чувствительный коэффициент, входящий в упругую энергию кластера;

$X = \sigma/E_0$ – «истинно» упругая часть деформации.

Введем величины \tilde{W}_{12n} и \tilde{W}_{21n} – вероятности переходов в единицу времени из состояния 1' в состояние 2' и наоборот. Согласно статистике Больцмана, эти величины определяются приведенными высотами энергетического барьера, а именно:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{12n} &= \nu_{0n} \exp\left[-\tilde{H}_{12}^*\right]; \\ \tilde{W}_{21n} &= \nu_{0n} \exp\left[-\tilde{H}_{21}^*\right], \end{aligned} \quad (7)$$

где ν_{0n} – частота подхода к барьеру для данного типа кластеров.

Пусть в начальный момент времени в недеформированном образце числа заполнения состояний для данного типа АКЭ были m_{1n} и m_{2n} соответственно, причем

$$m_{1n} + m_{2n} = m_{0n} = const, \quad (8)$$

т. е. полное число кластеров было неизменно.

В произвольный момент времени t эти числа заполнения равны \tilde{m}_{1n} и \tilde{m}_{2n} . Составим кинетическое уравнение для изменения числа кластеров на единицу длины данного типа с учетом соотношений (7) и (8). Имеем:

$$\begin{aligned} d m_{2n} &= -d m_{1n} = [\tilde{m}_{1n} \tilde{W}_{12n} - \tilde{m}_{2n} \tilde{W}_{21n}] dt = \\ &= [m_{0n} \tilde{W}_{12n} - (\tilde{W}_{12n} + \tilde{W}_{21n})(\tilde{m}_{2n} - m_{2n} + m_{2n})] dt = \\ &= [m_{0n} \tilde{W}_{12n} - m_{2n} (\tilde{W}_{12n} + \tilde{W}_{21n})] dt - (\tilde{W}_{12n} + \tilde{W}_{21n})(\tilde{m}_{2n} - m_{2n}) dt. \end{aligned} \quad (9)$$

Обозначим конформационную часть деформации, вносимую данным типом кластеров, через ε_n :

$$\varepsilon_n = \Delta \tilde{m}_2 \delta_n = (\tilde{m}_{2n} - m_{2n}) \delta_n. \quad (10)$$

Тогда для $\dot{\varepsilon}_n$ можно записать следующее кинетическое уравнение:

$$\dot{\varepsilon}_n + \varepsilon_n (\tilde{W}_{12n} + \tilde{W}_{21n}) = \delta_n [m_0 \tilde{W}_{12} - m_{2n}^p (\tilde{W}_{12} + \tilde{W}_{21}) - (m_2 - m_2^p) (\tilde{W}_{12} + \tilde{W}_{21})]. \quad (11)$$

Здесь введены равновесные значения кластеров m_{1n}^p и m_{2n}^p при начальной температуре T_0 , определяемые распределением Больцмана (5). При этом

$$\begin{aligned} m_{0n} \tilde{W}_{12n} - (\tilde{W}_{21n} + \tilde{W}_{12n}) m_{2n}^p &= m_{0n} \tilde{W}_{12n} - \frac{(\tilde{W}_{21n} + \tilde{W}_{12n}) m_{0n} W_{12}}{(W_{12} + W_{21})} = \\ &= m_{0n} \frac{\tilde{W}_{12} W_{21} - \tilde{W}_{21} W_{12}}{(W_{12} + W_{21})} = m_{0n} \frac{v_{0n}^2 \exp[-2H^* + U^*] (\exp[\gamma^* X^2] - \exp[-\gamma^* X^2])}{(W_{12} + W_{21})} = \\ &= \frac{2 m_{0n} v_{0n} \exp[-H_n^*]}{\exp[-U_n^*]} sh(\gamma_n^* X^2). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь W_{12n} и W_{21n} – вероятности переходов в единицу времени из состояния 1 в состояние 2 и наоборот, в отсутствие внешней нагрузки σ .

Если ввести начальную (скрытую) деформацию ε_{0n} , равную

$$\varepsilon_{0n} = \delta_n (m_{2n} - m_{2n}^p), \quad (13)$$

то основное кинематическое уравнение, описывающее эволюцию данного типа кластеров, можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_n + v_{0n} \exp[-H_n^*] (\exp[\gamma_n^* X^2] + \exp[U_n^* - \gamma_n^* X^2]) (\varepsilon_n + \varepsilon_{0n}) &= \\ &= \frac{2 m_0 v_0 \delta_n \exp[-H_n^*]}{1 + \exp[-U_n^*]} sh(\gamma_n^* X^2). \end{aligned} \quad (14)$$

Обратим внимание, что в процессе получения нитей и волокон (обычно при достаточно высоких температурах) кластеры с высокими энергетическими барьерами (в дальнейшем – неупругие АКЭ) всегда будут иметь скрытую деформацию ε_{0n} , определяемую степенью вытяжки. При нагревании числа заполнения будут стремиться к равновесным значениям. Этим, в частности, объясняется значительная усадка полимерных материалов. Если ввести характерное время релаксации кластера

$$\tau_n = \frac{1}{v_{0n}} \exp[H_n^*] = \tau_{0n} \exp[H_n^*], \quad (15)$$

то уравнение (14) можно переписать так:

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

$$\tau_n \dot{\varepsilon}_n + \left(\exp[\gamma_n^* X^2] + A_n \exp[-\gamma_n^* X^2] \right) (\varepsilon_n + \varepsilon_0) = q_n \operatorname{sh}(\gamma_n X^2), \quad (16)$$

где введены следующие обозначения:

$$A_n = \exp[U_n^*];$$

$$q_n = \frac{2 m_{0n} \delta_n}{1 + \exp[-U_n^*]} = \frac{2 m_{0n} \delta_n A_n}{1 + A_n}. \quad (17)$$

Величины A_n и q_n в уравнениях (17) представляют собой характеристики, зависящие от температуры и имеющие ясный физический смысл.

Заметим, что времена релаксации кластеров сильно зависят от высоты барьеров и могут колебаться в пределах десятков порядков.

Рассмотрим самый общий случай. Пусть имеется недеформированный образец с некоторым начальным распределением кластеров по состояниям. В процессе эксплуатации он подвергается изменяющейся со временем нагрузке $X(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0}$ в условиях переменной температуры $T(t)$. Решение линейного обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка (14) имеет вид:

$$\varepsilon_n(t) = \int_0^t \left[q_n \operatorname{sh}(\gamma_n X^2) - \varepsilon_{0n} \left(\exp[\gamma_n X^2] + A_n \exp[-\gamma_n X^2] \right) \right] \frac{1}{\tau} \times$$

$$\times \exp \left[- \int_{\Theta}^t \left(\exp[\gamma_n X^2] + A_n \exp[-\gamma_n X^2] \right) \frac{d\tau}{\tau_n} \right] d\Theta. \quad (18)$$

Будем считать, что общая деформация складывается из трех частей, а именно:

$$\varepsilon = X + \varepsilon_{\text{конф}} + \varepsilon_{\text{неупр}}. \quad (19)$$

Отметим, что под истинно неупругой деформацией в этой работе понимается только та часть деформации, которая появляется вследствие накопления повреждений и необратима при температурных воздействиях. Учесть и эту часть деформации можно, принимая в кинетическом уравнении (12) $\tilde{W}_{21} \equiv 0$. В данной работе это слагаемое учитываться не будет, поскольку оно отвечает за разрушение образца. С учетом выражений (18) и (19) в общем случае при наличии набора кластеров получим определяющее уравнение в форме:

$$\varepsilon(t) = X + \sum_{(n)} \int_0^t \left[q_n \operatorname{sh}(\gamma_n X^2) - \varepsilon_{0n} \left(\exp[\gamma_n^* X^2] + A_n \exp[-\gamma_n^* X^2] \right) \right] \times$$

$$\times \exp \left[- \int_{\Theta}^t \left(\exp[\gamma_n^* X^2] + A_n \exp[-\gamma_n^* X^2] \right) \frac{d\tau}{\tau_n} \right] \frac{d\Theta}{\tau_n}. \quad (20)$$

Считаем спектр времен релаксации квазинепрерывным, тогда вместо суммирования необходимо произвести интегрирование. В качестве переменной интегрирования целесообразно рассмотреть высоту энергетического барьера H . В этом случае состояние системы будет описываться набором функций:

- $m_0(H) \delta(H) = \xi(H)$, где $\xi(H)$ – предельная плотность деформации, которую можно получить при полном деформировании всех кластеров данного типа;
- $U(H)$ – характеристика материала, определяющая энергетический зазор между устойчивыми состояниями для данного типа АКЭ;
- $\nu_0(H)$ – частота подхода к барьеру (предэкспоненциальный множитель);
- $\varepsilon_0(H)$ – технологический фактор, определяемый степенью вытяжки исходного образца.

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

Тогда определяющее уравнение в общем случае будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = & \frac{\sigma(t)}{E_0} + \int_0^t \left\{ q(H) \operatorname{sh} \left[\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right] - \varepsilon_0(H) \left(\exp \left[\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right] + A(H) \exp \left[-\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right] \right) \right\} \times \\ & \times \exp \left[-\int_0^t \left(\exp \left[\gamma^*(H) \frac{\sigma^2(\tau)}{E_0^2} \right] + A(H) \exp \left[-\gamma^*(H) \frac{\sigma^2(\tau)}{E_0^2} \right] \right) v_0(H) \exp \left[-\frac{H}{T} \right] d\tau \right] \times \\ & \times v_0(H) \exp \left[-\frac{H}{T} \right] dH d\Theta, \end{aligned} \quad (21)$$

где введены следующие обозначения:

$\gamma^*(H)$ – структурно-чувствительная функция;

$A(H) = \exp[U^*(H)];$

$q(H) = \frac{2\xi(H)A(H)}{1+A(H)};$

$B(H, \sigma) = \exp \left[\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right] + A(H) \exp \left[-\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right].$

Если ввести ядро запаздывания в виде:

$$\begin{aligned} R(t, \Theta) = & \int_0^\infty \left\{ q(H) \operatorname{sh} \left[\gamma^*(H) \frac{\sigma^2(\Theta)}{E_0^2} \right] - \varepsilon_0(H) B(H, \sigma(\Theta)) \right\} \times \\ & \times \exp \left[-\int_0^t B(H, \sigma(\tau)) v_0(H) \exp \left[-\frac{H}{T} \right] d\tau \right] v_0(H) \exp \left[-\frac{H}{T} \right] dH, \end{aligned} \quad (22)$$

то уравнение (21) выражает собой принцип Больцмана в нелинейном случае:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0} + \int_0^t R(t, \Theta) d\Theta. \quad (23)$$

Примеры численных расчетов применительно к конкретным объектам исследования (одноосно-ориентированным поликапроамидным пленочным нитям, комплексным нитям лавсан, нитрон, фенилон, СВМ) будут представлены в последующих публикациях.

Выводы

На основании предложенной физической модели и моделирования деформационных процессов ориентированных полимеров, применяемых в строительной отрасли, сформулированы следующие основные выводы:

- представлена обобщенная физическая модель ориентированного полимерного материала;
- модель полимера рассмотрена в виде суммы кластеров (активных конформационных элементов – АКЭ), находящихся в различных энергетических состояниях и разделенных между собой энергетическим (потенциальным) барьером;
- для данного типа АКЭ рассмотрена кинетика переходов через потенциальный барьер;
- введено понятие кванта деформации, высвобождающегося или поглощающегося при переходе АКЭ из одного энергетического состояния в другое;
- получено основное определяющее уравнение вязкоупругого поведения ориентированных полимеров, выражающее принцип Больцмана в нелинейном случае.

Литература

1. Столяров О.Н., Горшков А.С. Применение высокопрочных текстильных материалов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. 2009. №4(6). С. 21–25.
2. Hannant D.J., Zonsveld J.J., Hughes D.C. Polypropylene film in cement based materials // Composites. 1978. Vol. 9. Issue 2. Pp. 83–88.
3. Wang Y., Backer S. An experimental study of synthetic fiber reinforced cementations composites // Journal of Material Science. 1987. Vol. 22. Issue 12. Pp. 4281–4291.
4. Walton P.L., Majumdar A.J. Cement Based Composites with Mixtures of Different Types of Fibres // Composites. 1975. Volume 9. Pp. 209-216.
5. Walton P.L., Majumdar A.J. Creep of Kevlar 49 fiber and a Kevlar 49-cement composite // Journal of Materials Science. 1983. Vol. 18. Issue 10. Pp. 2939–2946.
6. Konczalski P., Piekarski K. Tensile properties of Portland cement reinforced with Kevlar fibers // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 1982. Vol. 1. No.4. Pp. 378–384.
7. Mansur M.A., Aziz M.A. Study of bamboo-mesh reinforced cement Composites // International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete. 1983. No.5. Pp. 165–171.
8. Parton G.M., Shendy-El-Barbary M.E. A finite element analysis for cement composite sandwich // International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete. 1983. No.3. Pp. 181–191.
9. Sounharajan V.M., Ansal Jain, Abhishek Kumar Singh, Thirumurugan S., Sirakumar A. Evaluation of composite polypropylene fiber reinforced concrete // International Journal of Engineering and Technology. 2013. Vol. 5. No.2. Pp. 1817–1828.
10. Li V.S, Wang S. Flexural behavior of glass fiber-reinforced polymer (GFRP) reinforced engineered cementations composite beams // ACI Materials Journal. 2012. Vol. 99. No.1. Pp. 11–21.
11. Stalevich A.M., Ginzburg B.M. Crystal-Like Bundles in Intrafibrillar Amorphous Regions and Non-Linear Viscoelasticity of Oriented Semicrystalline Polymers // Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics. 2006. Vol. 45. Issue 2. Pp. 377–394.
12. Romanova A.A., Stalevich A.M. Rymkevich P.P., Gorschkov A.S., Ginzburg B.M. A New Phenomenon – Amplitude-Modulated Free Oscillations (Beatings) in the Loaded Highly Oriented Fibers from Semicrystalline Polymers // Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics. 2007. Vol. 46. Issue 3. Pp. 467–474.
13. Romanova A.A., Rymkevich P.P., Gorshkov A.S., Stalevich A.M. Dynamic relaxation of synthetic fibres // Fiber Chemistry. 2005. Vol. 37. No.4. Pp. 289–292.
14. Романова А.А., Рымкевич П.П., Горшков А.С., Сталевич А.М. Релаксирующий модуль Юнга синтетических нитей // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2007. №4. С. 3–5.
15. Горшков А.С., Романова А.А., Рымкевич П.П., Сталевич А.М. Метод обнаружения различающихся микромеханизмов деформирования ориентированных полимеров в неразрушающей зоне воздействия // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2003. №9. С. 60–64.
16. Горшков А.С., Романова А.А., Рымкевич П.П., Сталевич А.М. Моделирование динамической релаксации высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2003. №9. С. 85–89.
17. Горшков А.С., Романова А.А., Рымкевич П.П., Сталевич А.М. Амплитудная модуляция ориентированных полимеров в начальной стадии деформирования // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2004. №10. С. 111–112.
18. Работнов Ю.Н. Элементы наследственной механики твердых тел. М.: Наука, 1977. 384 с.
19. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М: Наука, 1970. 535 с.
20. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. М.: ИЛ, 1952. 720 с.
21. Сталевич А.М. Деформирование ориентированных полимеров / СПГУТД. СПб., 2002. 250 с.
22. Макаров А.Г., Демидов А.В. Методы математического моделирования механических свойств полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУТД, 2009. 392 с.
23. Бугаков И.И. Ползучесть полимерных материалов. М.: Наука, 1973. 288 с.

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

24. Ward I.M., Hadley D.W. An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. Chichester, UK: John Wiley, 1993. 334 p.
25. Alfrey T. Mechanical Behavior of High Polymers. New York, London: Wiley, 1948. 606 p.
26. Екельчик В.С., Рябов В.М. Об использовании одного класса наследственных ядер в линейных уравнениях вязкоупругости // Механика композитных материалов. 1981. №3. С. 393–404.
27. Макаров А.Г., Демидов А.В. Оптимизация методов спектрального моделирования деформационных процессов полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУТД, 2008. 280 с.
28. 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. 155–165.
29. Сталевич А.М., Макаров А.Г. Простейший вариант наследственного ядра релаксации ориентированного аморфно-кристаллического полимера // Физико-химия полимеров. 1999. Вып. 5. С. 58–64.
30. Макаров А.Г., Горшков А.С., Рымкевич П.П., Переборова Н.В. Метод коррекции параметров математической модели релаксации полимеров по точкам экспериментальной диаграммы растяжения // Дизайн. Материалы. Технология. 2012. Т. 1. №21. С. 23–28.
31. Макаров А.Г., Горшков А.С., Рымкевич П.П., Ишмуратова Р.Р. Метод определения спектральных характеристик эластомеров // Дизайн. Материалы. Технология. 2012. Т. 2. №22. С. 38–42.
32. Рымкевич П.П., Романова А.А., Горшков А.С., Макаров А.Г. Физические основы вязкоупругого поведения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 16. №2. С. 70–73.

*Александр Сергеевич Горшков, Санкт-Петербург, Россия
Тел. моб.: +7(921)388-43-15; эл. почта: alsgor@yandex.ru*

*Авинир Геннадьевич Макаров, Санкт-Петербург, Россия
Тел. моб.: +7(921)945-58-05; эл. почта: makvin@mail.ru*

*Алла Александровна Романова, Санкт-Петербург, Россия
Тел. моб.: +7(911)211-34-26; эл. почта: romallaa@yandex.ru*

*Павел Павлович Рымкевич, Санкт-Петербург, Россия
Тел. моб.: +7(911)224-59-13; эл. почта: rymkewitch@yandex.ru*

© Горшков А.С., Макаров А.Г., Романова А.А., Рымкевич П.П., 2013

doi: 10.5862/MCE.44.10

Modelling of directed polymers deformation processes based on the description of the kinetics of supramolecular structures separated by energy barriers

A.S. Gorshkov,*St. Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia
+7(921)3884315; e-mail: alsgor@yandex.ru***A.G. Makarov,***Saint-Petersburg State University of Technology and Design, Saint-Petersburg, Russia
+7(921)9455805; e-mail: makvin@mail.ru***A.A. Romanova,***Saint Petersburg State University of Service and Economics, Saint-Petersburg, Russia
+7(911)2113426; e-mail: romallaa@yandex.ru***P.P. Rymkevich,***A.F.Mozhayskiy Military Space Academy, Saint-Petersburg, Russia
+7(911)2245913; e-mail: rymkewitch@yandex.ru*

Key words

polymers; oriented state of polymers; Boltzmann's principle; nonlinear rheological properties of polymers; energy barrier; deformation quantum; non-linear viscoelasticity theory; defining equation of nonlinear viscoelasticity

Abstract

Polymers consisting of long chain macromolecules with the preferred position of its axes along certain directions are in the oriented state. Oriented polymers are characterized by high tensile strength and its ability to stretch in the direction of axis orientation. Due to these properties, oriented polymers are widely used in the construction industry.

By mechanical action, the majority of oriented polymers have non-linear properties. In this paper the defining equation of nonlinear viscoelasticity of oriented polymers was worked on the basis of ideas about the existence of different conformational states of groups of macromolecules separated by an energy barrier. To describe the behavior of oriented polymers the concept of quantum deformation was introduced and kinetics of structural transitions groups of macromolecules through an energy barrier was also considered.

References

1. Stoliarov O.N., Gorshkov A.S. *Magazine of Civil Engineering*. 2009. No. 4(6). Pp. 21–25. (rus)
2. Hannant D.J., Zonsveld J.J., Hughes D.C. Polypropylene film in cement based materials. *Composites*. 1978. Vol. 9. Issue 2. Pp. 83–88.
3. Wang Y., Backer S. An experimental study of synthetic fiber reinforced cementations composites. *Journal of Material Science*. 1987. Vol. 22. Issue 12. Pp. 4281–4291.
4. Walton P.L., Majumdar A.J. Cement Based Composites with Mixtures of Different Types of Fibres. *Composites*. 1975. Vol. 9. Pp. 209–216.
5. Walton P.L., Majumdar A.J. Creep of Kevlar 49 fiber and a Kevlar 49-cement composite. *Journal of Materials Science*. 1983. Vol. 18. Issue 10. Pp. 2939–2946.
6. Konczalski P., Piekarski K. Tensile properties of Portland cement reinforced with Kevlar fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1982. Vol. 1. No. 4. Pp. 378–384.
7. Mansur M.A., Aziz M.A. Study of bamboo-mesh reinforced cement Composites. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*. 1983. No 5. Pp. 165–171.
8. Parton G.M., Shendy-El-Barbary M.E. A finite element analysis for cement composite sandwich. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*. 1983. No. 3. Pp. 181–191.
9. Sounharajan V.M., Ansual Jain, Abhishek Kumar Singh, Thirumurugan S., Sirakumar A. Evaluation of composite polypropylene fiber reinforced concrete. *International Journal of Engineering and Technology*. 2013. Vol. 5. No. 2. Pp. 1817–1828.

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

10. Li V.S., Wang S. Flexural behavior of glass fiber-reinforced polymer (GFRP) reinforced engineered cementations composite beams. *ACI Materials Journal*. 2012. Vol. 99. No. 1. Pp. 11–21.
11. Stalevich A.M., Ginzburg B.M. Crystal-Like Bundles in Intrafibrillar Amorphous Regions and Non-Linear Viscoelasticity of Oriented Semicrystalline Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B, Physics*. 2006. Vol. 45. Pp. 377–394.
12. Romanova A.A., Stalevich A.M., Rymkevich P.P., Gorshkov A.S., Ginzburg B.M. A New Phenomenon – Amplitude-Modulated Free Oscillations (Beatings) in the Loaded Highly Oriented Fibers from Semicrystalline Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics*. 2007. Vol. 46. Issue 3. Pp. 467–474.
13. Romanova A.A., Rymkevich P.P., Gorshkov A.S., Stalevich A.M. Dynamic relaxation of synthetic fibres. *Fiber Chemistry*. 2005. Vol. 37. No. 4. Pp. 289–292.
14. Romanova A.A., Rymkevich P.P., Gorshkov A.S., Stalevich A.M. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tekhnologiya tekstilnoy promyshlennosti*. 2007. No. 4. Pp. 3–5. (rus)
15. Gorshkov A.S., Romanova A.A., Rymkevich P.P., Stalevich A.M. *Fiziko-khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye*. 2003. No. 9. Pp. 60–64. (rus)
16. Gorshkov A.S., Romanova A.A., Rymkevich P.P., Stalevich A.M. *Fiziko-khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye*. 2003. No. 9. Pp. 85–89. (rus)
17. Gorshkov A.S., Romanova A.A., Rymkevich P.P., Stalevich A.M. *Fiziko-khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye*. 2004. No. 10. Pp. 111–112. (rus)
18. Rabotnov Yu.N. *Elementy nasledstvennoi mekhaniki tverdykh tel* [Elements of hereditary mechanics of rigid bodies]. Moscow: Nauka, 1977. 384 p.
19. Ferri Dzh. *Vyazkoprugiye svoystva polimerov* [Viscoelastic properties of polymers]. Moscow: Nauka, 1970. 535 p. (rus)
20. Alfrey T. *Mekhanicheskiye svoystva vysokopolimerov* [Mechanical properties of eupolymers]. Moscow: IL, 1952. 720 p. (rus)
21. Stalevich A.M. *Deformirovaniye orientirovannykh polimerov* [Straining of oriented polymers]. Saint-Petersburg: Izd-vo SPGUTD, 2002. 250 p. (rus)
22. Makarov A.G., Demidov A.V. *Metody matematicheskogo modelirovaniya mekhanicheskikh svoystv polimerov* [Methods of mathematical simulation of mechanical properties of polymers]. Saint-Petersburg: Izd-vo SPbGUTD, 2009. 392 p. (rus)
23. Bugakov I.I. *Polzuchest polimernykh materialov* [Creep of polymeric materials]. Moscow: Nauka, 1973. 288 p. (rus)
24. Ward I.M., Hadley D.W. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. Chichester, UK: John Wiley, 1993. 334 p.
25. Alfrey T. *Mechanical Behavior of High Polymers*. New York, London: Wiley, 1948. 606 p.
26. Ekelchik V.S., Riabov V.M. *Mechanics of Composite Materials*. 1981. No. 3. Pp. 393–404. (rus)
27. Makarov A.G., Demidov A.V. *Optimizatsiya metodov spektralnogo modelirovaniya deformatsionnykh protsessov polimerov* [Optimization of methods of spectral modeling deformation of processes polymers]. Saint-Petersburg: Izd-vo SPbGUTD, 2008. 280 p. (rus)
28. Demidov A.V., Makarov A.G., Stalevich A.M. *Mechanics of Solids*. 2009. No. 1. Pp. 155–165. (rus)
29. Stalevich A.M., Makarov A.G. *Fiziko-khimiya polimerov*. 1999. Vol. 5. Pp. 58–64. (rus)
30. Makarov A.G., Gorshkov A.S., Rymkevich P.P., Pereborova N.V. *Design. Materials. Technology*. 2012. Vol. 1. No. 21. Pp. 23–28. (rus)
31. Makarov A.G., Gorshkov A.S., Rymkevich P.P., Ishmuratova R.R. *Design. Materials. Technology*. 2012. Vol. 2. No. 22. Pp. 38–42. (rus)
32. Rymkevich P.P., Romanova A.A., Gorshkov A.S., Makarov A.G. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya legkoy promyshlennosti*. 2012. Vol. 16. No. 2. Pp. 70–73. (rus)

Full text of this article in English: pp. 75–83