

На правах рукописи

РЫМКЕВИЧ Павел Павлович

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
ТЕРМОВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

05.19.01 – Материаловедение производств текстильной и
легкой промышленности

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

Научный консультант: **Макаров Авинир Геннадьевич**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующий кафедрой интеллектуальных систем и защиты информации

Официальные оппоненты: **Мельников Борис Евгеньевич**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор кафедры «Гидравлика и прочность»

Коновалов Александр Сергеевич, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения», профессор кафедры метрологического обеспечения инновационных технологий и промышленной безопасности

Максимов Василий Васильевич, доктор технических наук, профессор, АО «Концерн «ОКЕАНПРИБОР», главный ученый секретарь

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «15» мая 2018 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, <http://www.sutd.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Вагнер Виктория Игоревна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полимерные волокна, нити и пленки, а также изделия на их основе, производимые на предприятиях текстильной и легкой промышленности, находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства. Рыночный принцип востребованности волокон и волокнистых материалов базируется на следующей логической последовательности: изделие определенного функционального назначения → текстильный материал (его структура) → волокна (необходимый волокнистый состав).

Высокая конкуренция на рынке материалов текстильной и легкой промышленности ставит перед текстильным материаловедением задачи по исследованию свойств новых и имеющихся материалов, по разработке методов прогнозирования деформационных, восстановительных и релаксационных процессов, по совершенствованию структуры указанных материалов и по проектированию новых полимерных материалов, обладающих требуемыми функционально-эксплуатационными свойствами.

Большой вклад в формирование современных представлений о физических механизмах и закономерностях проявления релаксационных процессов в полимерных материалах внесли А.А. Аскадский, Г.М. Бартнев, В.Е. Гуль, Ю.В. Зеленев, В.А. Каргин, И.И. Перепечко, В.Р. Регель, Г.Л. Слонимский, Т.И. Соколова, А.И. Слуцкер, Ю.С. Уржумцев, Р.Д. Максимов и др. В развитие идей в этом направлении значительный вклад внесли также М. Вильямс, Р. Ландел, Г. Лидерман, А. Тобольский, Дж. Ферри, Ф. Джейл и др.

Общие принципы прогнозирования свойств полимерных материалов разрабатывались такими представителями науки, как В.А. Каргин, С.Н. Журков, А.А. Тагер, Г.Л. Слонимский, А.А. Аскадский, Г.Н. Кукин, К.Е. Перепелкин, С.П. Папков, А.Я. Гольдман, В.Т. Томашевский, А.А. Ильюшин, В.А. Пальмов, Ю.Н. Работнов, А.М. Сталевич, В.Г. Тиранов, А.Г. Макаров, А.В. Демидов и др. Работы этих и других исследователей внесли серьезный вклад в науку о полимерах.

Не все известные на сегодняшний день теории деформирования ориентированных полимеров позволяют с достаточной точностью и достоверностью описывать динамическое напряженно-деформационное поведение исследуемых материалов. Большинство существующих методов количественного описания динамических деформационных свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности, основанные на использовании механических моделей или эмпирических соотношений, не могут дать полного представления о механических свойствах материалов в реальных условиях эксплуатации.

В настоящее время теоретической основой построения методов расчетного прогнозирования деформационных процессов считается их кинетическая природа. Методики прогнозирования нагруженных состояний полимерных материалов текстильной и легкой промышленности в области эксплуатационных нагрузок основаны на численном решении интегральных определяющих уравнений типа Больцмана-Вольтерра и достаточно хорошо проработаны в работах А.Г. Макарова, А.В. Демидова, А.М. Сталевича и других. Однако, в настоящее время назрела необходимость разработки универсальной теории прогнозирования термовязкоупругих свойств указанных материалов.

Таким образом, тема диссертационной работы по разработке научных основ прогнозирования термовязкоупругих свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности является актуальной и обусловлена:

– необходимостью повышения конкурентоспособности полимерных материалов текстильной и легкой промышленности, возможной на основе оптимизации их структуры, непосредственно влияющей на функционально-эксплуатационные свойства этих материалов.

– отсутствием универсальной теории прогнозирования термовязкоупругих процессов любой степени сложности материалов текстильной и легкой промышленности;

– отсутствием универсальных методик моделирования и прогнозирования термовязкоупругих свойств указанных материалов.

Цель работы состоит в разработке универсальной научной теории прогнозирования термовязкоупругих свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие **задачи**:

- разработка научных основ и математических моделей для описания и прогнозирования термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности;

- определение условий и границ применимости разрабатываемой теории и математических моделей термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности;

- разработка методов определения основных параметров-характеристик математических моделей с учетом экспериментальных данных;

- развитие теории и современных методов математического моделирования и прогнозирования термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности;

- физическое обоснование деформационного поведения полимерных текстильных материалов в различных режимах вязкоупругости;

- разработка метода оптимального выбора математической модели в зависимости от поставленных задач по прогнозированию деформационных свойств материалов текстильной и легкой промышленности;

- нахождение аналитических решений для определяющих уравнений вязкоупругости, соответствующих различным моделям;

- определение аналитических зависимостей, связывающих параметры-характеристики различных математических моделей термовязкоупругости между собой.

Решение поставленных перед текстильной и легкой промышленностью задач соответствует "Стратегии развития легкой промышленности России на период до 2015 года", разработанной по поручениям Президента РФ (№ Пр-1369 от 03.07.08) и Правительства РФ (№ ВП-П9-4244 от 15.07.08), а также рекомендованной к продлению на срок до 2020 года новой редакции "Стратегии" (Постановление Правительства РФ от 07.08.15).

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- обоснован квантовый механизм деформирования ориентированных текстильных полимерных материалов;

- на основе квантовой природы процесса деформирования полимерных материалов введено понятие кванта деформации и предложена нелинейная физическая модель, позволяющая объяснять и прогнозировать термовязкоупругое поведение различных материалов текстильной и легкой промышленности;

- обоснован принцип наследственной вязкоупругости и общая структура ядра ползучести для материалов текстильной и легкой промышленности на основе

разработанной автором квантовой теории переноса;

- получены аналитические закономерности между параметрами термовязкоупругости для материалов текстильной и легкой промышленности в определенных режимах деформирования, вытекающие из квантовой теории, позволяющие проверять применимость предложенных моделей;

- получены аналитические решения определяющих уравнений для определенных режимов деформирования материалов текстильной и легкой промышленности, соответствующих различным физическим моделям;

- установлены взаимные связи основных параметров-характеристик предлагаемых квантовых моделей и параметров-характеристик, полученных другими методами математического моделирования вязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности;

- предложены методы определения основных параметров-характеристик моделей термовязкоупругости полимерных материалов текстильной и легкой промышленности, полученные на основе экспериментальных данных;

- на основе квантовой теории переноса предложены новые определяющие уравнения для прогнозирования термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности;

- разработаны новые математические методы прогнозирования термовязкоупругого поведения материалов текстильной и легкой промышленности: метод замены операторов, метод квантовых колец, метод усреднения, позволяющие получать аналитические решения сформулированных выше задач.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии теоретических основ прогнозирования термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности, где в частности:

- предложены определяющие уравнения, описывающие деформационно-релаксационные свойства полимерных текстильных материалов в широком диапазоне нагрузок и деформаций;

- предложены критерии выбора математических моделей термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности;

- показано, что долговременная ползучесть протекает с постоянной скоростью, экспоненциально зависящей от уровня механического напряжения;

- для предложенных математических моделей термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности и определенных режимов деформирования найдены аналитические решения определяющих уравнений;

- физически обоснованы существующие методы прогнозирования деформационно-релаксационных процессов материалов текстильной и легкой промышленности и показаны границы их применимости;

- установлена взаимосвязь между надмолекулярной структурой полимерных текстильных материалов и моделями их термовязкоупругости;

- выявлены особенности термовязкоупругости материалов текстильной и легкой промышленности, позволяющие определить границы применимости той или иной математической модели.

Практическая значимость работы состоит в разработке:

- методов определения основных параметров физических моделей термовязкоупругости материалов текстильной и легкой промышленности на основе экспериментальных данных;

- практических рекомендаций по совершенствованию методик прогнозирования деформационного поведения материалов текстильной и легкой промышленности в

различных режимах эксплуатации;

- предложений по совершенствованию известных методов моделирования и прогнозирования термовязкоупругих свойств материалов текстильной и легкой промышленности.

Кроме того, практическая значимость полученных результатов подтверждается актами внедрения результатов диссертационной работы и конкретной реализацией разработанных методов прогнозирования термовязкоупругости материалов текстильной и легкой промышленности.

Методология и методы исследования. При проведении теоретических исследований в работе использовался математический аппарат системного анализа экспериментальных данных на основе современных представлений статистической физики и материаловедения полимерных материалов текстильной и легкой промышленности, методы математического моделирования с применением основных положений механики деформируемого твердого тела, теории упругости, теории вязкоупругости, методов дифференциального и интегрального исчисления, методы функционального анализа, операторного исчисления и приближенных вычислений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Математические модели, описывающие нелинейное термовязкоупругое поведение полимерных текстильных материалов.

2. Методы определения основных параметров математических моделей термовязкоупругости на основе экспериментальных данных.

3. Метод разделения остаточного (необратимого) компонента деформации на условно-обратимую и истинно необратимую части.

4. Определяющие уравнения для различных нелинейных моделей термовязкоупругости материалов текстильной и легкой промышленности.

5. Аналитические закономерности, являющиеся следствием решений уравнений квантовой теории термовязкоупругости полимерных материалов текстильной и легкой промышленности.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует области исследования: 1 - Строение, свойства и показатели качества натуральных и химических волокон, нитей и полупродуктов прядения, ткачества и отделки, 3 - Строение, свойства и показатели качества сырья, полупродуктов и готовых швейных изделий, 8 - Методы проектирования и прогнозирования свойств и показателей качества материалов и изделий текстильной и легкой промышленности, 9 - Методы оптимизации параметров структуры и свойств материалов и изделий текстильной и легкой промышленности паспорта научной специальности 05.19.01 - Материаловедение производств текстильной и легкой промышленности.

Степень достоверности результатов обеспечивается корректностью постановки научной задачи и её декомпозиции, а также строгостью допущений и ограничений, принятых при поиске решений задач исследования. Достоверность результатов подтверждается всесторонним анализом предшествующих научных работ по тематике исследования, привлечением базовых научных дисциплин и апробированного математического аппарата по оцениванию адекватности разработанных моделей термовязкоупругости материалов текстильной и легкой промышленности, непротиворечивостью и совпадением частных результатов диссертации с результатами работ других авторов, согласованностью теоретических положений диссертации с результатами экспериментов, положительным эффектом от внедрения результатов работы.

Апробация результатов. Основные результаты исследований, представленные

в 42 докладах, прошли положительную апробацию на 32 международных, всероссийских, общегородских, межвузовских и других научных симпозиумах, конференциях, семинарах, в частности на: IV Всесоюзной научно-технической конференции «Химические волокна: ассортимент, качество, переработка» (Калинин, 1989), Всесоюзной научно-технической конференции «Проблемы прочности материалов и сооружений на транспорте» (Ленинград, 1990), Всесоюзной научно-технической конференции «Проблемы прочности конструкций» (Ленинград, 1990), Всесоюзном научно-техническом семинаре «Механика и технология полимерных и композиционных материалов и конструкций» (Санкт-Петербург, 1992), 25-ой Еврофизической конференции по макромолекулярной физике «Ориентационные явления в полимерах» (Санкт-Петербург, 1992), Международной конференции «Проблемы механики твердых и деформируемых тел» (Санкт -Петербург, 1993), Международном научном конгрессе «Фундаментальные проблемы естествознания» (Санкт -Петербург, 1998), XVI Международной конференции «Математическое моделирование в механике деформируемых тел» (Санкт -Петербург, 1998), 27-ой и 28-ой Летней международной научной Школе-семинаре «Анализ и синтез нелинейных механических колебательных систем. Актуальные проблемы механики» (Санкт -Петербург, 1999, 2000), Международной конференции по химическим волокнам «Химволокна - Тверь- 2000» (Тверь, 2000), Международном научном конгрессе «Фундаментальные проблемы естествознания и техники» (Санкт -Петербург, 2000, 2004, 2006), Межвузовской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития сферы сервиса» (Санкт -Петербург, 2001), Всероссийской конференции «Бытовые машины и приборы: подготовка кадров, производство, сервис» (Санкт -Петербург, 2002), 2-ой Всероссийской конференции «Машины, агрегаты и приборы: Бытовое обслуживание и коммунальное хозяйство» (Санкт -Петербург, 2005), 1-ой Всероссийской научно-технической конференции «Строительная теплотехника: Актуальные вопросы нормирования» (Санкт -Петербург, 2008), II Всероссийской научно-технической конференции «Строительная теплофизика и энергоэффективное проектирование ограждающих конструкций зданий» (Санкт -Петербург, 2009), Международной научно-практической конференции «Инновационные процессы в сфере сервиса: проблемы и перспективы» (Санкт -Петербург, 2009, 2010), II Международной научно-практической конференции «Тенденции и инновации современной науки» (Краснодар, 2012), Международной научно-практической конференции «Естественные и математические науки: Актуальные вопросы и тенденции развития» (Новосибирск, 2013, 2014), 25-ой международной научной конференции «Математическое моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Методы граничных и конечных элементов» (Санкт -Петербург, 2013), 31-ой международной научно-практической конференции «Современная медицина: актуальные вопросы» (Новосибирск, 2014), 2-ой Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы создания и эксплуатации вооружения, военной и специальной техники» (Санкт -Петербург, 2014), Всероссийской научно-методической конференции «Современные проблемы механики и её преподавание в вузе» (Санкт-Петербург, 2014, 2015), XXVI Международной конференции «Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций» (Санкт-Петербург, 2015), Всеармейской научно-практической конференции «Инновационная деятельность в Вооружённых Силах Российской Федерации» (Санкт -Петербург, 2016), Международной конференции «Vibroengineering-2016 / Special Topic: Dynamics of Strong Nonlinear Systems» (Москва, 2016), Объединенном городском семинаре

«Механика, материаловедение и технология полимерных и композиционных материалов» НТО им. акад. А.Н. Крылова (Санкт-Петербург, 1991-2007), совместных научных семинарах кафедр сопротивления материалов, материаловедения и физики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Личный вклад автора. Основные исследования выполнены диссертантом в период 2004-2017 гг. В работах, составляющих основу настоящей диссертации, автору принадлежит ведущая роль в постановке и решении задач исследования, анализе и трактовке экспериментальных исследований, обобщении результатов, разработке методик исследования, формулировке выводов, в предложениях по практическому использованию полученных результатов и материалов. Результаты, представленные в диссертации, отражают самостоятельные исследования автора. Автору принадлежат основные идеи работ, опубликованных в соавторстве, использованных при написании настоящей диссертации. Вклад автора является решающим на всех стадиях работы.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 124 научных труда, из них 2 монографии, 34 статьи в рецензируемых научных изданиях из "Перечня ВАК Министерства образования и науки РФ". Среди указанных публикаций: 13 статей в журналах, цитируемых в международных базах научного цитирования "Scopus" и "Web of Science", 3 патента на изобретения, 6 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, восьми глав, заключения, списка использованной литературы (327 наименований). Основное содержание изложено на 299 страницах машинописного текста, включая 51 рисунок и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, степень разработанности темы исследования, цель и задачи диссертационного исследования, его научная новизна, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования, степень достоверности и апробация результатов исследования.

Первая глава посвящена анализу состояния проблемы и описанию предпосылок разработки теоретических основ и практических методов прогнозирования термовязкоупругих свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности. Изложены как классический подход в теории вязкоупругости, основанный на интегральных уравнениях Больцмана-Вольтерра (Персо Б., Ферри Дж. и др.), так и дальнейшее развитие этой теории (В.А. Пальмов, Ю.Н. Работнов, С. Негами, А.М. Сталевич, А.Г. Макаров, А.В. Демидов и др.). Приводится обзор известных методов моделирования и прогнозирования деформационных свойств полимерных текстильных материалов, а также анализируются современные представления о надмолекулярной структуре полимеров и ее связи с механическими свойствами

Вторая глава посвящена объяснению сложных термовязкоупругих свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности. Так как надмолекулярная структура рассматриваемых материалов сложна и многообразна, то в нагруженном состоянии группы макромолекул (кластеры) находятся в различных квазиравновесных состояниях, разделенных некоторыми энергетическими барьерами,

а процесс деформирования носит скачкообразный характер. Данное утверждение подтверждено экспериментально в физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе РАН.

Сложную и многообразную надмолекулярную структуру ориентированных материалов текстильной и легкой промышленности с позиции механики деформированного твердого тела следует рассматривать как множество различных групп макромолекул, которые будем называть кластерами, или активными конформационными элементами (АКЭ). Каждый кластер может находиться в различных устойчивых энергетических состояниях, разделенных энергетическим барьером. Можно считать, что любой кластер соответствующего типа имеет не менее двух устойчивых состояний. Энергетическая диаграмма АКЭ представлена на Рисунке 1.

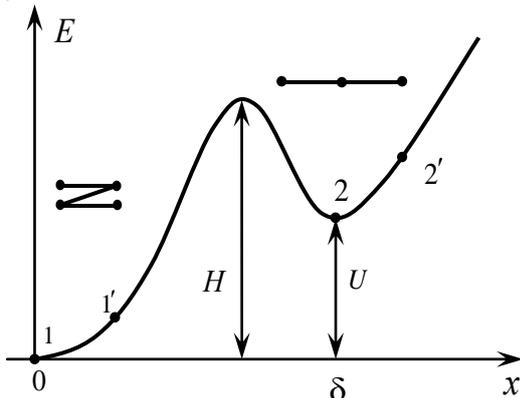


Рисунок 1 - Энергетическая диаграмма АКЭ

Обобщенную физическую модель ориентированного полимерного материала можно рассматривать как набор АКЭ со следующими характеристиками: H_n , U_n , δ_n , m_{1n} , m_{2n} , где n – номер 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. Для удобства все энергетические величины, т. е. H_n , U_n и т. д., как принято в молекулярной физике, будем измерять в единицах температуры. Если данный тип кластеров находится в состоянии термодинамического равновесия, то согласно статистике Больцмана числа заполнения энергетических состояний m_{1n}^p и m_{2n}^p равны:

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

где $m_{0n} = m_{1n} + m_{2n} = \text{const}$ – полное число кластеров данного типа.

В уравнениях (1) и далее по тексту верхним индексом * будут обозначаться величины, отнесённые к абсолютной температуре, т. е. $U_n^* = U/T$.

Все энергетические барьеры различного типа кластеров условно разделены на три группы. Первая группа АКЭ относится к низкоэнергетическим барьерам, для которых высоты барьеров $H_n \ll T$. Их состояние всегда можно считать термодинамически равновесным.

Для второй группы барьеров (рабочие энергетические барьеры) $H_n \approx T$, то есть это те барьеры, которые и отвечают за вязкоупругие свойства текстильных материалов. Отсюда следует некоторая условность так называемого модуля упругости (вязкоупругости). Действительно, если ввести понятие времени релаксации для каждого типа АКЭ – τ_n , и скорость деформации, характерную для каждого конкретного процесса деформирования – $\dot{\epsilon}$, то безразмерная величина $\xi_n = \dot{\epsilon}\tau_n$ описывает включение тех или иных АКЭ в данный процесс. При очень низких

скоростях деформирования ($\xi_n \ll 1$) большинство АКЭ успевают отрелаксировать, и текущий модуль $E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \rightarrow E_\infty$ – так называемому модулю вязкоупругости. С возрастанием скорости деформирования начальный модуль будет стремиться к упругому модулю E_0 (статический упругий модуль), и при достаточно высоких скоростях деформирования (динамические процессы), когда $\xi_n > 1$, для подавляющего большинства АКЭ начальный модуль будет стремиться к акустическому $E_a = \rho c^2$ (c – скорость продольных акустических колебаний).

Третья группа – высокоэнергетические барьеры с высотами $H_n \ll T$, переход через которые при данных условиях маловероятен. Высокоэнергетические барьеры, как правило, возникают при производстве материалов текстильной и легкой промышленности. Большие группы макромолекул вытягиваются и «замораживаются» в некотором устойчивом положении – 2 (Рисунок 1). Поэтому при термической обработке текстильные материалы дают существенную усадку, расчет которой можно связать с числом переходов из состояния – 2 в более энергетически выгодное состояние – 1, т. е. усадка – это стремление молекул текстильного материала принять более выгодное энергетическое состояние. Таким образом, полимерные текстильные материалы нельзя рассматривать как систему, находящуюся в термодинамическом равновесии. Данное утверждение позволяет представить неупругую часть деформации в виде ($\varepsilon_{ny} = \varepsilon_{об} + \varepsilon_{но}$) суммы неупруго-обратимой, т. е. после соответствующей термической обработки возвращается в исходное состояние, и существенно необратимой, вызванной разрывами молекулярных цепей и другими необратимыми процессами. В данной работе рассматривается только первая компонента неупругой деформации, поскольку прогнозируемые реальные деформационные процессы не предполагают необратимое разрушение образцов.

Для описания термовязкоупругих процессов используется предположение о том, что полную деформацию изучаемых образцов можно представить в виде суммы истинно упругой части $\varepsilon_{unp} = x = \frac{\sigma}{E_a}$ и конформационной части ε_k , вызванной переходами через энергетические барьеры.

В ненагруженном состоянии АКЭ находятся либо в состоянии – 1, либо в состоянии – 2. Для рабочих энергетических барьеров число переходов из состояния 1 в 2 равно числу переходов из 2 в 1. При переходе АКЭ из состояния 1 в 2 высвобождается (рождается) квант деформации δ_n и поглощается при противоположном переходе. Состояние с энергией $E = H_n$ можно рассматривать как некоторое промежуточное метастабильное короткоживущее состояние, аналогом которого в химии является активированный комплекс или компаунд-ядро в ядерной физике.

Внешняя сила оказывает активирующее действие на АКЭ, понижая потенциальный барьер на величину упругой энергии в направлении прямого перехода, наоборот повышает величину барьера (так как работа совершается против внешних сил) в противоположном направлении (точки 1' и 2' на Рисунке 1). Поскольку упругая энергия есть квадратичной форма от величины механического напряжения σ , то и высоты энергетических барьеров будут являться квадратичными функциями от величины механического напряжения, т. е. приведенные высоты энергетических барьеров равны:

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

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

Составив уравнения баланса числа переходов из состояния 1' в состояние 2' и наоборот с учетом больцмановского фактора, можно получить следующее определяющее уравнение для барьеров второй группы (рабочих барьеров):

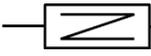
$$\tau_{pn}\dot{\varepsilon}_n + \varepsilon_n \left[\exp(\gamma_n^* x^2) + A_n \exp(-\gamma_n^* x^2) \right] = q_n sh(\gamma_n^* x^2). \quad (3)$$

Здесь $\tau_n = \tau_{0n} \exp\left[H_n^*\right]$ – характерное время релаксации;

$$A_n = \exp\left[U_n^*\right]$$

$$q_n = \frac{2m_{0n}\delta_n}{1 + \exp\left[-U_n^*\right]} = \frac{2m_{0n}\delta_n A_n}{1 + A_n}.$$

Величины A_n и q_n в уравнении (3) представляют собой характеристики материала, зависящие от температуры и имеющие ясный физический смысл.

Если ввести новый нелинейный реологический элемент  со свойствами, описываемыми уравнением (3), то в простейшем случае (один энергетический барьер) реологическая модель текстильного материала будет иметь вид (Рисунок 2):

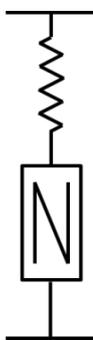


Рисунок 2 - Простая реологическая модель полимерной текстильной нити

В целом даже простая модель с двумя устойчивыми состояниями качественно, а в определенных границах и количественно, объясняет ход наблюдаемых кривых во всех тестовых испытаниях.

Начнем с анализа кривых ползучести при постоянной температуре. После того, как произошло упругое растяжение и выровнялось механическое напряжение по всему образцу (обычно этот процесс занимает время порядка одной или нескольких секунд), начинают работать АКЭ, т.е. система будет асимптотически стремиться к новому состоянию равновесия с другими равновесными числами заполнения $m_1^{p'}$ и $m_2^{p'}$, вызванных вынужденными переходами из состояния 1 в состояние 2.

Поэтому модели с двумя устойчивыми состояниями должны достаточно хорошо описывать ползучесть полимерных текстильных материалов на начальной стадии процесса и хуже долговременную ползучесть.

Аналогично трактуется и релаксация механического напряжения. Внешняя нагрузка активизирует переходы в более вытянутое состояние 2, что приводит к росту конформационной доли деформации, а, следовательно, упругой его части. Качественно метод АКЭ позволяет объяснить большинство наблюдаемых на практике явлений.

В третьей главе представлен новый математический аппарат, основанный на

некоммутативном умножении, поскольку изучаемые полимерные материалы текстильной и легкой промышленности представляют собой чрезвычайно сложную физическую систему, находящуюся в общем случае в неравновесном состоянии, а значит подход к ее изучению требует новых физических методов и специфического математического аппарата.

Рассмотрим множество функций $C_{t,\tau}$ двух действительных переменных t и τ , определенных и кусочно-непрерывных для $\tau \geq 0$ и аналитических по переменной $t \in (-\infty; +\infty)$. Пусть $a(t, \tau), b(t, \tau), c(t, \tau) \in C_{t,\tau}$. Определим произведение функций следующим образом:

$$c(t, \tau) = a(t, \tau) \overline{\otimes} b(t, \tau) \stackrel{Def}{=} \int_0^{\tau} a(t, \tau_1) b(t + \tau_1, \tau - \tau_1) d\tau_1 \quad (4)$$

Обозначим через $R_{\overline{\otimes}}$ – кольцо функций $C_{t,\tau}$ с естественным определенным сложением и умножением в смысле (4).

Рассмотрим некоторую упорядоченную последовательность функций $a, b, c, \dots \in R_{\overline{\otimes}}$. В большинстве задач такую последовательность будем называть процессом, а сами функции, например, $a(t, \tau)$ можно интерпретировать как функцию распределения некоторого события A , начавшегося в момент времени t и распределенного по длительности события $\tau \geq 0$. Таким образом, указанную выше последовательность функций будем называть процессом, состоящим из последовательного выполнения событий A, B, C, \dots , и записывать в мультипликативном виде $A \circ B \circ C, \dots$. В дальнейшем элементы кольца $R_{\overline{\otimes}}$ будем называть функциями соответствующих событий. Учитывая тот факт, что процессы, происходящие в текстильных материалах, есть некоторые упорядоченные цепи тех или иных событий, необходимость использования кольца $R_{\overline{\otimes}}$ очевидна.

Более удобно использовать не само кольцо $R_{\overline{\otimes}}$, а кольцо R_{\otimes} . Изоморфизм между кольцами $R_{\overline{\otimes}}$ и R_{\otimes} устанавливается с помощью преобразования Лапласа.

$$A(t, s) = \int_0^{\infty} a(t, \tau) \exp(-\tau s) d\tau$$

где $A(t, s)$ – аналитическая функция по обоим переменным (действительной t и комплексной s).

Определим произведение функций $A(t, s) \otimes B(t, s) = C(t, s)$; $A, B, C \in R_{\otimes}$, описывающих мультипликативную полугруппу кольца R_{\otimes} следующим образом:

$$C(t, s) \stackrel{Def}{=} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n A(t, s)}{\partial s^n} \cdot \frac{\partial^n B(t, s)}{\partial t^n} = A(t, s) \otimes B(t, s) \quad (5)$$

Кольцо, аналогичное R_{\otimes} , можно построить для любой пары действительных переменных, определенных на всей числовой оси. Пусть $a(x, r_x), b(x, r_x), c(x, r_x) \in R$ – множество функций, аналитических по переменной x и кусочно-непрерывных по переменной r_x с естественным сложением и умножением в смысле **Ошибка! Источник ссылки не найден.**:

$$c(x, r_x) = a(x, r_x) \circ b(x, r_x) \stackrel{Def}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} a(x, \theta) b(x + \theta, r_x - \theta) d\theta. \quad (6)$$

В некоторых случаях выражение **Ошибка! Источник ссылки не найден.** можно интерпретировать как два последовательных события, объединенных в одно и заключающихся в переходе какого-либо объекта с координатой x в точку с координатой $x + r_x$ (r_x играет роль случайной переменной). При этом первое событие – это перемещение из точки x на расстояние θ , а второе – перемещение из точки с координатой $x + \theta$ на расстояние $r_x - \theta$. При вероятностной трактовке, выражение **Ошибка! Источник ссылки не найден.** представляет собой известное уравнение Смолуховского-Колмогорова-Чепмена. Свойства кольца R_c полностью эквивалентны свойствам кольца R_{\otimes} .

Кроме того, изучаемые в текстильном материаловедении величины (σ , ε и др.) являются интегральными характеристиками в гетерогенной среде. Поэтому возникает специфическая проблема корректного усреднения микроскопических величин. В главе предложен новый метод усреднения величин, основанный на свойствах нормального распределения Гаусса.

Пусть $X(t)$ – изучаемый механический процесс в исследуемых объектах, представляющий собой, в простейшем случае, ограниченную кусочно-непрерывную функцию. В более общем случае можно воспользоваться теорией обобщенных функций. В рамках настоящего исследования определим сглаженный закон движения следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle X(t) \rangle_{\tau} &= \tilde{X}(t, \tau) \stackrel{Def}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} \int_{-\infty}^{+\infty} X(\Theta) \exp\left[-\frac{(t-\Theta)^2}{2\tau^2}\right] d\Theta = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} \exp\left[-\frac{t^2}{2\tau^2}\right] * X(t) = U(t) * X(t), \end{aligned} \quad (7)$$

где символ $*$ представляет собой обычную свертку функций.

Изоморфизм между обычным умножением и умножением в виде свертки устанавливается с помощью преобразования Лапласа.

Рассмотрим одно из свойств преобразования (7)

$$\hat{U}(S) \cdot [X_1(t) \cdot X_2(t) \cdot X_3(t) \dots] = \tilde{X}_1(t) \circ \tilde{X}_2(t) \circ \tilde{X}_3(t) \dots \quad (8)$$

Выражение **Ошибка! Источник ссылки не найден.** позволяет ввести новое коммутативное кольцо, которое далее будет обозначено, как R_{\square} . Основанием для замены классического умножения на умножение в смысле **Ошибка! Источник ссылки не найден.** является то обстоятельство, что в большинстве макроскопических законов физики встречаются уже усредненные величины.

Четвертая глава посвящена теоретическим основам квантовой теории переноса. Описание любых деформационных процессов требует составления баланса импульса (первый закон динамики Эйлера). Рассмотрение процессов термовязкоупругости также требует составления баланса энергии. Поэтому термовязкоупругость следует рассматривать как реакцию материала на перенос таких аддитивных величин, как механический импульс (механическое напряжение) и тепловой энергии. В материалах, свойства которых могут явно зависеть от времени, корректное описание переноса аддитивных физических величин потребовало создания обобщенной квантовой теории переноса, кратко изложенной в данной работе.

Исследуемые полимерные текстильные материалы представляют собой сложные системы, состоящие из отдельных кластеров, скачкообразно меняющих свое состояние при деформировании. Таким образом, полимерный текстильный материал – система со многими скрытыми степенями свободы. В качестве скрытых переменных можно рассматривать числа заполнения, т. е. $m_n^k \equiv q_n^k$ – число кластеров данного типа n , находящихся в состоянии k , на единицу длины. Тогда конформационную часть деформации можно представить в виде линейной суперпозиции обобщенных координат, а именно:

$$\varepsilon_{\text{конф}} = \sum_{n=1}^N C_n q_n. \quad (9)$$

Здесь N – число скрытых степеней свободы; C_n – вклад каждого вида кластеров в конформационную часть деформации.

Так как число скрытых переменных неизвестно, как и вклад каждого типа кластеров в конформационную часть деформации, то

Здесь, как и в теории управления, используется приближенный метод, сущность которого заключается в реализации следующей последовательности действий:

1. Вводится некоторое идеальное определяющее уравнение, например, уравнение (3), основанное на определенных физических соображениях;

2. Используя эти определяющие уравнения, проводится анализ «простых» термомеханических процессов. При этом устанавливается связь между характеристиками этих процессов и параметрами определяющего уравнения.

3. Проводится реальный эксперимент (снятие диаграмм растяжения при различных температурах, эксперименты на ползучесть и т. д.). При этом устанавливается экспериментально связь между теми же характеристиками, которые использовались при теоретическом анализе.

4. Сопоставляя между собой результаты теоретического и экспериментального анализов, определяются параметры определяющих уравнений. Если их удалось определить, то они подставляются в гипотетические уравнения, которые были сформулированы на первом шаге. В результате получаются определяющие уравнения для данного конкретного материала.

Эта схема реализована во всей работе.

В **пятой главе** рассмотрена методика прогнозирования некоторых тестовых режимов деформирования на основе простейшей двухуровневой модели. В основе прогнозирования лежит анализ определяющего уравнения (3).

Процесс ползучести полимерных текстильных материалов является простейшим тестовым испытанием. Анализ определяющего уравнения (3) приводит к следующему выражению для времени запаздывания τ_{σ}

$$\tau_{\sigma} = \frac{\tau_p}{e^{\gamma^* \mu^2} + A e^{-\gamma^* \mu^2}}. \quad (10)$$

Если исследовать полученную зависимость (10) времени запаздывания локальной ползучести τ_{σ} от величины напряжения μ , то оказывается, что для малых напряжений с ростом механического напряжения время релаксации сначала растёт, затем достигает своего максимума, равного

$$\tau_{\sigma, \max} = \frac{\tau_p}{2\sqrt{A}} = \frac{\tau_p}{2} e^{-\frac{U^*}{2}}, \quad (11)$$

и после этого начинает убывать.

Данный результат вытекает из предлагаемой двухуровневой модели и объясняется с помощью этой модели. Так как с ростом механического напряжения, то есть активизирующей роли нагрузки, начинает расти число переходов АКЭ из состояния 1 в состояние 2, что, в свою очередь, сокращает время релаксации. Однако, число обратных переходов, определяемое слагаемым, пропорциональным $e^{U^* - \gamma \mu^2}$, начинает уменьшаться, поскольку нагрузка повышает высоту энергетического барьера в обратном направлении. Так как частота переходов $\nu = 1/\tau_{\sigma}$ согласно выражению (10) равна сумме частот всех переходов, то результирующая частота по ходу нагружения сначала начинает уменьшаться, а только потом, когда начинают доминировать прямые переходы из состояния 1 в состояние 2 – расти. Общий ход зависимости времени запаздывания τ_{σ} изображен на Рисунке 3.

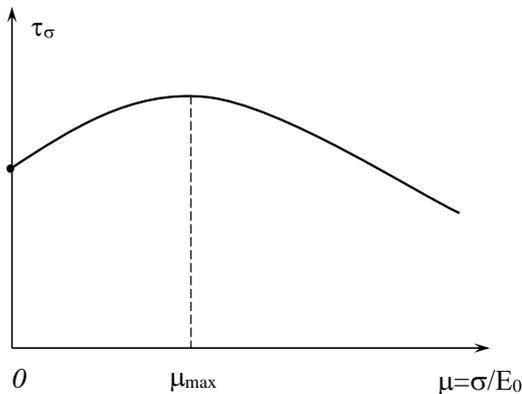


Рисунок 3 - Общая зависимость времени запаздывания от величины механического напряжения

Учет статистического разброса АКЭ (неоднородность) позволяет расширить диапазон прогнозирования, но для более широкого временного интервала требуется введение еще дополнительных энергетических барьеров.

Тем не менее, высота энергетического барьера H хоть и определяется химическим строением полимера и его конформационными состояниями, но из-за воздействия многочисленных случайных факторов (влияние соседей, локальных флуктуаций и т. д.) не является строго определенной величиной. Можно предположить, что согласно закону больших чисел (теорема Чебышева) высота энергетического барьера в однобарьерной модели является случайной величиной, подчиняющейся нормальному распределению с математическим ожиданием H_0 и среднеквадратичным отклонением σ_H . В главе 3 предложена методика усреднения с помощью оператора нормального распределения $e^{SD_H^2}$.

Учет разброса по высоте энергетического барьера приводит к выражению для описания ползучести в виде

Отметим теперь некоторые особенности прогнозирования вязкоупругого поведения материалов текстильной и легкой промышленности с помощью однобарьерной модели. Несмотря на то, что основная часть ползучести (до 90% от условно равновесной) хорошо описывается уравнением (3), однако долговременная ползучесть уравнением (3) не описывается.

$$\varepsilon = \varepsilon_p \left(1 - \exp \left[- \frac{e^{S\beta^2} \tau}{1 + 2S\beta^2 e^{S\beta^2} \tau} \right] \right), \quad (12)$$

где $\tau = \frac{t}{\tau_\sigma}$ – безразмерное время.

Выражение (12) достаточно хорошо описывает всю кривую ползучести в широком временном диапазоне.

Поскольку для прогнозирования поведения полимерных текстильных материалов широко используется метод нормированного арктангенса логарифма приведенного времени (НАЛ), и этим методом исследовано большое число материалов текстильной и легкой промышленности, то целесообразно связать числовые характеристики НАЛ с основными величинами, определяющими однобарьерную модель.

Выражение для податливости при постоянной нагрузке согласно НАЛ имеет вид:

$$D_t = D_0 + (D_\infty - D_0) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{1}{b_\sigma} \ln \frac{t}{\tau_{\sigma n}} \right]. \quad (13)$$

В частности,

$$\tau_\sigma = \frac{\tau_p}{\left[e^{\gamma^* x^2} + A e^{-\gamma^* x^2} \right]} = \tau_{\sigma n}. \quad (14)$$

Таким образом, время запаздывания τ_σ в барьерной теории и время запаздывания $\tau_{\sigma n}$ в НАЛ совпадают.

Откуда следует, что сило-временная аналогия, т. е. $\ln \frac{t_1}{\tau_\sigma} = f_{\sigma_1 \sigma}$, равна

$$f_{\sigma_1 \sigma} = \ln \frac{t_1}{\tau_p} + \ln \left[e^{\gamma^* x^2} + A e^{-\gamma^* x^2} \right]. \quad (15)$$

Здесь t_1 – базовое время, обычно равное 1 минуте.

Далее исследуется и прогнозируется процесс механического напряжения. Для начального участка кривой релаксации механического напряжения из барьерной теории следует зависимость изменения податливости за фиксированный промежуток времени от механического напряжения

$$\Delta D = K \varepsilon \Delta t, \quad (16)$$

где $K = \frac{q_0 \gamma^* D_0}{\tau_p}$.

Данная зависимость достаточно хорошо подтверждается экспериментальными данными (Рисунок 4, Рисунок 5).

Также в этой главе рассмотрен процесс активного растяжения с некоторой постоянной скоростью $\dot{\varepsilon} = const$, то есть исследована диаграмма растяжения. Показано, что для безразмерного текущего модуля \tilde{E} в зависимости от безразмерного напряжения μ имеем следующую зависимость:

$$\tilde{E}(\mu) = \frac{1}{1 + KR} = \frac{1}{1 + \frac{2q_0\gamma^*(1+A)\mu e^{-2\gamma^*\mu^2}}{\left(1 + Ae^{-2\gamma^*\mu^2}\right)^2}}. \quad (17)$$

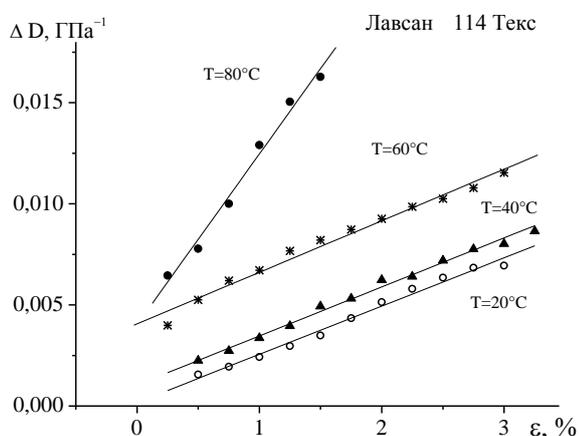


Рисунок 4 - Зависимость изменения податливости от деформации за промежуток времени $\Delta t = 9''$ комплексной нити лавсан 114 Текс

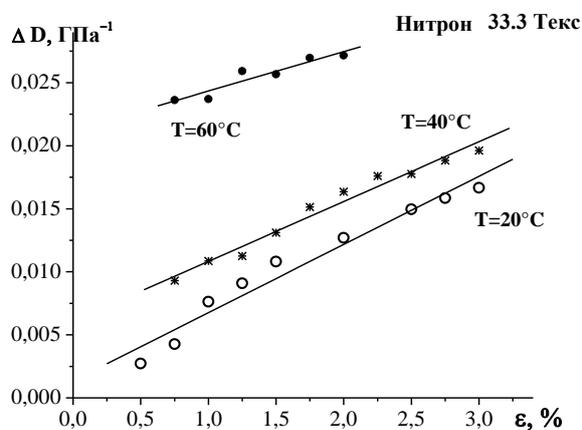


Рисунок 5 - Зависимость изменения податливости от деформации за промежуток времени $\Delta t = 9''$ комплексной нити нитрон 33,3 Текс

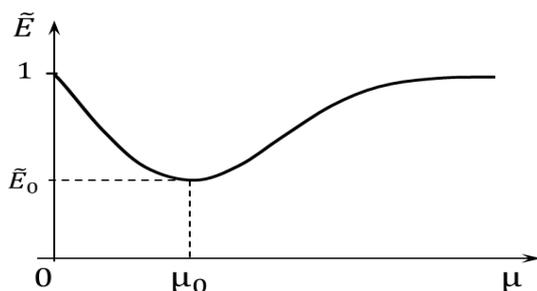


Рисунок 6 - Общий вид зависимости безразмерного текущего модуля от безразмерного напряжения

Общий вид зависимости (17) изображен на Рисунке 6.

Действительно, для широкой группы полимерных текстильных материалов текущий модуль имеет вид, изображенный на рис. 6, что подтверждается, в частности, диаграммами растяжения и зависимостью текущего модуля от удлинения для нитей капрон, СВМ, нитрон и ПЭТ по измерениям, проведенным Цобкалло Е.С.

Анализ диаграмм растяжения позволяет предложить методику определения числовых характеристик определяющего уравнения (3), изложенную в главе 8. Далее рассмотрены процессы термовязкоупругости, в частности, получены явные выражения для кривой изометрического нагрева

Безразмерное напряжение μ имеет следующий вид:

$$\mu = -\frac{\left(T - \frac{\nu}{2}\right)}{q_0\gamma^*} + \sqrt{\frac{\left(T - \frac{\nu}{2}\right)^2}{q_0^2\gamma^{*2}} + \frac{(T - T_0)}{\gamma^*} \left[\frac{\nu}{2T_0} - \frac{2\alpha\left(T - \frac{\nu}{2}\right)^2}{q_0} \right]}. \quad (18)$$

Общий вид кривой изометрического нагрева (КИН), соответствующий однобарьерной модели, изображен на Рисунке 7.

Следовательно, начинают преобладать обратные переходы, и образец пытается

сократиться (усадка), и если он жестко закреплен, то в нем возникают механические напряжения. С физической точки зрения данный процесс будет происходить до тех пор, пока энергетические уровни не выровняются.

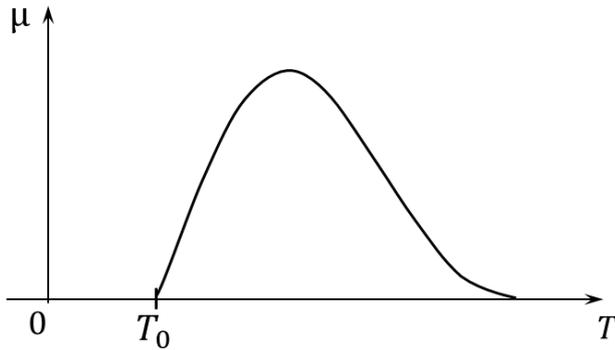


Рисунок 7 - Кривая изометрического нагрева по однобарьерной модели

Физическое объяснение КИН следующее.

Если состояние 1 – условно свернутое – имеет энергию выше, чем состояние 2 – условно развернутое, то в условии термодинамического равновесия с повышением температуры, согласно статистике Больцмана, начинают больше заселяться состояния с более высокой энергией, т. е. состояние 1.

В **шестой главе** рассмотрен вопрос о связи моделей с различными конформационными элементами с принципом наследственности Больцмана, являющимся основным принципом, лежащим в основе всех существующих современных методов прогнозирования поведения материалов текстильной и легкой промышленности. В общем случае при наличии набора кластеров получим определяющее уравнение в форме:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = X + \sum_{(n)} \int_0^t [q_n \operatorname{sh}(\gamma_n X^2) - \varepsilon_{0n} (\exp[\gamma_n^* X^2] + A_n \exp[-\gamma_n^* X^2])] \times \\ \times \exp \left[- \int_{\Theta}^t (\exp[\gamma_n^* X^2] + A_n \exp[-\gamma_n^* X^2]) \frac{d\tau}{\tau_n} \right] \frac{d\Theta}{\tau_n}. \end{aligned} \quad (19)$$

Считая спектр времен релаксации квазинепрерывным, 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.

Тогда определяющее уравнение в общем случае будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0} + \int_0^t \int_0^\infty \left\{ q(H) \operatorname{sh} \left(\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right) - \varepsilon_0(H) \left(\exp \left[\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right] + A(H) \exp \left[-\gamma^*(H) \frac{\sigma^2}{E_0^2} \right] \right) \right\} \times \\ \times \exp \left[- \int_{\Theta}^t \left(\exp \left[\gamma^*(H) \frac{\sigma^2(\tau)}{E_0^2} \right] + A(H) \exp \left[-\gamma^*(H) \frac{\sigma^2(\tau)}{E_0^2} \right] \right) \nu_0(H) \exp \left[-\frac{H}{T} \right] d\tau \right] \times \\ \times \nu_0(H) \exp \left[-\frac{H}{T} \right] dH d\Theta, \end{aligned} \quad (20)$$

где введены следующие обозначения:

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

$$A(H) = \exp[U^*(H)]; \quad q(H) = \frac{2\xi(H)A(H)}{1+A(H)};$$

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

Если ввести ядро запаздывания в виде:

$$R(t, \Theta) = \int_0^\infty \left\{ q(H) \operatorname{sh}\left[\gamma^*(H)\frac{\sigma^2(\Theta)}{E_0^2}\right] - \varepsilon_0(H) B(H, \sigma(\Theta)) \right\} \times \\ \times \exp\left[-\int_\Theta^t B(H, \sigma(\tau)) \nu_0(H) \exp\left[-\frac{H}{T}\right] d\tau\right] \nu_0(H) \exp\left[-\frac{H}{T}\right] dH, \quad (21)$$

то уравнение (19) выражает собой принцип Больцмана в нелинейном случае:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma(t)}{E_0} + \int_0^t R(t, \Theta) d\Theta. \quad (22)$$

Таким образом, предложенная модель конкретизирует определяющее уравнение Больцмана-Вольтерра (21) и выражает собой принцип Больцмана в нелинейном виде.

Для расширения границ прогнозирования рассмотрена двухбарьерная модель, представленная на Рисунке 8.

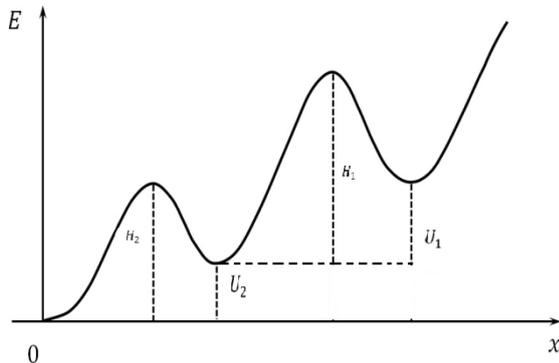


Рисунок 8 - Энергетическая диаграмма двухбарьерной модели АКЭ

Здесь, H_1 и H_2 - высоты энергетических барьеров. U_1 и U_2 - энергетические зазоры между устойчивыми состояниями. Заметим, что значения U_1 и U_2 могут быть и отрицательны, т.е. условно «свернутое» состояние может быть энергетически менее выгодным, чем более «развернутое».

Пусть m_1 , m_2 и m_3 - линейная плотность АКЭ, находящихся в состояниях «1», «2», и «3»-соответственно.

Согласно положениям статистической термодинамики вероятности переходов из состояния «1» в «2», из состояния «2» в «3» и наоборот определяются приведенными высотами энергетических барьеров.

$$W_{12} = \nu_1 e^{-H_{12}^*} \quad W_{21} = \nu_1 e^{-H_{21}^*} \\ W_{23} = \nu_2 e^{-H_{23}^*} \quad W_{32} = \nu_2 e^{-H_{32}^*} \quad (23)$$

где приведенные высоты барьеров имеют вид:

$$H_{12}^* = H_1^* + \gamma_1 X^2 - U_1^* \\ H_{21}^* = H_1^* - \gamma_1 X^2 \\ H_{23}^* = H_2^* + \gamma_2 X^2 - U_2^* \\ H_{32}^* = H_2^* - \gamma_2 X^2 \quad (24)$$

Здесь γ_1 и γ_2 - приведенные структурно-чувствительные коэффициенты в упругой энергии кластера.

Рассмотрим уравнения баланса для линейных кластеров, имеем:

$$\frac{dm_3}{dt} = m_3 W_{32} + m_2 W_{23}$$

$$\frac{dm_2}{dt} = m_3 W_{32} - m_2 (W_{23} + W_{21}) + m_1 W_{12}$$
(25)

Т.е. скорость изменения числа кластеров в полностью свернутом состоянии «3» определяется числом переходов из состояния «2» в состояние «3» и уходом в состояние «2». Аналогично трактуется и второе уравнение в системе (25). Анализ уравнения (25) показывает, что при определенных нагрузках возможен режим с колебательной релаксацией с низкими частотами, что объясняет экспериментально наблюдаемый в ряде исследований факт биений при определенных нагрузках. Развитие ползучести может сопровождаться затухающими колебаниями с безразмерной частотой $\sqrt{D_q} \text{ chz}$. Таким образом, на фоне относительно медленной ползучести возникают более быстро затухающие осцилляции деформации. Действительно, для ряда синтетических нитей (СВМ, терлон, лавсан и др.) ниже температуры стеклования наблюдаются свободные затухающие колебания в форме биений.

В **седьмой главе** исследуется зависимость термомеханических свойств полимерных текстильных материалов от их надмолекулярной структуры.

Как известно, вязкоупругие свойства полимерных материалов определяются их надмолекулярной структурой, которая отличается весьма большим разнообразием форм и размеров. При этом немаловажное значение имеют модели этих надмолекулярных структур, поскольку на их основе могут быть установлены количественные зависимости между строением полимеров и их свойствами. К настоящему времени предложено несколько десятков схем и моделей строения как неориентированных, так и ориентированных полимеров, однако многие из них не всегда соответствуют структурным данным. Также для объяснения механизмов деформирования применяются различные модели вязкоупругого поведения полимерных материалов. Однако работ, связанных с физикой происходящих внутри материала процессов при различных режимах деформирования, всё же недостаточно для более полного описания и последующего прогнозирования напряжённо-деформированного состояния полимерных текстильных материалов.

Прогнозирование термовязкоупругого поведения полимерных текстильных материалов не сильно связано с видом модели надмолекулярной структуры изучаемого материала. В моделях с активными конформационными элементами существенным является только число возможных состояний (конформаций), которое может принимать АКЭ. Поэтому формально модель с непостоянным числом m_0 будем изображать как модель складчатой структуры (Рисунок 9). Как и ранее, m_n будет обозначать число АКЭ на единицу длины, находящихся в n -ом конформационном состоянии. Далее будет выведено кинетическое уравнение для чисел заполнения m_n .

Будем рассматривать полимерный материал в состоянии динамического равновесия, т. е. в таком состоянии, при котором число переходов цепочек из свернутого в распрямлённое состояние и в обратном направлении равно.

Таким образом, будем считать, что макромолекулы в аморфных прослойках могут образовывать различные квазиравновесные складчатые структуры типа

изображенных на Рисунке 9, числа которых на единицу длины будем обозначать m_2, m_3, \dots , соответствующих $(2k-1)$ сегментам Куна. Обозначим линейную плотность свободных распрямлённых сегментов через величину \tilde{n} .

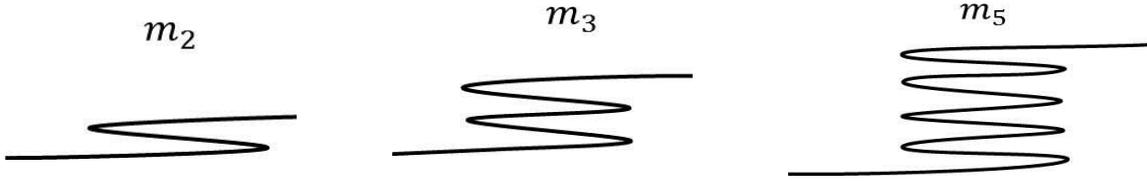


Рисунок 9 - Складчатые структуры

Пусть в произвольный момент времени t соответствующие числа кластеров равны $\tilde{m}_2, \tilde{m}_3, \dots, \tilde{m}_N$ и \tilde{n} . В соответствии с законами статистической физики составим кинетические уравнения для эволюции данной структуры:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\tilde{m}_2}{dt} &= -C\tilde{m}_2 + A\tilde{m}_3 + B\tilde{n} \\
 - &- - - - - \\
 \frac{d\tilde{m}_k}{dt} &= -C\tilde{m}_k + A\tilde{m}_{k+1} + B\tilde{m}_{k-1} \\
 - &- - - - - \\
 \frac{d\tilde{m}_N}{dt} &= -A\tilde{m}_N + B\tilde{m}_{N-1} = -C\tilde{m}_N + B(\tilde{m}_{N-1} + \tilde{m}_N) \\
 \frac{d\tilde{n}}{dt} &= -B\tilde{n} + B\tilde{m}_N + (A-B)m_0 \\
 \frac{d\tilde{m}_0}{dt} &= -A\tilde{m}_2 + B\tilde{n}
 \end{aligned} \tag{26}$$

Здесь и далее по тексту введём следующие обозначения:

$m_0 = m_2 + m_3 + \dots + m_N$ – линейная плотность кластеров;

$A = 2\tilde{W}_{12}$; $B = 2\tilde{W}_{21}$; $C = \tilde{W}_{12} + \tilde{W}_{21} = A + B$;

$\tau_0 = \frac{1}{v_0} e^{H^*}$ – характерное время; $\tau = \frac{t}{\tau_0}$ – безразмерное время;

$\theta = \frac{A}{B} = e^{2\gamma x^2 - U^*}$; $x = \frac{\sigma}{E_0}$ – истинно упругая деформация.

Полную деформацию будем представлять в виде суммы истинно упругой x и конформационной. Поскольку δ – квант деформации (не обязательно равный сегменту Куна), тогда полная деформация будет равна:

$$\varepsilon = x + \delta \left[\tilde{n} - n^P \right] + \delta \left[\tilde{m}_0 - \tilde{m}_0^P \right], \tag{27}$$

где n^P – начальная линейная плотность свободных сегментов.

Для данного уравнения исследован спектр времен релаксации. Показано, что в случае небольших нагрузок определяющее уравнение для полимерной нити сводится к дифференциальному уравнению 2-го порядка

$$\ddot{\varepsilon} + 2\dot{\varepsilon} = \ddot{x} + \left[2 + \frac{8K_0\eta\delta(1-\eta)}{(1+\eta)} \gamma^* \mu \right] \dot{x} - \frac{4(3-\eta)(1-\eta)^2 \eta}{(1+\eta)} \delta K_0 \gamma^* \mu x. \tag{28}$$

Более подробно рассмотрена модель с тремя устойчивыми состояниями.

Модель двух «складок» важна тем, что, с одной стороны, она допускает точные решения при наличии такого же количества экспериментально определяемых параметров, как и простая однобарьерная модель, с другой стороны, она даёт принципиальные отличия от неё.

Рассмотрим систему уравнений (25), положив для простоты

$$m_1 + m_2 + m_3 = K. \quad (29)$$

И так же, как принято в модели со складками $H_{12} = H_{23}$, $H_{21} = H_{32}$, $U_1^* = U_2^* = v^*$, сохраняя прежние обозначения,

$$\eta_0 = e^{-v^*}; \quad A = e^{\gamma^* x^2}; \quad B = \eta_0 e^{-\gamma^* x^2};$$

$$\tau_p = \frac{1}{v} e^{H^*}; \quad \tau = \frac{t}{\tau_p}.$$

Тогда систему уравнений (25) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dm_3}{d\tau} = Dm_3 = \dot{m}_3 = -Am_3 + Bm_2; \quad (30)$$

$$\frac{dm_2}{d\tau} = Am_3 + Bm_1 - (A + B)m_2$$

с начальными условиями m_3^0 и m_2^0 .

Конформационную часть деформации ε_k можно представить в виде:

$$\varepsilon_k = \delta \left[2(m_3^0 - m_3) + (m_2^0 - m_2) \right]. \quad (31)$$

Здесь сумма $2(m_3^0 - m_3) + (m_2^0 - m_2)$ – число квантов деформации, рождающихся за время τ .

После ряда алгебраических преобразований для модели полимерной нити с тремя устойчивыми состояниями получим следующее дифференциальное уравнение 2-го порядка

$$\begin{aligned} & \frac{d^2}{d\tau^2} (\varepsilon - x) + (e^z + \eta_0 e^{-z}) \left[3,5 - \frac{\dot{z}}{e^z - \eta_0 e^{-z}} \right] \frac{d}{d\tau} (\varepsilon - x) + \\ & + \left[2(e^{2z} + \eta_0^2 e^{-2z} + \eta_0) + \frac{2\eta_0 \dot{z}}{e^z - \eta_0 e^{-z}} \right] (\varepsilon - \varepsilon_0 - x) = \\ & = - \frac{K_0 \left[(2\eta_0 + 1)e^{2z} + (2\eta_0 + 1)\eta_0^2 e^{-2z} + (3\eta_0^2 + \eta_0 + 2) \right]}{\left[1 + \eta_0 + \eta_0^2 \right] \left[e^z - \eta_0 e^{-z} \right]} \dot{z} + \\ & + \frac{K_0 \eta_0 \left[(2\eta_0 + 1) + (2 + \eta_0)e^{-2z} \right]}{2 \left[1 + \eta_0 + \eta_0^2 \right]} (e^{2z} - 1), \end{aligned} \quad (32)$$

где $z = \gamma^* x^2$; $\dot{z} = 2\gamma^* x \dot{x}$; $x = \frac{\sigma}{E_0}$.

Следует отметить, что в данной модели конформационная часть деформации определяется не только уровнем механического напряжения, но и скоростью его изменения.

В **восьмой главе** дан анализ модели с несколькими устойчивыми состояниями.

Рассмотрено точное аналитическое решение задачи в рамках рассматриваемой модели. Данное решение имеет вид:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_k(\tau) = \delta K_0 & \left\{ \frac{2\eta_0}{1+\eta_0} \left[1 - e^{-\frac{(1-\eta_0)(\eta_0-\eta)\tau}{\eta_0}} \right] - \frac{2\eta}{(1+\eta)} \left[1 - e^{-2(1+\eta)\tau} \right] + \right. \\
& + \frac{4\eta\eta_0}{(\eta_0+\eta)(1+\eta_0)} \cdot e^{-\frac{(1-\eta_0)(\eta_0-\eta)\tau}{\eta_0}} \left[1 - e^{-\frac{(1+\eta_0)(\eta_0+\eta)\tau}{\eta_0}} \right] - \\
& + \frac{2\eta}{(1+\eta)} \left[\int_0^\tau e^{-(1+\eta)t} \frac{I_1(2\sqrt{\eta t})}{2\sqrt{\eta t}} dt - e^{-2(1+\eta)\tau} \int_0^\tau e^{(1+\eta)t} \frac{I_1(2\sqrt{\eta t})}{2\sqrt{\eta t}} dt \right] + \\
& + \frac{4\eta\eta_0}{(\eta_0+\eta)(1+\eta_0)} \left[e^{-\frac{(1-\eta_0)(\eta_0-\eta)\tau}{\eta_0}} \int_0^\tau e^{-\left(\eta_0+\frac{\eta}{\eta_0}\right)t} \frac{I_1(2\sqrt{\eta t})}{2\sqrt{\eta t}} dt \right] - \\
& \left. - e^{-2(1+\eta)\tau} \int_0^\tau e^{(1+\eta)t} \frac{I_1(2\sqrt{\eta t})}{2\sqrt{\eta t}} dt \right\}. \tag{33}
\end{aligned}$$

Здесь I_1 – модифицированная функция Бесселя мнимого аргумента.

Асимптотическое выражение для ползучести полимерной нити выглядит так:

$$\begin{aligned}
\varepsilon = x + \delta K & \left\{ \frac{2\eta_0}{1+\eta_0} \left[1 - e^{-\frac{(1-\eta_0)(\eta_0-\eta)\tau}{\eta_0}} \right] - \frac{2\eta}{(1+\eta)} \left[1 - e^{-2(1+\eta)\tau} \right] + \right. \\
& + \frac{4\eta\eta_0}{(\eta_0+\eta)(1+\eta_0)} \cdot e^{-\frac{(1-\eta_0)(\eta_0-\eta)\tau}{\eta_0}} + B e^{-(1-\sqrt{\eta})^2\tau} \left[\tau^{-3/2} + o\left(\tau^{-5/2}\right) \right] \left. \right\}, \tag{34}
\end{aligned}$$

где коэффициент B равен:

$$B = \frac{\eta^{3/4}}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{4}{(1+\eta)(1-\eta)^2} + \frac{\eta_0}{(\eta_0+\eta)(1+\eta_0)} \left(\frac{1}{2\sqrt{\eta} - \left(\eta_0 + \frac{\eta}{\eta_0}\right)} - \frac{1}{(1+\sqrt{\eta})^2} \right) \right] \tag{35}$$

Выражение (34) содержит четыре экспоненты с разными временами релаксации.

Компьютерные расчеты по соотношению (34), проверенные для полиэтилентерефталата, достаточно точно описывают процесс ползучести, но в силу громоздкости формул вряд ли могут быть рекомендованы для широкого использования.

Поэтому рассмотрим моделирование процесса ползучести в модели с двумя устойчивыми состояниями. Для процесса ползучести ($x = \text{const}$) уравнение (32) значительно упрощается и принимает вид:

$$\ddot{\varepsilon} + \frac{7}{2} \left(e^{\gamma^* x^2} + \eta_0 e^{-\gamma^* x^2} \right) \dot{\varepsilon} + 2 \left(e^{2\gamma^* x^2} + \eta_0^2 e^{-2\gamma^* x^2} + \eta_0 \right) \varepsilon =$$

$$= \frac{\delta K \eta_0 \left[(2\eta_0 + 1) + (2 + \eta_0) e^{-2\gamma^* x^2} \right]}{2 \left[1 + \eta_0 + \eta_0^2 \right]} \left[e^{2\gamma^* x^2} - 1 \right] + 2 \left(e^{2\gamma^* x^2} + \eta_0^2 e^{-2\gamma^* x^2} + \eta_0 \right) x \quad (36)$$

с начальными условиями $\varepsilon(0) = 0$, $\dot{\varepsilon}(0) = 0$.

Уравнение (36) легко решается в квадратурах и его решение имеет вид:

$$\varepsilon(\tau) = \varepsilon_\infty \left\{ 1 + \frac{1}{(\kappa - 1)} \left[e^{-\lambda_1 \tau} - \kappa e^{-\lambda_2 \tau} \right] \right\} \quad (37)$$

Здесь $\kappa = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$, где λ_1, λ_2 – корни характеристического уравнения.

$$\lambda^2 + \frac{7}{2} B_0 \lambda + 2(B_0^2 - \eta_0) = 0, \quad (38)$$

где $B_0 = e^{\gamma^* x^2} + \eta_0 e^{-\gamma^* x^2}$;

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{4} \left[7B_0 \pm \sqrt{17B_0^2 + 32\eta} \right]. \quad (39)$$

Таким образом, в режиме ползучести появляются два безразмерных времени релаксации: «быстрое» время запаздывания $\tau_{\sigma_1} = \frac{1}{\lambda_1}$ и «медленное» время

запаздывания $\tau_{\sigma_2} = \frac{1}{\lambda_2}$.

Далее приводятся методики расчетного прогнозирования и примеры, иллюстрирующие эти расчеты.

Как видно из Рисунков 10 - 15, теоретический прогноз и экспериментальные значения находятся во вполне удовлетворительном согласии.

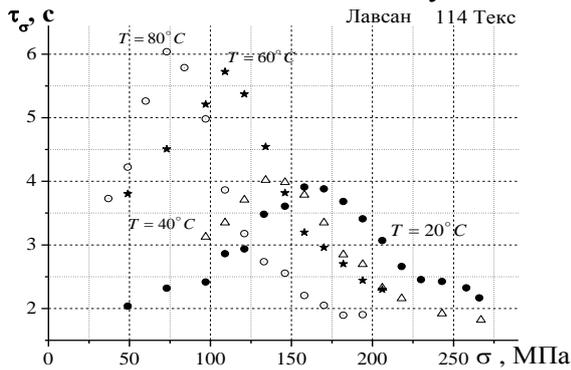


Рисунок 10 - Зависимость времени запаздывания от величины нагрузки для образцов комплексной нити лавсан 114 Текс

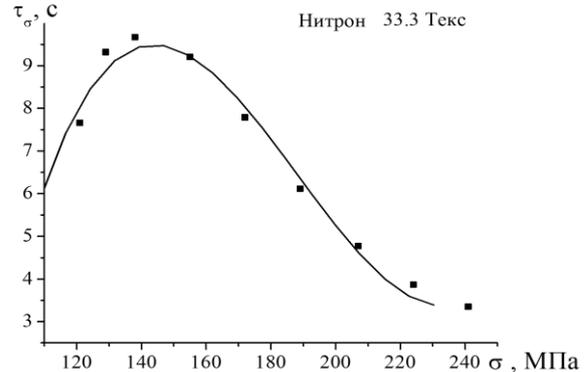


Рисунок 11 - Зависимость времени запаздывания от величины нагрузки для образцов комплексной нити нитрон 33,3 Текс

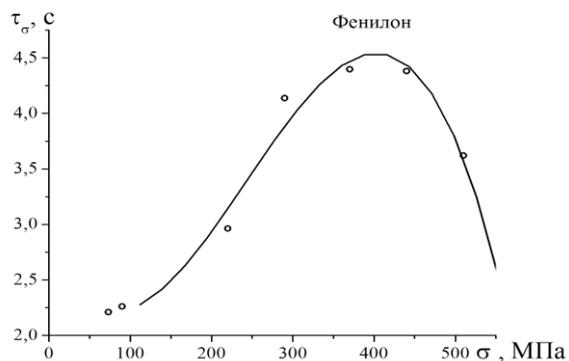


Рисунок 12 - Зависимость времени запаздывания от величины нагрузки для волокна фенилон

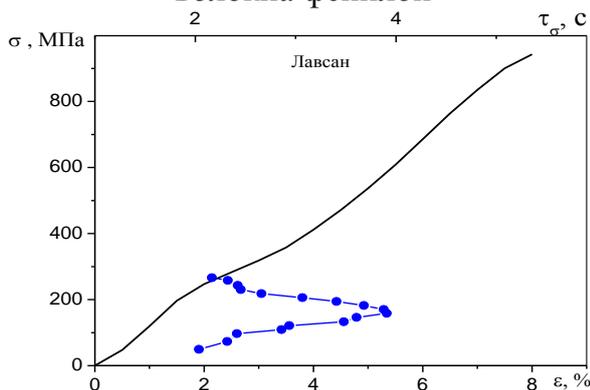


Рисунок 14 - Диаграмма растяжения и зависимость времени запаздывания от величины нагрузки для комплексной нити лавсан при $T=20^{\circ}C$

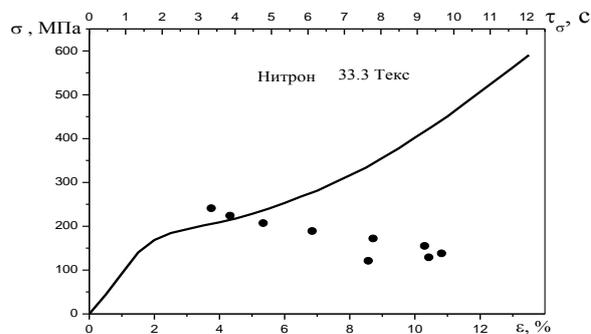


Рисунок 13 - Диаграмма растяжения и зависимость времени запаздывания от величины нагрузки для комплексной нити нитрон при $T=20^{\circ}C$

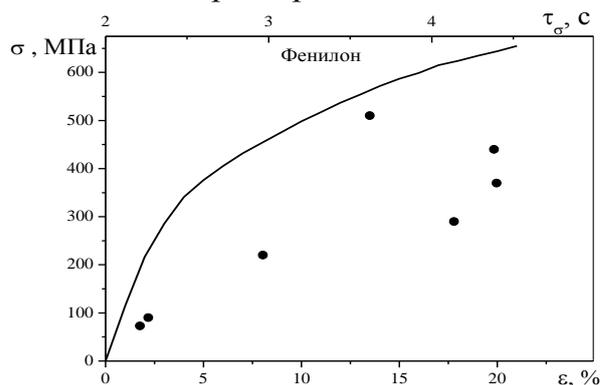


Рисунок 15 - Диаграмма растяжения и зависимость времени запаздывания от величины нагрузки для комплексной нити фенилон при $T=20^{\circ}C$

В конце главы даны практические рекомендации для прогнозирования термовязкоупругих свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе обоснованной дискретной (квантовой) природы процесса деформирования полимерных материалов текстильной и легкой промышленности предложена нелинейная физическая модель, позволяющая объяснять и прогнозировать поведение указанных материалов в различных эксплуатационных режимах деформирования.

2. Построены определяющие уравнения термовязкоупругости, описывающие деформационно-релаксационные свойства полимерных материалов текстильной и легкой промышленности в широком диапазоне нагрузок.

3. Разработаны оригинальные физико-математические алгоритмы, позволяющие получать точные аналитические решения определяющих уравнений термовязкоупругости материалов текстильной и легкой промышленности.

4. Выявлены специфические особенности предлагаемых барьерных моделей термовязкоупругости материалов текстильной и легкой промышленности.

5. Показано, что учет «естественной» ширины высот энергетических барьеров существенно увеличивает времена запаздывания и релаксации механического напряжения, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для ряда

материалов текстильной и легкой промышленности.6. На основе тестовых испытаний материалов текстильной и легкой промышленности предложены критерии выбора оптимальных моделей для прогнозирования термовязкоупругости в зависимости от поставленных задач.

6. На основе тестовых испытаний материалов текстильной и легкой промышленности предложены критерии выбора оптимальных моделей для прогнозирования термовязкоупругости в зависимости от поставленных задач.

7. Показано, что, в рамках предложенной теории термовязкоупругости полимерных материалов текстильной и легкой промышленности, долговременная ползучесть происходит с постоянной скоростью, экспоненциально зависящей от уровня механического напряжения.

8. Для всех предлагаемых моделей термовязкоупругости полимерных материалов текстильной и легкой промышленности найдены точные аналитические решения, являющиеся тестовыми для компьютерных методов прогнозирования.

9. Физически обоснован ряд существующих методов прогнозирования деформационно-релаксационных процессов полимерных материалов текстильной и легкой промышленности и показаны границы их применимости.

10. Исследован спектр времен релаксации полимерных материалов текстильной и легкой промышленности в модели с несколькими устойчивыми состояниями. Получено асимптотическое представление времени релаксации от уровня механического напряжения.

11. Показано, что принцип наследственности Больцмана, постулированный всеми основными методами прогнозирования поведения материалов текстильной и легкой промышленности, обобщенный на нелинейный случай, следует из многобарьерной модели для полимерных нитей и волокон.

12. Построено определяющее уравнение, описывающее термовязкоупругое поведение полимерных материалов текстильной и легкой промышленности в рамках двухбарьерной модели, расширяющее границы прогнозирования изучаемых материалов.

13. В рамках модели с несколькими устойчивыми состояниями для материалов текстильной и легкой промышленности построено асимптотически точное решение зависимости уровня деформации от времени, что позволяет экспериментально проверить правомерность предложенной теории.

14. Показано, что в модели с несколькими устойчивыми состояниями кроме «быстрого» времени релаксации, соответствующего однобарьерной модели, появляется и «медленное» время релаксации. Полученный результат позволяет расширить диапазон прогнозирования процессов ползучести полимерных материалов текстильной и легкой промышленности.

15. Установлена связь между «быстрым» и «медленным» временами релаксации, что позволяет экспериментально подтвердить теоретические результаты.

16. Предложено несколько методик прогнозирования вязкоупругого поведения материалов текстильной и легкой промышленности на основе различных наборов экспериментальных данных.

Научно-технический прогресс и связанный с ним рост требований к материалам текстильной и легкой промышленности позволяет сделать вывод о необходимости дальнейшего совершенствования методов и методик научного прогнозирования термовязкоупругого поведения материалов текстильной и легкой промышленности особенно в динамическом режиме в условиях быстро меняющихся внешних воздействий. Вследствие этого весьма перспективным является дальнейшее

развитие динамических теорий, изложенных в главе 4, и исследований, находящихся на стыке разных наук.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ:

1. **Рымкевич, П.П.** Кинетическое описание релаксации механического напряжения в синтетических нитях / П.П. Рымкевич, А.А. Романова, А.М. Сталевич // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2000. - № 1. - С. 1-8.
2. **Рымкевич, П.П.** Динамическая релаксация синтетических нитей / П.П. Рымкевич, А.А. Романова, А.С. Горшков, А.М. Сталевич // Химические волокна. – 2005. - № 4. - С. 44- 46.
3. Romanova, A.A. A New Phenomenon – Amplitude-Modulated Free Oscillations (Beatings) in Loaded, Highly Oriented Fibers from Semicrystalline Polymers Polymers / A.A. Romanova, **P.P. Rymkevich**, A.S. Gorshkov, B.M. Ginzburg, A.M. Stalevich // Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics. - 2007. - Vol. 46. - №3. - P. 467-474.
4. **Рымкевич, П.П.** Релаксирующий модуль Юнга синтетических нитей / П.П. Рымкевич, А.А. Романова, А.С. Горшков, А.М. Сталевич // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2007. - № 4. - С. 15-20.
5. **Рымкевич, П.П.** Нестационарный теплоперенос через многослойные изделия текстильной и швейной промышленности / П.П. Рымкевич, А.Г. Макаров, А.С. Горшков, О.В. Рымкевич // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2010. - № 3. - том 9. - С. 44-47.
6. **Рымкевич, П.П.** Математическое моделирование процессов нестационарной теплопроводности через многослойные изделия текстильной и швейной промышленности / П.П. Рымкевич, А.Г. Макаров, А.С. Горшков, О.В. Рымкевич // Дизайн. Материалы. Технология. – 2010. - № 4. - С. 116-118.
7. **Рымкевич, П.П.** Физико-математические основы для описания нестационарной теплопроводности через многослойные изделия текстильной и швейной промышленности в динамическом режиме эксплуатации / П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, А.Г. Макаров // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2011. - № 3. - С. 33-36.
8. **Рымкевич, П.П.** Оценка среднего времени прохождения теплового потока через многослойные текстильные и швейные изделия / П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, А.Г. Макаров, А.А. Романова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2011. - № 4. - С. 44-45.
9. Макаров, А.Г. Метод определения спектральных и энергетических характеристик эластомеров / А.Г. Макаров, А.С. Горшков, Р.Р. Ишмуратова, **П.П. Рымкевич** // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. - № 1. - С. 38-42.
10. Макаров, А.Г. Метод коррекции параметров математической модели релаксации полимеров по точкам экспериментальной диаграммы растяжения / А.Г. Макаров, А.С. Горшков, Н.В. Переборова, **П.П. Рымкевич** // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. - № 1. - С. 23-28.
11. **Рымкевич, П.П.** Физические основы вязкоупругого поведения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров / П.П. Рымкевич, А.А. Романова, А.С. Горшков, А.Г. Макаров // Известия высших учебных заведений. Технология легкой

промышленности. – 2012. - № 2. - С. 70-73

12. Головина, В.В. Метод аналогий и его физическое обоснование для описания термовязкоупругости аморфно-кристаллических полимерных нитей / В.В. Головина, **П.П. Рымкевич** // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2013. - № 1(19). - С. 67-70.

13. Горшков, А.С. Моделирование деформационных процессов ориентированных полимеров на основе описания кинетики надмолекулярных структур, разделенных энергетическими барьерами / А.С. Горшков, **П.П. Рымкевич**, А.Г. Макаров, А.А. Романова // Инженерно-строительный журнал. - 2013. - № 9. - С. 75-83.

14. **Rymkevich, P.P.** The Energy Barriers Model for the Physical Description of the Viscoelasticity of Synthetic Polymers: Application to the Uniaxial Orientational Drawing of Polyamide Films / P.P. Rymkevich, A.A. Romanova, V.V. Golovina, and A.G. Makarov // Journal of Macromolecular Science. Part B: Physics. - Vol. 52. - 2013. - № 12. - С. 1829-1847.

15. Горшков, А.С. Моделирование деформационных процессов ориентированных полимеров на основе описания кинетики надмолекулярных структур, разделенных энергетическими барьерами / А.С. Горшков, **П.П. Рымкевич**, А.Г. Макаров, А.А. Романова // Инженерно-строительный журнал. - 2013. - № 9. - С. 75-83.

16. Макаров, А.Г. Основы математического моделирования релаксационных и деформационных процессов полимерных материалов текстильной и легкой промышленности / А.Г. Макаров, Н.В. Переборова, В.И. Вагнер, А.С. Горшков, **П.П. Рымкевич** // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2013. - № 3. - Т. 21. - С. 27-31.

17. Макаров, А.Г. Основы доверительного прогнозирования релаксационных и деформационных процессов полимерных материалов текстильной и легкой промышленности / А.Г. Макаров, Н.В. Переборова, В.И. Вагнер, А.С. Горшков, **П.П. Рымкевич** // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2013. - № 4. - Т. 22. - С. 32-34.

18. Головина, В.В. Прогнозирование деформационных и релаксационных процессов в одноосноориентированных полимерных материалах / В.В., Головина, **П.П. Рымкевич**, А.Г. Макаров, А.А. Романова // Химические волокна. - 2013. - № 6. - С. 33-40.

19. **Рымкевич, П.П.** Основное определяющее уравнение одноосноориентированных полимерных материалов / П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, А.Г. Макаров, А.А. Романова // Химические волокна. - 2014. - № 1. - С. 31.

20. Макаров, А.Г. Основы спектрально-временного анализа релаксационных и деформационных свойств полимерных материалов текстильной и легкой промышленности / А.Г. Макаров, Н.В. Переборова, В.И. Вагнер, **П.П. Рымкевич**, А.С. Горшков // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2014. - Т. 23. - № 1. - С. 19-23.

21. Vatin, N. Nonstationary Thermal Conduction through The Building Envelope / N. Vatin, A. Gorshkov, **P. Rymkevich**, D. Nemova, D. Tarasova // Applied Mechanics and Materials. - 2014. - Vol. 670-671. - P. 365-369.

22. **Рымкевич П.П.** Нестационарный теплоперенос через конструкционные элементы космических аппаратов / П.П. Рымкевич, А.В. Коцкович // Труды Военно-космической академии им. А.Ф. Можайского. - 2014. - № 643. - С. 150-154.

23. **Рымкевич, П.П.** Осреднение физических величин методом нормального распределения / П.П. Рымкевич, В.В. Головина, А.С. Горшков, А.Г. Макаров, А.А. Романова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2015. - Т. 28. - № 2. - С. 98-103.

24. **Рымкевич, П.П.** Диаграммный метод решения одномерных нестационарных

задач в теории тепло- и массопереноса / П.П. Рымкевич, А.Г. Макаров, В.Г. Басенко, В.А. Ляшенко, Ю.К. Шафаренко // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Сер.1. Естественные и технические науки. - 2015. - № 4. - С. 8-12.

25. Горшков, А.С. Реологические механизмы деформирования ориентированных полимеров / А.С. Горшков, А.Г. Макаров, А.А. Романова, **П.П. Рымкевич** // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2015. - № 5-6. - С. 37-39.

26. **Рымкевич, П.П.** Описание физических законов на основе нового метода усреднения физических величин / П.П. Рымкевич, А.Г. Макаров, А.С. Горшков // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Сер.1. Естественные и технические науки. - 2015. - № 4. - С. 3-7.

27. Горшков, А.С. Диаграммный метод описания процесса нестационарной теплопередачи / А.С. Горшков, **П.П. Рымкевич** // Инженерно-строительный журнал. - 2015. - № 8. - С. 68–82.

28. **Рымкевич, П.П.** Новый формализм квантовой механики / П.П. Рымкевич, А.Г. Макаров, А.С. Горшков, А.А. Романова, Ю.К. Шафаренко // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Сер.1. Естественные и технические науки. - 2016. - № 1. - С. 3-9.

29. Romanova, A.A. Nonlinear dynamic effect in synthetic fibres from semi- and rigid chain polymers. / A.A. Romanova, **P.P. Rymkevich** // Vibroengineering procedia. - 2016. - Vol. 8. - P. 351-355.

30. **Рымкевич, П.П.** Двухбарьерная модель описания вязкоупругих свойств полиамидных пленочных нитей / В.В. Головина, П.П. Рымкевич, В.А. Ляшенко, М.В. Хохлова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2016. - Т. 33. - № 3. - С.14-20.

31. **Рымкевич, П.П.** Уравнение состояния материалов текстильной и легкой промышленности / П.П. Рымкевич, В.В. Головина, А.Г. Макаров, А.А. Романова, Е.А. Шахова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2016. - Т. 34. - № 4. - С. 30-33.

32. Stepashkina, A.S. Heat distribution with structure in solid states / A.S. Stepashkina, A.V. Kotskovich, A.I. Altukhov, **P.P. Rymkevich** // Materials Physics and Mechanics. - 2017. - Vol. 31. - № 1-2. - P.75-77.

33. **Рымкевич, П.П.** Особенности влияния надмолекулярной структуры на механические свойства полимерных текстильных материалов / П.П. Рымкевич, В.В. Головина, А.Г. Макаров, А.А. Романова, Е.А. Шахова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, Сер.1. Естественные и технические науки. 2017.- №2. - С. 43-49.

34. **Рымкевич, П.П.** Особенности влияния надмолекулярной структуры на спектр времён релаксации полимерных текстильных материалов / П.П. Рымкевич, В.В. Головина, А.Г. Макаров, А.А. Романова, О.В. Рымкевич // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2017. - Т. 37. - № 3. - С. 79-85.

Патенты и свидетельства:

35. Устройство для определения динамических характеристик комплексных нитей: пат. 33650 Российская Федерация, МПК⁷ G 01N 3/30 / А.С. Горшков, А.А. Романова, П.П. Рымкевич, А.М. Сталевич; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. - Заявл. 25.02.2003; опубл. 27.10 2003.

36. Устройство для определения динамических характеристик полимерных нитей методом свободных продольных колебаний: пат. №2249195 Российская Федерация / А.М. Сталевич, А.С. Горшков, А.А. Романова, П.П. Рымкевич; заявитель и патентообладатель

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. - Заявл. 09.06.2003; опубл. 27.03.2005, Бюлл. №9.

37. Способ посадки термоусаживаемой трубки на кабель: пат. 2550036 С2 Российская Федерация / О.В. Рымкевич, Е.С. Цобкалло, П.П. Рымкевич; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. - № 2013141772/13; заявл. 11.09.2013; опубл. 10.05.2015, Бюл. № 13.

38. Расчетное прогнозирование спектра запаздывания одноосно ориентированных полимеров: св-во о гос. рег. программ для ЭВМ № 2015614540 Российская Федерация / А.Г. Макаров, П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, Ю.Д. Дружкина, О.В. Антонова; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна; заявл. 20.04.2015 // Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. – 2015. - № 1.

39. Расчетное прогнозирование спектра релаксации одноосно ориентированных полимеров: св-во о гос. рег. программ для ЭВМ № 2015616058 Российская Федерация / А.Г. Макаров, П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, Ю.Д. Дружкина, О.В. Антонова; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна; заявл. 29.05.2015 // Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. – 2015. - № 1.

40. Расчетное прогнозирование вязкоупругих свойств текстильных наноматериалов с учетом интегрального критерия достоверности: св-во о гос. рег. программ для ЭВМ № 2016615217 Российская Федерация / А.Г. Макаров, П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, В.С. Зурахов, В.О. Антонова; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. - № 2016612291; заявл. 18.03.2016; дата гос. рег. в Реестре программ для ЭВМ 18.05.2016.

41. Расчетное прогнозирование восстановительных свойств текстильных наноматериалов с учетом интегрального критерия достоверности: св-во о гос. рег. программ для ЭВМ № 2016615808 Российская Федерация / А.Г. Макаров, П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, И.М. Егоров, С.В. Киселев; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. - № 2016612294; заявл. 18.03.2016; дата гос. рег. в Реестре программ для ЭВМ 30.05.2016.

42. Прогнозирование релаксационного процесса полимерных парашютных строп: св-во о гос. рег. программ для ЭВМ № 2017612690 Российская Федерация / Н.В. Переборова, С.В. Киселев, П.П. Рымкевич, А.С. Горшков; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. - № 2017610298; заявл. 10.01.2017; дата гос. рег. в Реестре программ для ЭВМ 02.03.2017.

43. Прогнозирование деформационного процесса полимерных парашютных строп.: св-во о гос. рег. программ для ЭВМ № 2017612687 Российская Федерация / Н.В. Переборова, С.В. Киселев, П.П. Рымкевич, А.С. Горшков; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. - № 2017610080; заявл. 10.01.2017; дата гос. рег. в Реестре программ для ЭВМ 02.03.2017

Другие публикации, монографии:

44. Рымкевич, П.П. Проблемы механики Ньютона с позиций теории распространения / П.П. Рымкевич, А.А. Романова, Е.Н. Перевозников, А.М. Сталевич // Проблемы механики твердых и деформируемых тел: тезисы докладов международной конференции. - Санкт-Петербург, 1993. - С. 15.

45. Рымкевич, П.П. Методы обобщенной теории переноса для описания механического поведения полимерных синтетических нитей / П.П. Рымкевич, А.А. Романова, А.С. Горшков // Математическое моделирование в механике деформируемых тел: тезисы докладов XVI международной конференции. - Санкт-Петербург, 1998. - С. 45.

46. Рымкевич, П.П. Кинетическая теория конформационных переходов в полимерах / П.П. Рымкевич, А.М. Сталевич // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. - 1999. – № 5. - С. 52-57.
47. Рымкевич, П.П. Теория распространения свойств и некоторые ее приложения / П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, А.А. Романова // Фундаментальные проблемы естествознания и техники: тезисы докладов международного научного конгресса. - Санкт-Петербург, 2000. - С. 50.
48. Рымкевич О.В. Описание вязкоупругости полимерных материалов статистическим методом / О.В. Рымкевич, А.А. Романова, П.П. Рымкевич // Техно-технологические проблемы сервиса (научно-технический журнал). – 2013. - № 1 (23). - С. 26-30.
49. Рымкевич, П.П. Прогнозирование деформационных и релаксационных свойств синтетических полимерных материалов / П.П. Рымкевич, В.В. Головина, А.Г. Макаров // Математическое моделирование в механике деформированных сред и конструкций. Методы граничных и конечных элементов: тезисы 25-ой международной конференции. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТУ, 2013. - С. 179-180.
50. Рымкевич, П.П. Прогнозирование механических свойств синтетических полимерных пленок и нитей в режиме релаксации напряжения / П.П. Рымкевич, А.А. Романова, В.В. Головина, В.Б. Коцкович, Е.В. Кикец // Инновации в науке. - 2014. - № 29. - С. 86-97.
51. Рымкевич, О.В. Физическая модель термоусадки синтетической модифицированной полиолефиновой нити с эффектом памяти формы на основе кластерных представлений / О.В. Рымкевич, А.А. Романова, П.П. Рымкевич // Техно-технологические проблемы сервиса (научно-технический журнал). - 2015. - № 3 (33). - С.40-44.
52. Рымкевич, П.П. Квантовая логика окружающего мира / П.П. Рымкевич, А.С. Горшков, А.А. Романова, А.Г. Макаров // Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций: Сборник докладов XXVI Международной конференции – СПб, 2015. – С. 321-322.
53. Рымкевич, П.П. Уравнения переноса аддитивных свойств в квантовой механике: **монография** / П.П. Рымкевич, А.С. Горшков. - Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 129p. - ISBN: 978-3-659-79813-9.
54. Рымкевич, П.П. Теория переноса: **монография** / П.П. Рымкевич, А.С. Горшков. - Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. – 122 с. - ISBN: 978-5-7422-4915-3.