

## РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НИТИ

А. М. СТАЛЕВИЧ, А. Г. МАКАРОВ, Е. Д. САИДОВ

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна,  
Институт проблем машиноведения РАН)

В [1] предложен рекуррентный метод расчета нелинейно-наследственных спектров релаксации или запаздывания по задаваемым ядрам интегральных уравнений нелинейно-наследственного типа.

В настоящей статье дается более обоснованная спектральная интерпретация развиваемого метода анализа и прогнозирования процессов деформирования синтетических нитей в зоне неразрушающих механических воздействий.

Деформационный или геометрический вариант моделирования ННВ иллюстрируется обобщенной моделью Максвелла, представленной на рис.1, где  $\tilde{\tau}_{ie}$  – время релаксации  $i$ -го элемента модели;  $N_i$  – количество таких элементов;  $n$  – количество значений времен релаксации  $\tilde{\tau}_{ie}$ ;  $\sigma$  – полное напряжение.

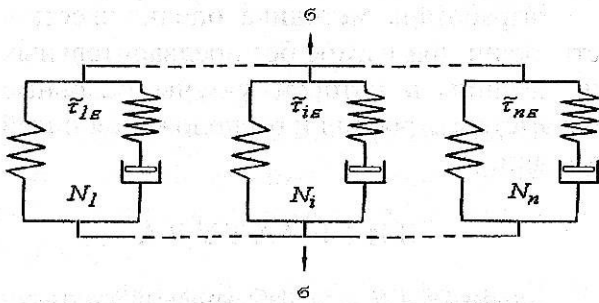


Рис. 1

Количество всех элементов модели

$$N = \sum_{i=1}^n N_i, \quad (1)$$

где  $E_0$  – модуль упругости всей модели;  $E_\infty$  – модуль вязкоупругости всей модели;  $E_0 N^{-1}$  – модуль упругости каждого элемента;  $E_\infty N^{-1}$  – модуль вязкоупругости каждого элемента, то есть модуль каждой левой пружины элемента; время релаксации каждого из  $N_i$  элементов:

$$\tilde{\tau}_{ie} = \Delta\eta_{ie} N (E_0 - E_\infty)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\Delta\eta_{ie}$  – коэффициент вязкости каждого из  $N_i$   $i$ -х элементов;  $\Delta\eta_{ie}$  зависит от деформации  $\epsilon$ , одинаковой у всех элементов.

Условие совместности деформаций всех элементов:  $\epsilon_i = \epsilon$ , а условие равновесия каждого из  $N_i$   $i$ -х элементов:

$$N(\tilde{\tau}_{ie} \Delta\dot{\sigma}_i + \Delta\sigma_i) = E_0 (\tilde{\tau}_{ie} \dot{\epsilon} + c\epsilon), \quad (3)$$

где  $\Delta\sigma_i$  – напряжение  $i$ -го элемента;  $c = E_\infty E_0^{-1}$  – коэффициент полноты упругости модели.

В режиме простой релаксации (когда  $\epsilon = \text{const}$ ) из (3) релаксирующий модуль  $i$ -го элемента равен

$$\frac{\Delta\sigma_{ie}}{\epsilon} = \Delta E_{iet} = N^{-1} E_0 \left( c + (1 - c) \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}_{ie}}\right) \right), \quad (4)$$

где  $t$  – внешнее время, отсчитываемое от момента квазимгновенного приложения деформации  $\epsilon$ .

Решение уравнения (3) с учетом (4):

$$\Delta\sigma_i = N^{-1} E_0 \epsilon_t + \int_0^t \epsilon_{t-s} \frac{\partial \Delta E_{ies}}{\partial s} ds. \quad (5)$$

Сложение только  $i$ -х элементов дает напряжение

$$N_i \Delta \sigma_i = \sigma_i = N_i N^{-1} E_0 \varepsilon_t + N_i \int_0^t \varepsilon_{t-s} \Delta E'_{ies} ds, \quad (6)$$

где

$$\Delta E'_{ies} = \frac{\partial \Delta E_{ies}}{\partial s};$$

$$N_i \Delta E_{iet} = E_{iet} \quad (7)$$

– релаксирующий модуль сложенных  $N_i$  элементов, имеющих одно и то же время релаксации  $\tilde{\tau}_{ie}$ .

$$\sum_{i=1}^n E_{iet} = E_{et} = c E_0 + E_0 (1-c) \sum_{i=1}^n N_i N^{-1} \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}_{ie}}\right) \quad (9)$$

– релаксирующий модуль всей модели.

При  $n \rightarrow \infty$  суммирование элементов дискретной модели (9) заменяется интег-

$$E_{et} = E_\infty + (E_0 - E_\infty) \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{H}_e \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}_e}\right) d \ln \tilde{\tau}_e \quad (10)$$

при соблюдении условия

$$\sum_{i=1}^n N_i N^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{H}_e d \ln \tilde{\tau}_e \quad (11)$$

где  $N_i N^{-1}$  – нормированная дискретная функция распределения количества релаксирующих частиц  $N$  по их временам релаксации  $\tilde{\tau}_{ie}$ ; спектр релаксации  $\bar{H}_e$  – функция распределения бесконечно большого числа частиц по значениям их времен релаксации  $\tilde{\tau}_e$ .

Уравнение состояния модели (8) пригоден как для своего дискретного ядра (9), так и для непрерывного ядра (10) и вследствие этого считается каноническим.

Нелинейность моделируемых вязкоупругих свойств в отличие от классической линейности накладывает определенные ограничения на производимые математи-

Сложение всех элементов модели дает полное напряжение всей модели с учетом (5):

$$\sum_{i=1}^n \sigma_i = \sigma_t = E_0 \varepsilon_t + \int_0^t \varepsilon_{t-s} E'_{es} ds, \quad (8)$$

где в соответствии с (7):

рированием некоторой непрерывной функции распределения моделируемых частиц по их временам релаксации:

ческие процедуры. Так, при переходе от уравнения (3) к (5) с помощью лапласовых преобразований операционного исчисления и свойств интегральных сверток можно дифференцировать функцию (4) и нельзя дифференцировать деформацию вследствие ее двойной роли в уравнениях (3) и (5) [1].

Для простого режима ползучести  $\varepsilon_{ot}$ , когда  $\sigma = \text{const}$ , из (8) можно получить функцию податливости  $D_{ot}$  по релаксирующему модулю (9) или (10) данной модели (рис.1) в символической записи [1]:

$$\frac{\varepsilon_{ot}}{\sigma} = D_{ot} \stackrel{\equiv}{=} p^{-2} \{E_{et}\}^{-1} = \{t\} \{E_{et}\}^{-1}, \quad (12)$$

где  $\{E_{et}\}$  – лапласово изображение оригинала  $E_{et}$ ;  $\stackrel{\equiv}{=}$  – символ преобразования Лапласа.

С учетом (12) интегральное уравнение (8) решается относительно деформации как функции времени при соблюдении указанных выше ограничений\*:

$$\varepsilon_t = E_0^{-1} \sigma_t + \int_0^t \sigma_{t-s} D'_{os} ds. \quad (13)$$

Однако воспользоваться каноническим уравнением (13), полученным для той же самой модели (рис.1), весьма трудно, из-за того, что в соответствии с (12) ядро уравнения (13) содержит время релаксации, которое в неявном виде зависит от неизвестной величины деформации  $\varepsilon_t$ , как от параметра.

Для материалов указанного типа вполне удовлетворительным является следующее решение интегрального уравнения (10) [1]:

$$\bar{H}_\varepsilon \cong (E_0 - E_\infty)^{-1} \frac{\partial E_{\varepsilon t}}{\partial \ln t} \Big|_{t=\tilde{\tau}_\varepsilon}, \quad (14)$$

показывающее, что производная релаксирующего модуля по логарифмической шкале времени по своей сути так же, как и спектр релаксации, отражает распределение частиц материала по их временам релаксации.

В связи с этим каноническое уравнение (8) рекомендуется использовать в виде:

$$\sigma_t = E_0 \varepsilon_t + \int_{-\infty}^{\ln t} \varepsilon_{t-s} \frac{\partial E_{es}}{\partial \ln s} d \ln s. \quad (15)$$

Тогда физический смысл ядра уравнения (15) становится более ясным по сравнению с ядром уравнения (8).

Рассмотренный спектральный смысл канонического уравнения нелинейно-наследственного типа (15) или (8) сохраняет свою силу при любом выборе аппроксимирующей функции для релаксирующего модуля как функции времени, завися-

щей от деформации как от параметра. Поэтому сформулированная спектральная интерпретация данного варианта ННВ может считаться универсальной.

Силовому варианту теории ННВ соответствует обобщенная модель Кельвина-Фойгта-Мейера, представленная на рис.2\*\*, где  $\tilde{\tau}_{i\sigma}$  – время запаздывания i-го элемента модели;  $N_i$  – количество таких элементов;  $n$  – количество значений времен запаздывания  $\tilde{\tau}_{i\sigma}$ ;  $\sigma$  – напряжение.

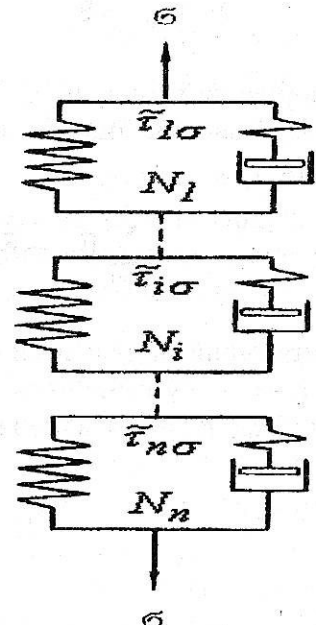


Рис. 2

По аналогии с предыдущей моделью (рис.1) формула (1), а также характеристики  $c$ ,  $E_0$  и  $E_\infty$  сохраняются. Модулем упругости каждого элемента модели (рис.2) становится  $NE_0$ , а модулем вязкоупругости каждого элемента, то есть его левой пружины, становится  $NE_\infty$ .

Тогда время запаздывания каждого из  $N_i$  i-х элементов:

$$\tilde{\tau}_{i\sigma} = c^{-1} \Delta \eta_{i\sigma} N^{-1} (E_0 - E_\infty)^{-1}, \quad (16)$$

\* На этот раз дифференцировать функцию  $\sigma_t$ , находящуюся под интегралом, не следует.

\*\* От классических вариантов обобщенных моделей рассматриваемые рис.1 и 2 отличаются тем, что в качестве элемента в обоих случаях используется "стандартная" [2] простейшая модель.

где  $\Delta\eta_{i\sigma}$  – коэффициент вязкости в каждом из  $N_i$   $i$ -х элементов.  $\Delta\eta_{i\sigma}$  зависит от напряжения и одинаков у всех элементов.

Условие совместности деформации всех элементов

$$\sum_{i=1}^n N_i \Delta\varepsilon_i = \varepsilon_t, \quad (17)$$

где  $\varepsilon_t$  – полная деформация всей модели.

По аналогии с (3) уравнение равновесия для каждого из  $N_i$   $i$ -х элементов модели при условии  $c \neq 0$ :

$$\frac{\Delta\varepsilon_{i\sigma}}{\sigma} = \Delta D_{i\sigma} = N^{-1} E_0^{-1} c^{-1} \left( 1 - (1-c) \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}_{i\sigma}}\right) \right), \quad (20)$$

где  $N^{-1} E_0^{-1} = \Delta D_0$  – упругая податливость одного элемента модели;  $N^{-1} E_\infty^{-1} = \Delta D_\infty$  – вязкоупругая податливость одного элемента.

По аналогии с (5) получаем решение уравнения (18) с учетом (20), то есть уравнение состояния одного из  $N_i$   $i$ -х элементов:

$$\frac{\varepsilon_{i\sigma}}{\sigma} = D_{\sigma t} = E_\infty^{-1} - E_\infty^{-1} (1-c) \sum_{i=1}^n N_i N^{-1} \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}_{i\sigma}}\right) \quad (23)$$

– податливость всей модели. Причем  $\Delta D_{i\sigma} N_i = D_{i\sigma}$  – податливость суммы  $i$ -х

элементов, а  $\sum_{i=1}^n D_{i\sigma} = D_{\sigma t}$ .

Как видно из (23), сложностей расчета

$$D_{\sigma t} = E_\infty^{-1} - E_\infty^{-1} (1-c) \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{Q}_\sigma \exp\left(-\frac{t}{\tilde{\tau}_\sigma}\right) d \ln \tilde{\tau}_\sigma \quad (24)$$

при условии

$$\sum_{i=1}^n N_i N^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{Q}_\sigma d \ln \tilde{\tau}_\sigma = 1, \quad (25)$$

$$N E_0 (\tilde{\tau}_{i\sigma} \Delta \dot{\varepsilon}_i + \Delta \varepsilon_i) = \tilde{\tau}_{i\sigma} \dot{\sigma} + c^{-1} \sigma, \quad (18)$$

причем

$$\Delta \varepsilon_i N_i = \varepsilon_i \quad (19)$$

– деформация элементов с одинаковым временем запаздывания  $\tilde{\tau}_{i\sigma}$ .

В режиме простой ползучести, когда  $\sigma = \text{const}$ , из (18) податливость элемента по аналогии с (4):

$$\Delta \varepsilon_i = N^{-1} E_0^{-1} \sigma_t + \int_0^t \sigma_{t-s} \Delta D'_{i\sigma s} ds, \quad (21)$$

а сложение всех элементов модели

$$\sum_{i=1}^n N_i \Delta \varepsilon_i = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i = \varepsilon_t \quad (22)$$

приводит к уравнению состояния всей модели (13), где

по (13) теперь не будет.

По аналогии с (10) при  $n \rightarrow \infty$  вместо (23) получим

где по аналогии с (11) слева – дискретное распределение  $N$  частиц по их временам запаздывания, а справа интегрируется спектр запаздывания, то есть распределение бесконечно большого числа частиц по логарифмической шкале времени запазды-

вания  $\tilde{\tau}_\sigma$ , зависящего от напряжения как от параметра, так же, как зависит от напряжения их среднестатистическое значение  $\tau_\sigma$ .

Именно в связи с такой зависимостью вариант моделирования (рис.2) назван силовым. По аналогии с (8) уравнение состояния (22) пригодно как для дискретного ядра (23), так и для непрерывного ядра (24) и поэтому называется каноническим. Специфика нелинейности моделируемых вязкоупругих свойств материала накладывает определенные ограничения на математические процедуры при переходе от (18) к (21) аналогично переходу от (3) к (5). Здесь следует дифференцировать по податливости и не следует – по напряжению, поскольку последнее, как в (18), так и в (21), играет двойную роль.

Для простого режима релаксации  $\sigma_{et}$ , когда  $\varepsilon = \text{const}$ , из (13) получается формула для определения релаксирующего модуля модели (рис.2) по податливости (23) или (24) в символическом виде:

$$E_{et} \stackrel{\text{def}}{=} p^{-2} \{D_{ot}\}^{-1} = \{t\} \{D_{ot}\}^{-1}. \quad (26)$$

С учетом (26), соблюдая указанные выше ограничения<sup>\*\*\*</sup>, из уравнения (13) снова получаем интегральное уравнение (8).

Поскольку в соответствии с (26) в полученном каноническом уравнении (8) напряжение содержится также и под знаком интеграла в неявном виде, использование уравнения (8) оказывается затруднительным – по аналогии с возможностью расчетов по формуле (13), которая была получена для первой модели (рис.1).

Таким образом, для деформационного варианта (рис.1) оказывается действенным уравнение (8), а для силового варианта (рис.2) – уравнение (13). Совпадение этих уравнений с полученными на основе принципа суперпозиции Больцмана в нелинейном варианте произошло потому, что этот

принцип является свойством использования обобщенных механических моделей (рис.1 и 2).

По аналогии с (14) удовлетворительным решением уравнения (24) является:

$$\bar{Q}_\sigma \equiv (D_\infty - D_0)^{-1} \left. \frac{\partial D_{ot}}{\partial \ln t} \right|_{t=\tilde{\tau}_\sigma}, \quad (27)$$

откуда видна простая взаимосвязь спектра запаздывания с логарифмическим ядром податливости, входящим в уравнение (13).

Из (27) отчетливо видно, что производную податливости по логарифмической шкале времени следует интерпретировать так же, как и спектр запаздывания, то есть как распределение частиц по временам запаздывания.

В связи с этим уравнение (13) используется в виде

$$\varepsilon_t = E_0^{-1} \sigma_t + \int_{-\infty}^{\ln t} \sigma_{t-s} \frac{\partial D_{ot}}{\partial \ln s} d \ln s, \quad (28)$$

где ядро становится более ясным, чем в уравнении (13).

Данная спектральная интерпретация уравнений (28) и (13) сохраняется при любом выборе аппроксимирующей функции для податливости как функции времени, зависящей от напряжения так же, как от параметра, то есть указанная интерпретация силового варианта ННВ может считаться универсальной.

Обоснованность использования логарифмических шкал в уравнениях ННВ (15) и (28) следует и из наблюдаемой пропорциональности между логарифмической шкалой среднестатистических времен релаксации или запаздывания и потенциальным барьером:

$$kT \ln \frac{\tau_\varepsilon}{\tau_0} \equiv U_\varepsilon \quad \text{или} \quad kT \ln \frac{\tau_\sigma}{\tau_0} \equiv U_\sigma, \quad (29)$$

<sup>\*\*\*</sup> При переходе от (22) к (27) дифференцировать функцию  $\varepsilon_t$ , попадающую под интеграл [1], не следует.



где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура по Кельвину;  $\tau_0 \cong 10^{-13}$  с;  $U_\varepsilon = U_{\varepsilon 0} - \gamma_\varepsilon E_\tau \varepsilon$  и  $U_\sigma = U_{\sigma 0} - \gamma_\sigma \sigma$  – убывающие энергии активации с начальными значениями  $U_{\varepsilon 0} \cong U_{\sigma 0} \cong 100$  кДж/моль и объемными коэффициентами  $\gamma \cong 4 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>.

Близость этих зависимостей, полученных по измерениям релаксации и ползучести, не позволяет отдать предпочтение временам релаксации или временам запаздывания, то есть какому-либо из рассмотренных – деформационному (15) или силовому (28) – вариантам теории ННВ, предназначенным для анализа и расчетного прогнозирования сложных режимов воздействия, когда  $\varepsilon \neq \text{const}$  и  $\sigma \neq \text{const}$ .

Уравнение (15) нагляднее всего применяется к аналитическому описанию и физической интерпретации диаграммы растяжения. Уравнение (28) полезно использовать, например, при анализе или прогнозировании восстановительных деформационных процессов. При этом, в частности, полезно убедиться, что больцмановский принцип суперпозиции, на котором построена теория линейной вязкоупругости, является также свойством и обеих рассмотренных обобщенных моделей (рис.1 и 2). Существенно и то, что в логарифмическом ядре уравнения (15) в нормированном виде содержится деформационно-временная аналогия, а в логарифмическом ядре уравнения (28), также в нормированном виде, содержится силовременная аналогия.

Наиболее наглядно эти аналогии проявляются при построении указанных ядер в преобразованных логарифмических шкалах:

$$\ln s - \ln \tau_\varepsilon = \ln \frac{s}{\tau_\varepsilon} \text{ или } \ln s - \ln \tau_\sigma = \ln \frac{s}{\tau_\sigma}, \quad (30)$$

где  $\tau_\varepsilon$  и  $\tau_\sigma$  – среднестатистические времена релаксации и запаздывания, зависящие от деформации и напряжения соответственно.

В первом (деформационном) варианте ядра, полученные на различных уровнях

деформации, совпадут. Во втором (силовом) варианте ядра, полученные на различных уровнях напряжения, также совпадут. Таким образом, названия двух рассмотренных вариантов теории ННВ согласуются с названиями заложенных в них аналогий: деформационно-временной и силовременной соответственно.

Подчеркнем, что наличие указанных аналогий следует считать признаком проявления ННВ. В то же время отсутствие таких аналогий еще не означает, что имеет место ЛНВ. Если при работе с реальным материалом появляются признаки ЛНВ, то есть, когда среднестатистические значения времен релаксации и запаздывания становятся постоянными, то все формулы упрощаются.

В этом случае уравнения (12) и (26) полностью совпадут, а (8) и (13) или (15) и (28) станут идентичными при соблюдении любого из следующих условий, получаемых из (15) и (28) соответственно [2]:

при  $\sigma = \text{const}$

$$E_0 D_{\sigma t} + \int_{-\infty}^{\ln t} D_{\sigma; t-s} \frac{\partial E_{\varepsilon s}}{\partial \ln s} d \ln s = 1, \quad (31)$$

при  $\varepsilon = \text{const}$

$$D_0 E_{\varepsilon t} + \int_{-\infty}^{\ln t} E_{\varepsilon; t-s} \frac{\partial D_{\sigma s}}{\partial \ln s} d \ln s = 1. \quad (32)$$

Опыт работы с синтетическими нитями из ПКА, ПЭТ, ПАН и др., у которых ярко выражена ННВ, показывает, что воспользоваться формулами (12) и (26) или (31) и (32) значительно сложнее, чем в случае ЛНВ. Стремление к минимуму характеристик моделей обоих вариантов (рис.1 и 2) облегчает расчеты по (31) и (32) или по (12) и (26), но затрудняет соблюдение этих условий.

Как в случае ЛНВ, так и в случае ННВ оказывается продуктивным принцип согласованного определения релаксирующего модуля и податливости из экспериментов с одновременным контролем за удовлетворительным соблюдением условий эквивалентности (31) и (32) обоих исполь-

зуемых вариантов моделирования – деформационного (15) и силового (28) [2].

В соответствии с приведенными моделями (рис.1 и 2), как в случае ЛНВ, так и в случае ННВ, спектры следует интерпретировать не как распределение модуля релаксации или податливости, а как распределение частиц по логарифмическим временам релаксации или запаздывания соответственно, причем в случае ННВ указанные времена становятся зависимыми от деформации или напряжения. Данные зависимости в ядрах релаксации и запаздывания (14) и (27) уравнений состояния (15) и (28) функционируют через среднестатистические времена релаксации и запаздывания, отражая свой активационный характер.

Таким образом, выбираемая нормированная функция релаксации  $\varphi_{\text{ет}}$  или запаздывания  $\varphi_{\text{от}}$  в удовлетворительном приближении может быть интерпретирована как проинтегрированное распределение частиц по логарифмической шкале времен релаксации (14) или запаздывания (27). Такая физическая интерпретация этих функций представляется полезной при сравнительном анализе физико-механических свойств синтетических нитей.

При решении задач по расчетному прогнозированию сложных режимов, когда  $\sigma \neq \text{const}$  и  $\varepsilon \neq \text{const}$ , решающей стано-

вится степень достоверности наследственного принципа уравнений (15) и (28) по отношению к реальным материалам.

## ВЫВОДЫ

Дана физическая интерпретация развиваемых методов анализа и прогнозирования нелинейно-наследственной вязкоупругости нитей аморфно-кристаллического строения в зоне неразрушающих механических воздействий с позиций релаксационной спектроскопии. В качестве элемента классических обобщенных моделей Максвелла и Кельвина-Фойгта предлагается использовать простейшую "структурную модель" с изменяющимся лишь временем релаксации или запаздывания. Среднестатистические значения этих величин уменьшаются по мере увеличения механического воздействия вследствие снижения соответствующего энергетического барьера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сталевич А.М., Макаров А.Г. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2000, № 3. С.8...13.
2. Макаров А.Г. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2000, № 2. С.12...16.

Рекомендована кафедрой сопротивления материалов СПГУТД. Поступила 10.01.02.