

УДК 678.01:53

**ОПИСАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ
С УЧЕТОМ КООПЕРАТИВНОГО ХАРАКТЕРА
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ**

И. П. Бородин, Ю. В. Зеленев

Всякое твердое тело, и в том числе полимерное, обладает набором соответствующих механизмов, обусловливающих релаксационные явления, которые в зависимости от скорости внешнего воздействия проявляются при заданной температуре в определенной области временной или частотной шкал. Рассмотрим релаксационный механизм, связанный с движением определенных кинетических единиц деформированного тела. Для изотермической деформации при не слишком больших внешних возмущениях можно написать (для простоты рассматриваем линейное напряженное состояние):

$$\varepsilon = I_0\sigma(t) + \lambda R(t), \quad (1)$$

где R — реакция кинетических единиц на внешнее возмущение; λ — коэффициент пропорциональности. Система не успевает отреагировать на действие внешней силы, если оно будет протекать бесконечно быстро. Тогда $R = 0$ и I_0 — нерелаксированная податливость. При бесконечно медленном внешнем воздействии процесс «отклика» системы будет термодинамически обратимым и для равновесной реакции \bar{R} получим в линейном приближении:

$$\bar{R} = \kappa(0)\sigma, \quad (2)$$

где $\kappa(0)$ — статическая механическая восприимчивость. Тогда вместо (1). запишем $\varepsilon = I_\infty\sigma$, $I_\infty = (I_0 + \lambda\kappa)$ — релаксированная податливость.

Релаксационное уравнение для $R(t)$ в случае не слишком больших отклонений от состояния термодинамического равновесия может быть получено методом неравновесной термодинамики [1, 2]. Если процесс отклика на внешнее воздействие не является термодинамически обратимым, то параметр R становится независимой переменной, характеризующей состояние системы помимо внешних параметров и температуры, поэтому для термодинамического потенциала получим $\Phi = \Phi(\sigma, R, T)$. Разлагая Φ в ряд по степеням R с точностью до членов второго порядка, будем иметь

$$\Phi = A(T) + B(\sigma, T)R + C(\sigma, T)R^2 \quad (3)$$

Из условия минимума термодинамического потенциала в состоянии термодинамического равновесия и соотношения (2) находим

$$-\frac{B}{2C} = \kappa\sigma \quad (4)$$

Для Φ рассматриваемой системы кинетических единиц в случае равновесного процесса «отклика» можно написать

$$\Phi = \Phi_0 - \kappa\sigma^2/2,$$

откуда с учетом (2) и (3) имеем

$$A + \kappa B\sigma + C\kappa^2\sigma^2 = \Phi_0 - \kappa\sigma^2/2 \quad (5)$$

Из (4) и (5) находим $B = -\sigma$, $C = 1/2\kappa$. Тогда вместо (3) получаем

$$\Phi = \Phi_0 - \sigma R + R^2/2\kappa \quad (6)$$

Используя линейное феноменологическое соотношение неравновесной термодинамики между «потоком» \dot{R} и «обобщенной силой» $\dot{X} = -(\partial\Phi)/(\partial R)_{\sigma, T}$

$$\dot{R} = LX \quad (7)$$

с учетом (6) находим

$$\dot{R} = -1/\tau(R - \kappa\sigma)_2, \quad (8)$$

где $\tau = \frac{\kappa}{L}$, L — кинетический коэффициент. Вместо (8) можно написать

$$\dot{\zeta} + \frac{1}{\tau}\zeta = -\kappa\sigma, \quad (9)$$

где $\zeta = R - \bar{R}$.

Интегрируя (9), находим для ε с учетом (1)

$$\varepsilon = I_\infty\sigma - \int_{-\infty}^t \lambda\kappa e^{-(t-t')/\tau} \dot{\sigma}(t') dt' \quad (10)$$

или, исключая ζ и $\dot{\zeta}$ из (9) с помощью (1) будем иметь:

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon} + \frac{1}{\tau}\varepsilon &= I_0\sigma + \frac{I_\infty}{\tau}\sigma, \\ \dot{\sigma} + \frac{1}{\tau'}\sigma &= E_0\varepsilon + \frac{E_\infty}{\tau'}\varepsilon, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\tau' = \frac{E_\infty}{E_0}\tau$. Таким образом, метод неравновесной термодинамики приводит к соотношениям типа (10) или (11), которые в большинстве случаев при описании конкретных релаксационных явлений дают зависимости, согласующиеся с экспериментом только качественно.

С целью устранения этого количественного несоответствия вводят спектры времен релаксации (запаздывания). Наличие спектров обусловлено существованием в теле набора релаксационных механизмов. Кроме того, конкретный релаксационный механизм, ответственный за соответствующее релаксационное явление, может характеризоваться набором времен релаксации. Термодинамически наличие невзаимосвязанных релаксационных механизмов, каждый из которых характеризуется одним временем релаксации, может быть учтено введением набора внутренних параметров R_i . Вместо (10) тогда будем иметь

$$\varepsilon = I_\infty\sigma - \sum_i \int_{-\infty}^t \lambda_i \kappa_i e^{-(t-t')/\tau_i} \dot{\sigma}(t') dt'. \quad (12)$$

В данном случае будем рассматривать один релаксационный механизм, связанный с движением определенных кинетических единиц и проявляющийся при заданных внешних условиях, как было указано, в соответствующей области временной (частотной) шкалы. При этом будем полагать, что имеем систему взаимодействующих кинетических единиц. Движение частиц в такой системе, обусловленное внешним возмущением, будет, очевидно, носить кооперативный характер.

Положим далее, что τ в соотношении (8), которая считается константой согласно (7), зависит от температуры и энергии активации обычным образом:

$$\tau = A e^{U/kT}, \quad (13)$$

где $A = \text{const}$. Величины потенциальных барьеров обусловлены энергией взаимодействия кинетических единиц друг с другом, а также с другими кинетическими субъединицами, образующими другую подсистему в данном теле и потому не реагирующими на заданное воздействие. Следовательно, вклад в величину потенциального барьера, обусловленный взаимодействием с кинетическими субъединицами, составляющими иную подсистему в теле, будет оставаться неизменным в течение всего процесса «отклика». В самой же системе, ответственной за протекание данного релаксационного процесса, будет происходить некоторая внутренняя перестройка, степень которой можно характеризовать величиной R (или ΔR , если в начальный момент времени $R \neq 0$). Естественно, что при наличии взаимодействия в рассматриваемой системе перестройка отразится и на рельфе потенциальной поверхности, т. е. часть величины потенциального барьера, обусловленная взаимодействием друг с другом, реагирующих на внешнее возмущение частиц, будет меняться в процессе «отклика». В первом приближении можно положить, что величина этого изменения пропорциональна величине R (или ΔR), т. е. $\Delta U = \gamma R$. Будем считать, что τ — время перескока частицы через потенциальный барьер из одного положения равновесия в другое (или величина, пропорциональная ему).

Положим, что рассматриваемый релаксационный механизм связан с движением сегментов макромолекул полимера. Пусть полимер в высокозластическом состоянии помещен в поле действия постоянной механической силы и деформируется в изотермических условиях на величину ε (например, растянут) с установлением равновесного состояния. Материал, подвергающийся воздействию этой силы, будет обладать большей эффективной жесткостью, чем в ее отсутствие, что можно связать с уменьшением подвижности кинетических единиц. Поскольку температура одинакова как при наличии поля, так и при его отсутствии, можно считать, что данное уменьшение подвижности произошло не в связи с изменением тепловой энергии кинетических единиц, а связано с увеличением потенциального барьера в результате процесса внутренней перестройки в «откликнувшейся» на внешнее воздействие системе.

Таким образом, при рассмотрении реакции системы взаимодействующих частиц на действие внешней силы, которая и является кооперативным релаксационным процессом, ибо движение частиц здесь взаимосвязано, будем полагать для τ , вместо соотношения (13), что

$$\tau = A e^{(U+\gamma R)/kT}, \quad \tau = \tau_0 e^{\alpha R}, \quad (14)$$

где $\alpha = \gamma/kT$ характеризует степень кооперативности релаксационного процесса. Поскольку $\tau = \tau(0)/L$, то, полагая наличие зависимости τ от R , тем самым предполагаем нелинейность феноменологического соотношения неравновесной термодинамики между «потоком» и «обобщенной» силой в случае кооперативного релаксационного процесса:

$$\dot{R} = L(R)X. \quad (15)$$

где $L = L_0 e^{-\alpha R}$. При $\alpha \ll 1$, когда взаимодействие в рассматриваемой системе кинетических единиц пренебрежимо мало, вместо (15) снова имеем (7). Заметим, что к нелинейности мы приходим в данном случае не в результате рассмотрения больших отклонений от равновесного состояния, а в результате учета взаимодействия в «откликнувшейся» системе кинетических единиц данного сорта.

Применяя последовательно метод неравновесной термодинамики, как было изложено выше, и используя вместо соотношения (7) соотношение (15), получим уравнения, аналогичные (11), но с коэффициентами, зависящими от R .

Рассмотрим далее конкретные релаксационные явления. Для крипа из (11) имеем

$$\dot{\varepsilon} + \frac{1}{\tau} \varepsilon = \frac{I_\infty}{\tau} \sigma \quad (\tau = \tau(R)). \quad (16)$$

Можно решить это уравнение относительно времени

$$t = - \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \frac{\tau d\varepsilon'}{\varepsilon' - I_\infty \sigma} -$$

где ε_0 — значение деформации в момент $t = 0$. Или, учитывая соотношения (14) и (1), приходим к соотношению, аналогичному полученному из так называемого обобщенного уравнения Максвелла [3]

$$t = -\tau_0 e^{\alpha' \varepsilon'} \{ [-Ei(-a' \varepsilon')] - [-Ei(-a'(I_\infty \sigma - \varepsilon))] \}, \quad (17)$$

где $a' = a/\lambda$, $\varepsilon' = \lambda x = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)$; $-Ei(-X)$ интегральная показательная функция, которая табулирована [4]. Очевидно, что при $\varepsilon = \varepsilon_0$, $t = 0$, при $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_\infty$, $t \rightarrow \infty$. В случае, когда $a \ll 1$, соотношение (17) принимает обычный вид, следующий из (16) при $\tau = \text{const}$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \varepsilon' e^{-t/\tau}$$

Для релаксации напряжения из (11) имеем

$$\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau'} \sigma = \frac{E_\infty}{\tau'} \varepsilon, \quad (\tau' = \tau'(R)) \quad (18)$$

или, решая относительно времени

$$t = \int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{\tau' d\sigma'}{\sigma' - E_\infty \varepsilon}$$

где σ_0 — значение напряжения в момент $t = 0$. Учитывая соотношения (1) и (14), а также, что $\tau' = \frac{E_\infty}{E_0} \tau$, получим

$$t = -\tau_0' e^{\alpha'' \sigma'} \{ [-Ei(-a'' \sigma')] - [-Ei(-a''(\sigma - E_\infty \varepsilon))] \}, \quad (19)$$

$$\text{где } a'' = \frac{a'}{E_0}, \quad \sigma' = \sigma_0 - \sigma_\infty = (E_0 - E_\infty) \varepsilon = E' \varepsilon.$$

При $\sigma = \sigma_0$, $t = 0$, при $\sigma \rightarrow \sigma_\infty$, $t \rightarrow \infty$. В случае, когда $a'' \rightarrow 0$, уравнение (19) принимает обычный вид, следующий из (18) при $\tau' = \text{const}$: $\sigma = \sigma_\infty + \sigma' e^{-t/\tau_0'}$. Таким образом, видно, что $\tau_0(\tau_0')$ — характеризуют подвижность кинетических единиц в отсутствие внешнего поля, $\tau_p = \tau_0 e^{\alpha' \varepsilon'}$ или $\tau_p' = \tau_0' e^{\alpha'' \sigma'}$ характеризуют подвижность кинетических единиц при наличии внешнего поля, когда система уже находится в состоянии термодинамического равновесия.

Отметим, что $a = \gamma/kT$ имеет размерность, обратную размерности R , a' — величина безразмерная, а a'' имеет размерность $\text{см}^2/\text{кГ}$.

В качестве примера на рис. 1 приведены экспериментальные данные, полученные при изучении ползучести полиметилметакрилата при 20° и

зависимость, рассчитанная по формуле (17) при $\alpha' = 20$, $\varepsilon_0 = 0,127$, $\varepsilon_\infty = 0,437\%$, $\tau_p = 85,64$ час.

При описании ползучести нужно иметь в виду, что на релаксационный процесс могут накладываться побочные явления. Так, при длитель-

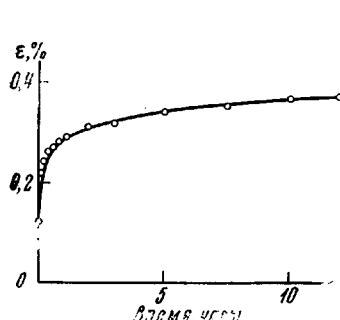


Рис. 1. Сравнение экспериментальной и рассчитанной кривой ползучести для полиметилметакрилата при 20° (начальное напряжение $\sigma = 60$ кГ/см²)

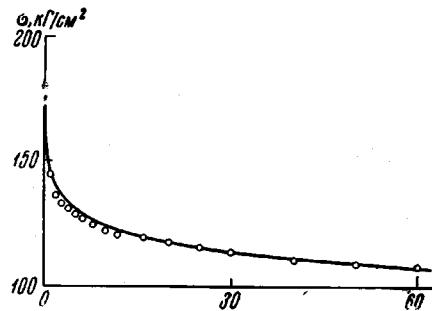


Рис. 2. Сравнение экспериментальной и рассчитанной кривой релаксации напряжения для полиэтилена высокой плотности при 20° (деформация растяжения равна 2,5%)

ном растяжении малыми значениями σ происходит ориентация пленок и их упрочнение в процессе растяжения [3], что искажает зависимость $\varepsilon = \varepsilon(t)$, обусловленную релаксацией. Кроме того, следует учитывать возможность вязкого течения (пластические деформации).

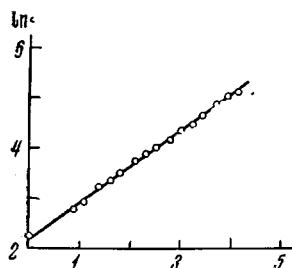


Рис. 3. Зависимость τ' от времени для полиэтилена высокой плотности при 20° (деформация растяжения равна 2,5%)

На рис. 2 приведена зависимость, рассчитанная по формуле (19) при $\alpha'' = 0,083$ см²/кГ, $t_0' = 0,45$ мин., $\sigma_\infty = 80$ кГ/см², $\tau_p' = 1810,76$ мин., $\sigma_0 = 180$ кГ/см² и экспериментальные данные, взятые из [5] для полиэтилена высокой плотности при 20°. Как известно [5–7], экспериментальные данные о релаксации напряжения хорошо аппроксимируются соотношением Кольрауша $\sigma = \sigma_\infty + \sigma' e^{-at^k}$, где a и k — константы.

Решая уравнение (18) относительно σ , получим:

$$\sigma = \sigma_\infty + \sigma' e^{-f(t)}, \quad (20)$$

где $f(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau_0' e^{\alpha''(\sigma_0 - \sigma(t'))}}$; естественно предположить, что $f(t) = at^k$.

Из этого предположения вытекает $\tau' = \tau_0' e^{\alpha''(\sigma_0 - \sigma)} = \frac{1}{ka} t^{(1-k)}$. Однако при $t = 0$ $\sigma = \sigma_0$ и $\tau' = \tau_0'$. Поэтому следует записать, что

$$\tau' = \frac{1}{ka} (t + t_0)^{(1-k)}. \quad (21)$$

В этом случае для $f(t)$ получим $f(t) = a(t + t_0)^k - at_0^k$ и вместо соотношения (20) будем иметь

$$\sigma = \sigma_\infty + \sigma' e^{-a(t+t_0)^k + at_0^k} \quad (22)$$

В момент $t = 0$, как и должно быть, $\sigma = \sigma_0$, при $t \rightarrow \infty$ * $\sigma \rightarrow \sigma_\infty$.

* При $t \rightarrow \infty$ из (21) следует, что $\tau' \rightarrow \infty$, в то время как согласно соотношению $\tau' = \tau_0' e^{\alpha''(\sigma_0 - \sigma)} t' \rightarrow \tau_p'$. В [7] отмечается, что при проверке применимости соотноше-

На рис. 3 представлена в двойных логарифмических координатах зависимость τ' от времени, рассчитанная по формуле $\tau' = \tau_0' e^{\alpha'(\sigma - \sigma')}$ из экспериментальных данных для полиэтилена высокой плотности, приведенных на рис. 2 при тех же значениях констант α'' и τ_0' , при которых рассчитана зависимость по формуле (19). Из рис. 3 видно, что зависимость τ' от времени действительно может быть аппроксимирована соотношением (21). Тангенс угла наклона прямой равен 0,75, что соответствует значениям констант k и a , при которых аппроксимируются экспериментальные данные рис. 1 соотношением Кольрауша. Постоянная t_0 оказывается при этом равной 0,0196 мин. Таким образом, наличие t_0 может как-то сказаться при расчете в небольшом интервале, соответствующем достаточно малым временам, а в остальном ею практически можно пренебречь. Отметим, что зависимости, рассчитанные по соотношению Кольрауша

$$t = \left[\frac{1}{a} \cdot \ln \frac{\sigma'}{\sigma - \sigma_\infty} \right]^{1/k} \quad (23)$$

и по формуле (19), наиболее сильно отличаются при малых временах и менее — при больших. Эти различия можно связать с приближенным характером зависимости $\tau' = \frac{1}{k\alpha} \cdot t^{1-k}$.

Аналогично, решая уравнение (16), получим

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \varepsilon' e^{-\alpha(t)}, \quad (24)$$

где

$$\Phi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{\tau_0 e^{\alpha'(\varepsilon(t') - \varepsilon_0)}}$$

Времена τ и τ' пропорциональны друг другу, поэтому зависимость их от времени должна быть идентичной. В соответствии с этим для (24) будем иметь

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \varepsilon' e^{-b(t+t_0)} + b t_0^\beta \quad (25)$$

или в виду малого значения t_0 .

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \varepsilon' e^{-bt}.$$

Если рассматривать интервалы времени, в которых можно ограничиться двумя членами разложения (25), то для ε будем иметь известное соотношение $\varepsilon = \varepsilon_0 + b\varepsilon' t^\beta$.

При рассмотрении процесса диэлектрической релаксации поступим аналогичным образом. Вместо соотношения (1) записываем

$$\dot{D} = \varepsilon_\infty \dot{E} + p, \quad (26)$$

где D — электрическое смещение, p — дипольный момент единицы объема вещества, E — напряженность электрического поля, ε_∞ — нерелаксированная диэлектрическая проницаемость. Заметим, что обозначения релаксированных и нерелаксированных констант при рассмотрении механических и диэлектрических свойств полимеров противоположны друг другу. В первом случае равновесная величина обозначается индексом « ∞ », во втором — « 0 ». Для устранения этого несоответствия целесообразно упорядочить обозначения, чтобы устраниТЬ возможную путаницу при описании релаксационных явлений с единых позиций. С точки зрения термодинамики более подходящими являются обозначения, принятые в теории диэлектриков.

ния Кольрауша в достаточно большом интервале времени отклонения расчетной зависимости от эксперимента наблюдаются не только при малых временах (что объясняется невозможностью осуществления мгновенной деформации в реальных условиях), но и при больших временах, что, очевидно, связано с отклонением зависимости $\tau' = \tau'(t)$ от (21). С физической точки зрения стремление τ' к τ_p' при переходе системы из одного равновесного состояния в другое является вполне разумным.

Записав, что термодинамический потенциал системы электрических диполей есть $\Phi = \Phi(E, p, T)$ и поступая далее таким же образом, как и выше, т. е. учитывая соотношение (15), получим

$$\dot{D} + \frac{1}{\tau} D = \varepsilon_0 \dot{E} + \frac{\varepsilon_0}{\tau} E, \quad (27)$$

где $\tau = \frac{\kappa}{L}$, κ — электрическая восприимчивость, ε_0 — релаксированная диэлектрическая проницаемость, $\kappa = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$, $L = L_0 e^{-\alpha p}$.

Рассмотрим случай $E = \text{const}$. Из (27) получим

$$D = \varepsilon_0 E - \kappa E e^{-\varphi(t)}, \quad (28)$$

где $\varphi(t)$, как и выше, есть $\varphi(t) = b(t + t_0)^n - bt_0^n$. Ограничиваюсь двумя членами разложения (28), найдем

$$D = \varepsilon_0 E + \kappa b E (t + t_0)^n - \kappa E b t_0^n,$$

откуда для спада поляризационного тока со временем получаем эмпирическое соотношение

$$j = n \kappa E b (t + t_0)^{-(1-n)}, \quad (29)$$

которое представляет собой модернизированное соотношение Кюри и переходящее в него в случае малого значения t_0 в сравнении с t [8].

В общем же случае из (28) находим

$$j = \kappa E b n (t + t_0)^{-(1-n)} e^{-b(t+t_0)^n + bt_0^n}$$

или с учетом малости величины t_0

$$j = \kappa E b n t^{-(1-n)} e^{-bt^n}. \quad (30)$$

В тех же интервалах временной шкалы, где $t^{-(1-n)}$ изменяется гораздо медленнее экспоненты, приближенно можно записать, что $j \approx ce^{-bt^n}$ — соотношение, которым Кюри [9] помимо (29) аппроксимировал экспериментальные зависимости $j = j(t)$ в определенных интервалах времени.

Записав, что $b = \mu_0 H + I$ и учитывая (15), найдем соотношение, аналогичное (27) для случая магнитного воздействия

$$\dot{B} + \frac{1}{\tau} B = \mu_\infty \dot{H} + \frac{\mu_0}{\tau} H, \quad (31)$$

где B — магнитная индукция, H — напряженность магнитного поля, μ_∞ и μ_0 — нерелаксированная и релаксированная магнитные проницаемости. τ может быть константой или зависеть от магнитного момента единицы объема, играющего роль внутреннего параметра, в зависимости от степени кооперативности релаксационного процесса. Уравнение (31) не учитывает неравновесного процесса теплообмена между подсистемой спинов и термостатом (решеткой), т. е. имеет отношение только к спин-спиновой релаксации. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксации совместно рассматриваются методом неравновесной термодинамики в работе [2].

Таким образом, из изложенного видно, что во временном интервале проявления релаксационного процесса τ изменяется от t_0 до t_p . Например, в случае крипа $t_0 \leq \tau \leq t_p e^{\alpha/\varepsilon'}$. Формально можно взять набор времен t_i , каждое из которых соответствует величине $\tau = \tau(R)$ в определенный момент времени. Ставя в этом случае формально в соответствие каждому t_i внутренний параметр, придем к соотношению типа (12), где, переходя к непрерывному набору τ , получим обычное соотношение спектральной теории

$$\epsilon = I_\infty \sigma - \int_{-\infty}^t dt' \sigma(t') \int_{t_0}^{t_p} d\tau I(\tau) e^{-\frac{t-t'}{\tau}}. \quad (32)$$

Естественно при этом, что описание релаксационных явлений с помощью распределения времен τ также приводит к нелинейности термодинамического соотношения между «потоком» и «обобщенной силой». Действительно, полагая, что $\sigma = \sigma_0 \delta(t)$, где $I(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt'$ — единичная функция Хевисайда, получим для R из соотношения (32)

$$R - \bar{R} = -\bar{R} \int_{\tau_0}^{\tau_p} I(\tau) e^{-t/\tau} d\tau. \quad (33)$$

Дифференцируя (33) по времени и деля полученное выражение на (33), найдем

$$\dot{R} = -\psi(t)(R - \bar{R}), \quad (34)$$

где

$$\psi(t) = \frac{\int_{\tau_0}^{\tau_p} \frac{I(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau}{\int_{\tau_0}^{\tau_p} I(\tau) e^{-t/\tau} d\tau}.$$

Рассматривая схему получения соотношения (8), видим, что к (34) можно прийти, если соотношение (7) является нелинейным. Естественно, что решение уравнения (34) будет иметь вид соотношения (24).

В случае, когда $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$, поступая аналогичным образом, как было сделано выше, получим $\dot{R} = -i\omega \varphi(i\omega)(R - \bar{R})$, где

$$\varphi(i\omega) = \frac{1 - \int_{\tau_0}^{\tau_p} I(\tau) \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} d\tau}{\int_{\tau_0}^{\tau_p} I(\tau) \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} d\tau},$$

откуда с учетом соотношения (1) найдем для комплексной податливости

$$I^*(\omega) = I_0 + (I_\infty - I_0) \frac{\varphi(i\omega)}{1 + \varphi(i\omega)},$$

где естественно положить, учитывая соотношения, следующие из фазовых диаграмм Коля и Коля, что $\varphi(i\omega) = (i\omega\tau_0)^{-(1-\alpha)}$. Таким образом, ширина функции распределения $I(\tau)$, характеризуемая в соотношении Коля и Коля параметром α , что относится и к константам k , β , n в выше приведенных соотношениях, определяется при заданных внешних условиях степенью кооперативности релаксационного процесса.

При рассмотрении налагающихся невзаимодействующих релаксационных механизмов можно положить, что

$$L_{ik} = L_{0ik} e^{-(\alpha_i R_i + \alpha_k R_k)}.$$

В этом случае выполняются соотношения взаимности Онзагера.

Авторы выражают признательность Г. М. Бартеневу за внимание к работе.

Выводы

1. Показано, что в случае кооперативного характера релаксационных процессов феноменологическое соотношение неравновесной термодинамики между «потоком» и «обобщенной силой» является нелинейным. Предложена зависимость кинетического коэффициента от реакции системы кинетических единиц на воздействие внешней силы.

2. Рассмотрены конкретные релаксационные явления: крип и релаксация напряжения. Получено вполне удовлетворительное совпадение теоретических зависимостей с экспериментальными данными.

3. Ширина функции распределения времен τ , характеризуемая дробными параметрами a , k , β , n , определяется, как показано, при заданных внешних условиях степенью взаимодействия в «откликнувшейся» на внешнее возмущение системе кинетических единиц.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. де Гrot, П. Mazur, Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», 1964.
2. И. Г. Шапошников, Ж. экспер. и теорет. физики, 18, 533, 1948.
3. А. Л. Рабинович, Высокомолек. соед., 1, 998, 1959.
4. Таблицы интегральной показательной функции, Изд-во АН СССР, 1954.
5. Л. З. Роговина, Диссертация, 1965.
6. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1791, 1939.
7. А. П. Бронский, Прикл. матем. и мех., 5, 31, 1941.
8. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1964.
9. I. Cugie, Ann. Chim. Phys., 17, 385; 18, 203, 1889.

TREATMENT OF RELAXATION PHENOMENA IN POLYMERS WITH ACCOUNT TO COOPERATIVITY OF MOLECULAR MOTION

I. P. Borodin, Yu. V. Zelenov

Summary

Relaxation behavior of polymers is considered with account to interaction in system of kinetic units reacting on external perturbation action in terms of nonequilibrium thermodynamics. In order to compare with experiment, exemplar relaxation phenomena such as creep and stress relaxation have been considered. Theoretical and experimental dependences are in good agreement.