

УДК 541.64:539.3

## РЕЛАКСАЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Г. М. Бартенев, А. А. Валишин, И. И. Панчук*

Предложено обобщение формул Шварцля – Ставермана для вычисления спектральной плотности времен релаксации полимеров по данным релаксации напряжения. Установлено, что релаксационный спектр медленной стадии физической релаксации спитого эластомера СКМС-10 состоит как минимум из четырех спектральных линий. При этом различные способы расчета непрерывных спектров времен релаксации, в том числе с применением ЭВМ, приводят к наличию одних и тех же четырех максимумов.

В теории линейной вязкоупругости существуют соотношения, позволяющие выразить все вязкоупругие функции через одну – функцию плотности спектра времен релаксации (или запаздывания) [1]. Это обстоятельство чрезвычайно важно с точки зрения расчетов и прогнозирования вязкоупругих свойств полимеров. Известны непрерывные и дискретные спектры времен релаксации [1–4]. Основные вязкоупругие функции рассчитываются через спектральную плотность времен релаксации следующим образом:

$$\begin{aligned} E(t) &= \int_0^{\infty} E(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \\ E'(\omega) &= \int_0^{\infty} E(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1+\omega^2 \tau^2} d\tau \\ E''(\omega) &= \int_0^{\infty} E(\tau) \frac{\omega \tau}{1+\omega^2 \tau^2} d\tau, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $E(t)$ ,  $E'(\omega)$  и  $E''(\omega)$  – зависящий от времени релаксирующий модуль и зависящие от частоты динамические модули – упругости и потерю соответственно,  $E(\tau)$  – спектральная плотность распределения времен релаксации. Из свойств сходимости интегралов в формулах (1) можно сделать некоторые заключения о поведении спектральной плотности. При больших временах ( $\tau \rightarrow \infty$ ) она должна убывать не слишком медленно, а именно, как

$$E(\tau) \sim \frac{\varphi(\tau)}{\tau^\lambda}, \quad (2)$$

где  $\lambda > 1$  и  $\varphi(\tau)$  – ограниченная функция. При малых временах ( $\tau \rightarrow 0$ ) она должна быть либо ограничена, либо может возрастать, но не слишком быстро

$$E(\tau) \sim \frac{\psi(\tau)}{\tau^\lambda}, \quad (3)$$

где  $\lambda \leq 1$ , а  $\psi(\tau)$  – ограниченная функция.

Из всех имеющихся в настоящее время способов описания вязкоупругих свойств полимеров спектральное описание находит наиболее естественную физическую трактовку. Однако существующие методы расчета спектрограмм [5, 6] обладают плохой сходимостью, дают большие ошибки, в силу чего возникает некоторый произвол при вычислении спектров.

**Обобщение формул Шварцля — Ставермана. Выбор численного метода.** Погрешность вычисления релаксационных спектров может быть обусловлена двумя причинами: во-первых, недостаточно быстрой сходимостью вычислительного процесса, когда получение точного решения либо невозможно, либо требует неприемлемо большого числа математических операций, в силу чего приходится ограничиваться низшими приближениями, и, во-вторых, неустойчивостью используемых численных методов, когда малая погрешность исходных данных может сильно возрасти в окончательном результате. Анализ некоторых приближенных методов расчета спектрограмм был произведен в работе [7]. Как здесь отмечалось, наилучшей сходимостью обладает метод Шварцля — Ставермана.

Формулы Шварцля и Ставермана второго и третьего приближения для расчета спектральной плотности по данным релаксации напряжения являются следствием формулы Уиддера для действительного обращения преобразования Лапласа. Применение формулы Уиддера [2, 8] дает следующее выражение для спектральной плотности:

$$E(\tau) = \lim_{n \rightarrow \infty} (-1)^n \frac{n}{(n-1)!} t^{n-1} \frac{d^n E}{dt^n} \Big|_{t=n\tau} \quad (4)$$

На практике обычно удобнее измерять время в логарифмической шкале, поэтому формулу (4) нужно преобразовать так, чтобы дифференцирование производилось по логарифму времени. Такое преобразование приводит к тому, что последовательность, определяемая формулой (4), превращается в ряд. Удобнее также вместо спектральной плотности  $E(\tau)$  брать  $H(\tau) = \tau E(\tau)$ , размерность которой совпадает с размерностью модуля упругости. Тогда получим

$$H_n(\tau) = \frac{1}{(n-1)!} \sum_{j=1}^n (-1)^j a_{nj} \frac{d^j E}{d(\ln t)^j} \Big|_{t=n\tau} \quad (5)$$

где коэффициенты  $a_{ij}$  определяются с помощью рекуррентных соотношений

$$\begin{aligned} a_{i1} &= (i-1)a_{i-1,1} = (i-1)! \quad i \geq 1 \\ a_{ij} &= (i-1)a_{i-1,j} + a_{i-1,j-1} \end{aligned} \quad (6)$$

Формула (5) является обобщением формул Шварцля — Ставермана и позволяет найти спектральную плотность в произвольном  $n$  приближении. При  $n=1$  получается известное приближение Алфрея; при  $n=2$  и 3 формулы Шварцля и Ставермана [9, 10].

Предусматриваемое формулой (5) дифференцирование релаксирующего модуля может быть произведено двумя способами. Во-первых, путем аналитической аппроксимации экспериментальной кривой и последующего дифференцирования полученной формулы (так называемая глобальная аппроксимация). Если аппроксимирующая функция достаточно гладкая, этим методом можно получать производные сколь угодно высокого порядка. Однако удовлетворительная аппроксимация экспериментальной кривой еще не гарантирует получение хорошего приближения для производной [11]. Тем более нет гарантии, что получится хорошее приближение для высших порядков производных. Во-вторых, путем непосредственного численного дифференцирования экспериментальной кривой. Известно, что операция численного дифференцирования является неустойчивой: незначительные ошибки в определении значений исходной функции приводят

к большим ошибкам в определении производной. Погрешность значения производной растет с уменьшением шага дифференцирования. Стремление получить значение производной в достаточно большом числе точек заставляет уменьшить шаг дифференцирования, а это, как сказано, приводит к возрастанию погрешности. По этой же причине неудовлетворительны и более сложные формулы численного дифференцирования, содержащие конечные разности высшего порядка (формулы Грегори – Ньютона, Стирлинга, Бесселя и др.). Для получения удовлетворительных результатов нужно знать значение дифференцируемой функции с очень высокой степенью точности, не достижимой в реальных экспериментах. Кроме того, степень недостоверности результатов численного дифференцирования быстро возрастает с увеличением порядка производной. Во многих случаях уже вторая производная настолько искажается, что говорить о достоверности не приходится. Нужен такой метод численного дифференцирования, который в определенной степени сглаживал бы погрешности эксперимента. Нами был выбран метод Ланцюша [11], основанный на локальной аппроксимации дифференцируемой функции по методу наименьших квадратов. Если известны экспериментальные данные с достаточно малым шагом, то довольно часто выполняется предположение, что вторая производная мало меняется на протяжении нескольких соседних измерений. Из этого следует, что в окрестности интересующей нас точки экспериментальная кривая может быть аппроксимирована параболой второго порядка, которая должна быть подобрана методом наименьших квадратов, что несколько сглаживает ошибки отдельных измерений. В нашем варианте парабола проводилась через пять соседних точек – по две с каждой стороны от интересующей нас точки. Дифференцируя затем подобранный параболу, находим производную в нужной нам точке. Начальная и конечная точки имеют соседей только с одной стороны, поэтому для них параболу приходится проводить через четыре соседних точки. Для второй и предпоследней точек парабола проводилась тоже через четыре соседних точки: одна точка с одной стороны и две – с другой. Вторая производная может быть найдена, если аналогичным способом аппроксимировать первую производную. Но можно и непосредственно получить вторую производную из измерений наблюдаемой функции. Для этого наблюдаемая функция в окрестности интересующей нас точки должна быть аппроксимирована уже параболой третьего порядка. В нашем случае эта парабола проводилась через девять соседних точек, по четыре с каждой стороны. Для четырех первых и последних точек парабола проводилась через шесть, семь и восемь соседних точек. По описанному алгоритму была составлена программа для ЭВМ «Минск-32», предусматривающая вычисление двух первых производных эмпирической функции\*. Программа написана на языке символьического кодирования и содержит 709 операторов. Время счета одного варианта в зависимости от объема исходных данных составляет 2–5 мин. Разработанная программа была использована для расчета спектральной плотности по данным релаксации напряжения в первом и втором приближениях Шварцля – Ставермана.

**Апробирование численного метода.** В качестве модельного примера рассмотрим простую максвелловскую релаксацию

$$E(t) = E_0 e^{-t/\tau_m} \quad (7)$$

с одним временем  $\tau_m$ . Этот пример интересен тем, что для процесса (7) заранее известно точное выражение спектральной плотности

$$H(\tau) = E_0 \tau \delta(\tau - \tau_0), \quad (8)$$

---

\* В составлении программы и проведении расчетов на ЭВМ принимала участие Т. А. Рулева.

а приближенное выражение может быть получено из формул (4) и (5) с любой степенью точности

$$H_n(\tau) = E_0 \frac{n^n}{(n-1)!} \left( \frac{\tau}{\tau_m} \right)^n e^{-n\tau/\tau_m} \quad (9)$$

Эта формула и определяет спектральную плотность простой максвелловской релаксации в произвольном  $n$ -м приближении. Как видно из формулы (9), спектр процесса (7) состоит из одной спектральной линии, полу-

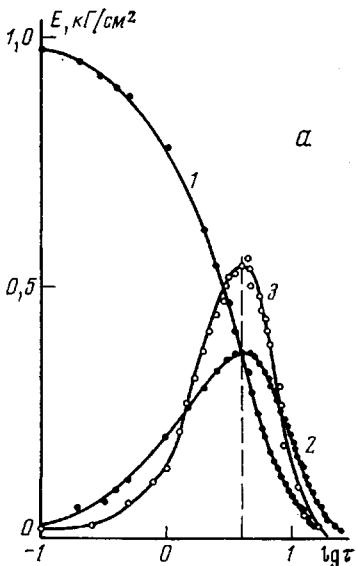
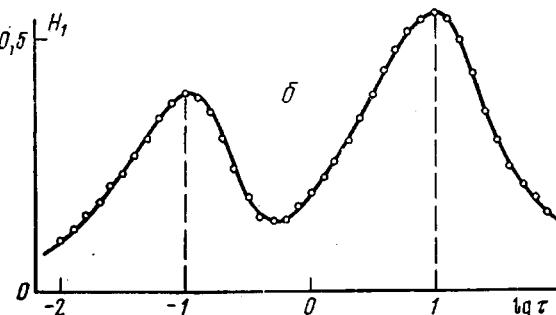


Рис. 1. а – Кривая релаксации напряжения (1) и спектральная плотность простой максвелловской релаксации, рассчитанная на ЭВМ (2, 3), (2 – первое, 3 – второе приближение); б – спектральная плотность для процесса с двумя временами релаксации в первом приближении



жение которой на временной шкале не зависит от порядка приближения  $n$ . При переходе к высшим приближениям она лишь вытягивается вверх, сжимаясь по ширине. Интенсивность линии равна

$$H_n(\tau_m) = E_0 \frac{n^n}{(n-1)!} e^{-n} \quad (10)$$

и не зависит от времени релаксации процесса.

Спектр простой максвелловской релаксации с временем релаксации  $\tau_m = 4$  сек. был независимо рассчитан на ЭВМ «Минск-32» по описанному выше алгоритму (рис. 1). Сравнение ожидаемого спектра, определяемого формулой (9), со спектром на рис. 1 показывает их идентичность: положение спектральной линии на рис. 1 как в первом, так и во втором приближениях в точности совпадает со значением  $\lg \tau_m = 0,6021$ , следующим из формулы (9). Интенсивность линии также совпадает с интенсивностью, определяемой формулой (10).

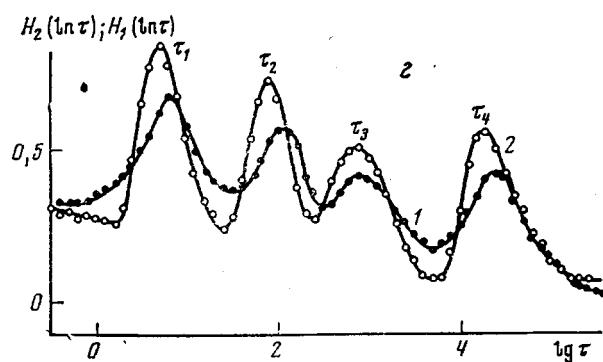
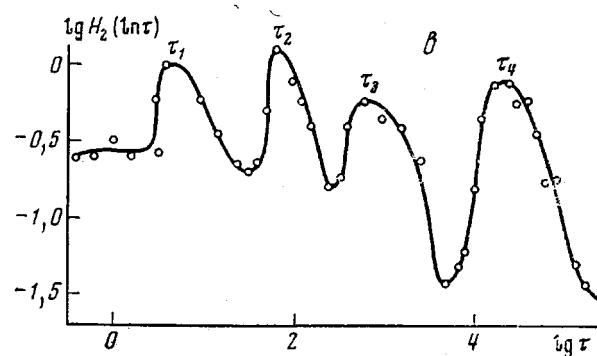
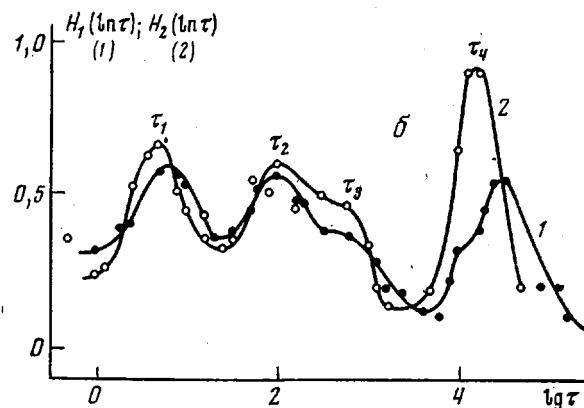
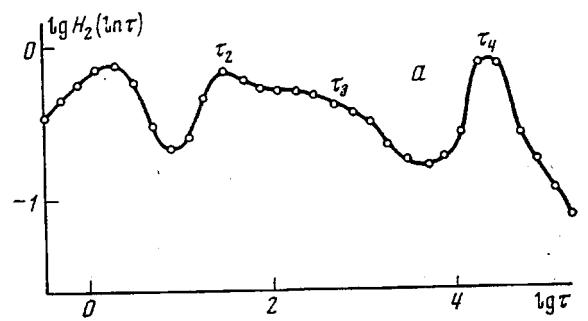


Рис. 2. Релаксационный спектр, рассчитанный по экспериментальным точкам кривой релаксации напряжения спицового эластомера СКМС-10  
 (а, б) и сглаженной кривой релаксации напряжения (в, г):  
 а, в — ручной счет (второе приближение), б, г — машинный счет (1 — первое,  
 2 — второе приближение)

Предлагаемый метод был еще раз проверен на сумме двух экспонент с временами  $\tau_1=10^{-1}$  и  $\tau_2=10$  и с весами, соответственно равными 1 и 1,5. На рис. 1, б приведена рассчитанная спектральная плотность  $H_1(\tau)$ . И в этом случае она полностью совпадает с ожидаемой.

Далее производится проверка метода в еще более суровых условиях, уже не на модельных, а на реальных кривых релаксации напряжения.

**Релаксационный спектр метилстирольного каучука СКМС-10.** Исследовали релаксацию напряжения сплошного эластомера на основе каучука СКМС-10. Ранее релаксационный спектр этого эластомера был рассчитан без применения вычислительной машины [5, 6]. Интересно проследить воспроизводимость результатов и сравнить спектры ручного и машинного

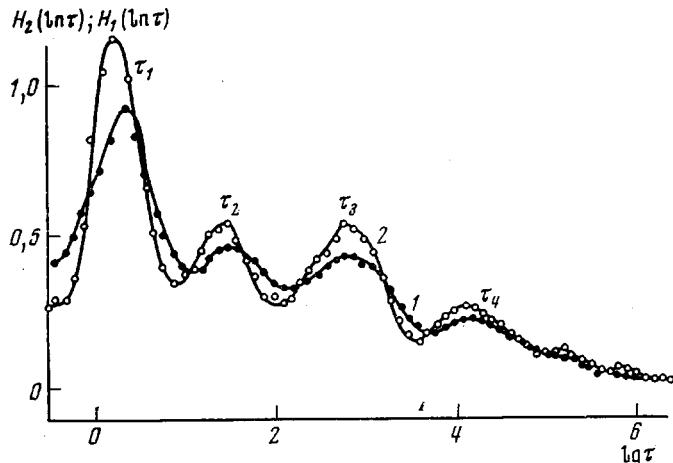


Рис. 3. Релаксационный спектр эластомера СКМС-10, рассчитанный по точкам кривой релаксации напряжения вторичного эксперимента с интервалом в 1 месяц с применением ЭВМ (1 – первое, 2 – второе приближение)

счета. Эксперимент проводили на статическом релаксометре при деформации 25% и температуре 22–25°. Деформацию создавали быстрым растяжением со скоростью  $\sim 10$  м/сек. Продолжительность эксперимента составляла  $\sim 70$  час.\* Начало отсчета производили через 0,5 сек. после растяжения образца. На рис. 2, а, б показаны спектрограммы ручного и машинного счета по экспериментальным данным. Сравнение полученных спектрограмм со спектрограммами [5, 6] показывает, что более совершенная методика эксперимента и более совершенный метод расчета позволили выявить новую спектральную линию в области малых времен  $\lg \tau_1 = -0,68$  сек. Заметим, что ранее Ермолаевым для близкого по структуре каучука СКС-30 была обнаружена спектральная линия в этой же области.

Устойчивость релаксационного спектра практически не зависит от способа проведения экспериментальной кривой. На рис. 2, в, г показаны спектрограммы ручного и машинного счета, полученные из кривой, построенной по тем же экспериментальным данным, что и в первом случае, с той лишь разницей, что спектрограмма на рис. 2, а, б рассчитывалась по слаженной кривой, а спектрограмма на рис. 2, в, г – по кривой, проведенной через все экспериментальные точки. Сравнение рис. 2, а, б и в, г показывает их практическую идентичность: число спектральных линий сохранилось, и их положение на временной шкале практически осталось неизменным. Однако линия, соответствующая времени  $\tau_3$  на рис. 2, в, г, разрешилась более отчетливо, чем на рис. 2, а, б.

С целью проверки воспроизводимости результатов спустя 1 месяц снова была снята кривая релаксации напряжения для образца, вырезанного

\* В проведении эксперимента принимал участие А. Кубыш (Краков, ПНР).

из той же пластины эластомера. На рис. 3 приведена спектограмма машинного счета по данным второго эксперимента, из которого видно, что спектр практически не изменился: число спектральных линий сохранилось, а их положение на временной шкале незначительно сдвинулось в сторону малых времен. Эти небольшие изменения произошли за счет разброса экспериментальных данных, колебаний комнатной температуры, а также процессов старения.

Как известно [5, 6], процесс релаксации напряжения в спицах эластомерах состоит из трех стадий: быстрой и медленной стадий физической и химической релаксации. Быстрая стадия физической релаксации обусловлена подвижностью свободных сегментов и протекает с характерными временами  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  сек. (при  $20^\circ$ ). Медленная стадия обусловлена подвижностью связанных сегментов, входящих в различные элементы надмолекулярной структуры, эти же процессы ответственны за вязкое течение линейных полимеров. Химическая релаксация обусловлена перегруппировкой поперечных химических связей в цепях и протекает с временем порядка  $10^7$ – $10^9$  (при  $20^\circ$ ).

В данной работе не изучали кратковременные процессы быстрой стадии, характерные для стеклообразного состояния и для процесса стеклования. Не изучали также и химическую релаксацию, имеющую специфический интерес. Обнаруженные релаксационные процессы относятся к медленной стадии физической релаксации. Природа медленных релаксационных процессов наименее изучена. Достаточно выраженная дискретность быстрой стадии хорошо проявляется при динамических испытаниях на температурной зависимости тангенса угла механических потерь [5]. Дискретность процессов медленной стадии впервые обнаружена в работах [5, 6] и проявляется в виде спектральных линий на релаксационной спектограмме. Однако оставалось дискуссионным, являются ли эти линии реальностью или обусловлены способом обработки экспериментальных данных. Из результатов данной работы следует, что спектограмма, рассчитанная по предлагаемому методу, слабо чувствительна к способу проведения кривой через экспериментальные точки.

Подводя итоги, можно сказать, что релаксационный спектр эластомера СКМС-10 при комнатной температуре состоит как минимум из четырех спектральных линий с временами  $\tau_1=3,2$ ,  $\tau_2=0,63 \cdot 10^2$ ,  $\tau_3=0,53 \cdot 10^3$  и  $\tau_4=1,6 \cdot 10^4$  сек.

Во всех рассмотренных нами случаях положения спектральных линий на временной шкале близки при машинном и ручном счете, т. е. графическое дифференцирование дает качественно верные значения времен релаксации. Что касается интенсивности спектральных линий, то здесь выявилось значительное расхождение между результатами ручного и машинного счета и даже между первым и вторым приближениями машинного счета. Последнее еще раз свидетельствует, что для целей прогнозирования, когда важно стабилизировать именно интенсивность линий, нужны более высокие приближения при расчете спектра.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию

27 VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. И. И. Гольберг, Механическое поведение полимерных материалов, «Химия», 1970.
3. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
4. Д. Бленд, Линейная теория вязкоупругости, «Мир», 1965.
5. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., A15, 1450, 1973.
6. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 922, 1970.
7. Ю. С. Уржумцев, А. В. Пуганс, Э. В. Калиноге, Механика полимеров, 1967, 686.
8. И. И. Хиршман, Д. В. Уиддер, Преобразования типа свертки, Изд-во иностр. лит., 1958.
9. F. Schwarzl, A. T. Staverman, Physica, 18, 791, 1952.
10. F. Schwarzl, A. T. Staverman, Appl. Scient. Res., A4, 127, 1953.
11. К. Ланцош, Практические методы приближенного анализа, Физматгиз, 1961.