

УДК 541.64:539.3

СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ  
МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

*Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.*

Проанализирована предложенная авторами нелинейная модель для описания релаксационных свойств полимеров и проведен математический анализ модели методом Ван-дер-Поля для области малых деформаций. Модель предсказывает наличие двух основных и нескольких «вспомогательных» времен релаксации, являющихся их комбинацией. Показана также возможность описания изохронных зависимостей напряжения от деформации, полученных из релаксационных экспериментов.

Ранее в работе [1] нами была предложена система уравнений, позволяющая учесть нелинейные эффекты при деформации полимеров. Было найдено решение этих уравнений при больших деформациях ( $\varepsilon \gg 1$ ), что соответствует описанию деформации полимеров в высокоэластическом состоянии. Эксперименты по релаксации напряжения в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, при  $\varepsilon \ll 1$  указывают на то, что здесь также существенную роль играет нелинейность. В связи с этим найдем асимптотическое решение уравнений, предложенных в работе [1], для случая, когда  $\varepsilon \ll 1$ . Согласно предложенной в работе [1] модели (рисунок), система уравнений, описывающая деформацию полимера, имеет вид

$$\left( k_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x_1 - \frac{f_1}{k_1} \right) = f_1 \quad (1)$$

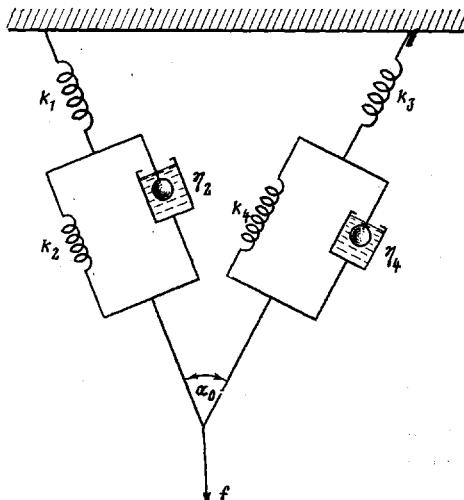
$$\left( k_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x_2 - \frac{f_2}{k_3} \right) = f_2 \quad (2)$$

$$2\Delta x l_0 \sin \frac{\alpha_0}{2} = (l_0 + \Delta x_1) \times \\ \times (l_0 + \Delta x_2) \sin \alpha - l_0^2 \sin \alpha_0 \quad (3)$$

$$(\Delta x_1 - \Delta x_2)^2 = 4l_0^2 \sin^2 \frac{\alpha_0}{2} - \\ - 4(l_0 + \Delta x_1)(l_0 + \Delta x_2) \sin^2 \frac{\alpha}{2} \quad (4)$$

$$f^2 = f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha \quad (5)$$

$$f(l_0 + \Delta x_2) \sin \alpha = \\ = (f_1 + f_2 \cos \alpha) 2l_0 \sin \frac{\alpha_0}{2} \quad (6)$$



Механическая модель полимерного тела

Определим, в каких пределах может изменяться угол  $\alpha$ . Примем, как это было сделано в предыдущей задаче при выполнении оценок, что коэффициенты упругости элементов 1 и 2 одинакового порядка, но  $\tau_1 \gg \tau_2$  (сделанное предположение не влияет на общность полученных результатов). Тогда  $\Delta x_2 \gg \Delta x_1$ . Учитывая сказанное выше, уравнения (3) и (4) можно записать следующим образом:

$$2\Delta x \sin \frac{\alpha_0}{2} = (l_0 + \Delta x_2) \sin \alpha - l_0 \sin \alpha_0 \quad (3')$$

$$0 = l_0 \sin^2 \frac{\alpha_0}{2} - (l_0 + \Delta x_2) \sin^2 \frac{\alpha}{2} \quad (4')$$

Из системы (3'), (4') найдем максимальное изменение угла  $\alpha_{\max} = \alpha_0 + \beta$ . Величина  $\alpha_{\max}$  будет удовлетворять уравнению

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha_{\max}}{2} = \frac{\sin \frac{\alpha_0}{2}}{\varepsilon + \cos \frac{\alpha_0}{2}}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon = \Delta x / l_0$ .

Решая уравнение (7), найдем

$$\beta \approx -2\varepsilon \sin \frac{\alpha_0}{2} \quad (8)$$

Итак, угол  $\alpha$  может меняться в ограниченных пределах:  $\alpha = \alpha_0 + \beta_1$ , где  $0 < |\beta| < 2\varepsilon \sin \alpha_0 / 2$ . Таким образом, изменение  $\alpha$ , так же как и изменение деформаций, является величиной первого порядка малости. Поэтому при решении исходной системы уравнений ограничимся членами первого порядка малости по  $\varepsilon$ .

Уравнение (3) преобразуем с учетом, что  $\alpha = \alpha_0 + \beta$ ,  $\beta = \beta_0 + \beta_1$  ( $\beta_0$  — величина первого порядка малости,  $\beta_1$  — величина второго порядка малости),  $\Delta x \ll l_0$ ,  $\Delta x_1 \ll l_0$ ,  $\Delta x_2 \ll l_0$ . Ограничимся членами первого порядка малости. Тогда уравнение (3) примет вид

$$\Delta x_1 + \Delta x_2 = \frac{\Delta x}{\cos \frac{\alpha_0}{2}} - \beta_0 l_0 \operatorname{ctg} \alpha_0 \quad (3'')$$

Уравнение (4) с учетом (3) можно записать следующим образом:

$$\Delta x_1 - \Delta x_2 = \pm 2l_0 \sqrt{\sin^2 \frac{\alpha_0}{2} - \frac{1}{2} \left( 2\varepsilon \sin \frac{\alpha_0}{2} + \sin \alpha_0 \right) \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}}, \quad (4'')$$

где  $\varepsilon = \Delta x / l_0$ .

Из системы уравнений (3'') и (4'') найдем

$$\begin{aligned} \Delta x_2 &= \frac{\Delta x}{2 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{1}{2} \beta_0 l_0 \operatorname{ctg} \alpha_0 \pm l_0 \times \\ &\times \sqrt{\sin^2 \frac{\alpha_0}{2} - \frac{1}{2} \left( 2\varepsilon \sin \frac{\alpha_0}{2} + \sin \alpha_0 \right) \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}} \end{aligned} \quad (9)$$

Подставляя  $\Delta x_2$  из выражения (9), f и (5) в уравнение (6), получим уравнение для определения  $\alpha$

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\varepsilon}{2 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{1}{2} \beta_0 \operatorname{ctg} \alpha_0 \pm \sqrt{\sin^2 \frac{\alpha_0}{2} - \frac{1}{2} \left( 2\varepsilon \sin \frac{\alpha_0}{2} + \sin \alpha_0 \right) \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}} = \\ = \frac{f_1 + f_2 \cos \alpha}{\sin \alpha \sqrt{f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha}} 2 \sin \frac{\alpha_0}{2} \end{aligned} \quad (10)$$

Подставляя в уравнение (10) выражения

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} &\approx \operatorname{tg} \frac{\alpha_0}{2} + \frac{\beta}{2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}} + \left( \frac{\beta_0}{2} \right)^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha_0}{2} \\ \cos \alpha &\approx \cos \alpha_0 \left( 1 - \frac{\beta_0^2}{2} \right) - \beta \sin \alpha_0 \end{aligned}$$

$$\sin \alpha_0 \approx \sin \alpha \left( 1 - \frac{\beta_0^2}{2} \right) + \beta \cos \alpha_0$$

и выполнив соответствующие алгебраические преобразования, получим

$$\begin{aligned}
 & 1 + \frac{\epsilon}{2 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{1}{2} \beta_0 \operatorname{ctg} \alpha_0 \pm \sin \frac{\alpha_0}{2} \times \\
 & \times \sqrt{-\frac{\epsilon}{\cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{\beta_0 + \beta_1}{\sin \alpha_0} - \frac{\epsilon \beta_0}{\sin \alpha_0 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \left( \frac{\beta_0}{2} \right)^2} = \\
 & = \frac{\frac{f_1 + f_2 \cos \alpha_0}{\cos \frac{\alpha_0}{2} \sqrt{f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha_0}} - \frac{\beta_0}{\cos \frac{\alpha_0}{2} \sqrt{f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha_0}}}{\times} \\
 & \times \left[ f_1 \operatorname{ctg} \alpha_0 + \frac{f_2}{\sin \alpha_0} + \frac{(f_1 + f_2 \cos \alpha_0) f_1 f_2 \sin \alpha_0}{f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha_0} \right] \quad (11)
 \end{aligned}$$

Из уравнения (11) получим уравнения для членов нулевого и первого порядка малости

$$\begin{aligned}
 & \frac{f_1 + f_2 \cos \alpha_0}{\cos \frac{\alpha_0}{2} \sqrt{f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha_0}} = 1 \quad (12) \\
 & \frac{\epsilon}{2 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{1}{2} \beta_0 \operatorname{ctg} \alpha_0 \pm \\
 & \pm \sin \frac{\alpha_0}{2} \sqrt{-\frac{\epsilon}{\cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{\beta_0 + \beta_1}{\sin \alpha_0} - \frac{\epsilon \beta_0}{\sin \alpha_0 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \left( \frac{\beta_0}{2} \right)^2} = \\
 & = \frac{\beta_0}{\cos \frac{\alpha_0}{2} \sqrt{f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha_0}} \left[ f_1 \operatorname{ctg} \alpha_0 + \frac{f_2}{\sin \alpha_0} + \frac{(f_1 + f_2 \cos \alpha_0) f_1 f_2 \sin \alpha_0}{f_1^2 + f_2^2 + 2f_1 f_2 \cos \alpha_0} \right] \quad (13)
 \end{aligned}$$

Используя соотношение (12), преобразуем уравнение (13) к виду

$$\begin{aligned}
 & \frac{\epsilon}{2 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{1}{2} \beta_0 \operatorname{ctg} \alpha_0 \pm \\
 & \pm \sin \frac{\alpha_0}{2} \sqrt{-\frac{\epsilon}{\cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{\beta_0 + \beta_1}{\sin \alpha_0} - \frac{\epsilon \beta_0}{\sin \alpha_0 \cos \frac{\alpha_0}{2}} - \left( \frac{\beta_0}{2} \right)^2} = \\
 & = -\frac{\beta_0}{f_1 + f_2 \cos \alpha_0} \left( f_1 \operatorname{ctg} \alpha_0 + \frac{f_2}{\sin \alpha_0} + \frac{f_1 f_2 \sin \alpha_0 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2}}{f_1 + f_2 \cos \alpha_0} \right) \quad (14)
 \end{aligned}$$

Из уравнения (14) можно найти значения  $\beta_0$  и  $\beta_1$ . Так как корень должен быть величиной первого порядка малости (что следует из уравнения (4'')), то все величины первого порядка малости под корнем должны обра-

щаться в нуль. Отсюда сразу же можно найти условие для определения  $\beta_0$

$$-\frac{\varepsilon}{\cos \frac{\alpha_0}{2}} - \frac{\beta_0}{\sin \alpha_0} = 0 \quad (15)$$

или

$$\beta_0 = -2\varepsilon \sin \frac{\alpha_0}{2}$$

Подставляя  $\beta_0$  из выражения (15) в (14), найдем уравнение для определения  $\beta_1$

$$\begin{aligned} \beta_1 = & \sin \alpha_0 \left\{ \varepsilon^2 \left( \frac{1}{\cos^2 \frac{\alpha_0}{2}} - \sin^2 \frac{\alpha_0}{2} \right) - \right. \\ & - \left[ \frac{2\varepsilon}{f_1 + f_2 \cos \alpha_0} \left( \frac{f_1 \cos \alpha_0 + f_2 - f_1 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2} - f_2 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2} \cos \alpha_0}{\sin \alpha_0} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{f_1 f_2 \sin \alpha_0 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2}}{f_1 + f_2 \cos \alpha_0} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

Подставим найденные выражения для  $\beta_0$  и  $\beta_1$  в уравнение (4''). Тогда

$$\Delta x_1 - \Delta x_2 = -\frac{4\varepsilon l_0 \sin \frac{\alpha_0}{2}}{f_1 + f_2 \cos \alpha_0} \left( \frac{f_1 \cos \alpha_0 + f_2 - f_1 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2} - f_2 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2} \cos \alpha_0}{\sin \alpha_0} + \right. \\ \left. + \frac{f_1 f_2 \sin \alpha_0 \cos^2 \frac{\alpha_0}{2}}{f_1 + f_2 \cos \alpha_0} \right) \quad (17)$$

Уравнение (5) с учетом (12) примет следующий вид:

$$f = \frac{f_1 + f_2 \cos \alpha_0}{\cos \frac{\alpha_0}{2}} \left[ 1 + \varepsilon \frac{f_1 f_2 \sin^2 \alpha_0 \cos \frac{\alpha_0}{2}}{(f_1 + f_2 \cos \alpha_0)^2} \right], \quad (18)$$

а уравнение (3'') при подстановке  $\beta_0$  можно записать в виде

$$\Delta x_1 + \Delta x_2 = 2\varepsilon l_0 \cos \frac{\alpha_0}{2} \quad (19)$$

Рассматривая предельный переход при  $\alpha_0=0$ , получаем модель с параллельными элементами Александрова – Лазуркина (А – Л) [2].

В дальнейшем для упрощения выражений будем рассматривать модель с  $\alpha_0=\pi/3$  (в данном случае, в отличие от работы [1],  $\alpha_0=\pi/2$  не подходит, так как уравнение для  $f_2$  сразу же становится нелинейным). Модель имеет смысл только при  $\alpha_0<\pi/2$ . При  $\alpha_0>\pi/2$  один элемент А – Л сокращается, а другой растягивается, что не имеет смысла.

Тогда уравнения (17) – (19) упростятся и примут вид

$$\Delta x_1 + \Delta x_2 = \sqrt{3} \varepsilon l_0 \quad (20)$$

$$\Delta x_1 - \Delta x_2 = -\varepsilon l_0 \left( -\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{2\sqrt{3} f_2}{2f_1 + f_2} + \frac{3\sqrt{3} f_1 f_2}{(2f_1 + f_2)^2} \right) \quad (21)$$

$$f = \frac{2f_1 + f_2}{\sqrt{3}} \quad (22)$$

Таким образом, релаксация напряжения для рассматриваемой модели при малых деформациях ( $\varepsilon \ll 1$ ) будет описываться системой уравнений (1), (2), (20)–(22).

Преобразуем исходную систему (1), (2), (20)–(22) относительно  $\Delta x$ ,  $f_1$  и  $f_2$

$$\begin{aligned} \left( k_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta x - \frac{f_1}{k_1} \right) &= f_1 + \left( k_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \cdot \\ &\cdot \left( \frac{\sqrt{3} f_2}{2f_1 + f_2} + \frac{3\sqrt{3} f_1 f_2}{2(2f_1 + f_2)^2} \right) \Delta x_1, \\ \left( k_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta x - \frac{f_2}{k_3} \right) &= f_2 - \left( k_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \cdot \\ &\cdot \left( \frac{\sqrt{3} f_2}{2f_1 + f_2} + \frac{3\sqrt{3} f_1 f_2}{2(2f_1 + f_2)^2} \right) \Delta x. \end{aligned} \quad (23)$$

Рассмотрим решение линейной системы

$$\begin{aligned} \left( k_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta x - \frac{f_1}{k_1} \right) &= f_1 \\ \left( k_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta x - \frac{f_2}{k_3} \right) &= f_2 \\ f_1 &= \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta x \left( \frac{k_1^2}{k_1 + k_2} e^{-t/\tau_1} + \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \right), \quad \tau_1 = \frac{\eta_2}{k_1 + k_2} \\ f_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta x \left( \frac{k_3^2}{k_3 + k_4} e^{-t/\tau_2} + \frac{k_3 k_4}{k_3 + k_4} \right), \quad \tau_2 = \frac{\eta_4}{k_3 + k_4} \end{aligned}$$

Теперь рассмотрим решение нелинейного уравнения методом Ван-дерПоля. Для этого запишем

$$\begin{aligned} f_1^* &= \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta x \left( \frac{k_1^2}{k_1 + k_2} a(t) e^{-t/\tau_1} + \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \right) \\ f_2^* &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta x \left( \frac{k_3^2}{k_3 + k_4} b(t) e^{-t/\tau_2} + \frac{k_3 k_4}{k_3 + k_4} \right) \end{aligned} \quad (24)$$

Подставим  $f_1^*$  и  $f_2^*$  в систему уравнений (23). Тогда получим систему уравнений для  $a(t)$  и  $b(t)$

$$\begin{aligned} -\frac{2}{3} \eta_2 \frac{k_1}{k_1 + k_2} e^{-t/\tau_1} \frac{da}{dt} &= \left( k_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \left[ \frac{f_2^*}{2f_1^* + f_2^*} + \frac{3f_1^* f_2^*}{2(2f_1^* + f_2^*)^2} \right] \\ -\frac{1}{3} \eta_4 \frac{k_3}{k_3 + k_4} e^{-t/\tau_2} \frac{db}{dt} &= \left( k_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \left[ \frac{f_2^*}{2f_1^* + f_2^*} + \frac{3f_1^* f_2^*}{2(2f_1^* + f_2^*)^2} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

Далее для упрощения выкладок будем полагать, что

$$k_1 \sim k_3, \quad k_2 \sim k_4, \quad k_1 \gg k_2, \quad k_3 \gg k_4, \quad \tau_2 \ll \tau_1, \quad t/\tau_2 \gg 1, \quad (26)$$

но  $t/\tau_1 < 1$ . Тогда  $f_2^* \sim k_4$ ,  $f_1^* \sim k_1 e^{-t/\tau_1}$ , так как

$$k_1 e^{-t/\tau_1} \gg k_2, \quad \text{а } \frac{f_2^*}{2f_1^* + f_2^*} \simeq \frac{f_2^*}{2f_1^*}, \quad \frac{3f_1^* f_2^*}{2(2f_1^* + f_2^*)^2} \simeq \frac{3f_1^*}{8f_1^*}$$

Ввиду сказанного выше систему (25) можно записать

$$\begin{aligned} -\frac{2}{3}\eta_2 e^{-t/\tau_1} \frac{da}{dt} &= \frac{7}{8} \left( k_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \frac{f_2^*}{f_1^*}, \\ \frac{1}{3}\eta_4 e^{-t/\tau_2} \frac{db}{dt} &= \frac{7}{8} \left( k_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \frac{f_2^*}{f_1^*}. \end{aligned} \quad (27)$$

Подставив в левую часть выражения для  $f_2^*$  и  $f_1^*$ , систему уравнений (27) после усреднения по интервалу  $T \ll \tau_2$  и отбрасывания членов более высокого порядка малости можно записать

$$\begin{aligned} \left( \frac{21k_4}{64k_1a^2} - 1 \right) \frac{da}{dt} - \frac{21}{32} \frac{k_3}{k_1a} \frac{db}{dt} &= \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1\tau_1a} - \frac{21}{32} \frac{k_3}{k_1\tau_2} \frac{b}{a}, \\ \frac{21k_4}{16k_1a^2} \frac{da}{dt} + \left( 1 - \frac{21}{16} \frac{k_3}{k_1a} \right) \frac{db}{dt} &= \frac{21}{16} \frac{k_4}{k_1\tau_1a} \\ \left( \frac{k_4}{k_3} \frac{\tau_1}{\tau_2} + 1 \right) - \frac{21}{16} \frac{k_3}{k_1\tau_2} \frac{b}{a} & \end{aligned} \quad (28)$$

Решение системы уравнений (28) относительно  $da/dt$  и  $db/dt$  имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= \frac{21}{64a} \frac{\frac{k_4}{k_1\tau_1} - 2 \frac{k_3}{k_1\tau_2} b + \frac{21}{8} \frac{k_3k_4}{k_1^2\tau_1a} \left( \frac{k_4\tau_1}{k_3\tau_2} + \frac{1}{2} \right)}{\left( 1 - \frac{21}{16} \frac{k_3}{k_1a} \right) \left( \frac{21k_4}{64k_1a^2} - 1 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{21}{16} \right)^2 \frac{k_3k_4}{k_1^2a^3}}, \\ \frac{db}{dt} &= \frac{21}{16a} \frac{\frac{k_3}{k_1\tau_2} b - \frac{k_4}{k_1\tau_1} + \frac{21}{64} \frac{k_3k_4}{k_1^2\tau_2} \frac{b}{a^2} + \left( \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1a^2} - 1 \right) \frac{k_4}{k_1\tau_1} \frac{k_4\tau_1}{k_3\tau_2}}{\left( 1 - \frac{21}{16} \frac{k_3}{k_1a} \right) \left( \frac{21k_4}{64k_1a^2} - 1 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{21}{16} \right)^2 \frac{k_3k_4}{k_1^2a^3}}. \end{aligned} \quad (29)$$

Полагая  $a = 1 + \alpha^*$ ,  $b = 1 + \beta^*$ , где  $\alpha^* \ll 1$ ,  $\beta^* \ll 1$ , линеаризуем систему уравнений (29)

$$\begin{aligned} 2\tau_2\xi_0 \left( 1 + \frac{\xi_1}{\xi_0} \right) \frac{d\alpha^*}{dt} - \left( 1 - \delta_0 - \delta_1 + \delta_0 \frac{\xi_1}{\xi_0} \right) \alpha^* + \beta^* &= -1 \\ \alpha^* + \left[ \tau_2 \xi_0 \frac{d\beta^*}{dt} - \left( 1 - \frac{\xi_1}{\xi_0} + \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} \right) \beta^* \right] A &= \left( 1 - \frac{\xi_1}{\xi_0} + \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} \right) A, \end{aligned} \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} \xi_0 &= 1 - \frac{16}{21} \frac{k_4}{k_3}, \quad \delta_0 = \xi_0^{-1}, \quad \xi_1 = \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} + \frac{1}{4} \frac{k_4}{k_3}, \\ A^{-1} &= 1 - \delta_0 - \delta_1 - \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} \delta_0 + \frac{63}{64} \frac{k_4}{k_1} - \frac{\xi_1}{\xi_0}. \end{aligned}$$

Коэффициенты при  $\alpha^*$  и  $\beta^*$  в системе уравнений (30) записаны с точностью до членов первого порядка малости.

Дополнительные времена релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_{11}$ , обусловленные нелинейностью системы исходных уравнений (23), найдем из дисперсионного уравнения, полученного при условии, что определитель системы (30) при  $\alpha^* \sim e^{-t/\tau_1}$  и  $\beta^* \sim e^{-t/\tau_1}$  будет равен нулю.

Дисперсионное уравнение имеет следующий вид:

$$2x^2 + \left( 3 - \frac{\xi_1}{\xi_0} - \delta_0 - \delta_1 + \delta_0 \frac{\xi_1}{\xi_0} + \frac{21}{32} \frac{k_4}{k_1} \right) x + \delta_0 \frac{\xi_1}{\xi_0} - \frac{21}{32} \frac{k_4}{k_1} + \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} \delta_0 = 0, \quad (31)$$

где  $x = \xi_0 \tau_2 / \tau_1$ .

Решение уравнения (31) дает два времени релаксации

$$\tau_1 = \frac{2\tau_2\xi_0}{\delta_0 - 3}, \quad \tau_{II} = \frac{\tau_2\xi_0(\delta_0 - 3)}{\delta_0 \frac{\xi_1}{\xi_0} - \frac{21}{32} \frac{k_4}{k_1} + \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} \delta_0}$$

При исходных допущениях, когда  $k_4 \sim k_3$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_{II}$  будут соответственно равны

$$\tau_1 \approx \frac{\tau_2}{3}, \quad \tau_{II} \approx \frac{k_1}{k_4} \frac{\tau_2}{38}$$

Таким образом,  $a(t)$  и  $b(t)$  будут иметь вид

$$\begin{aligned} a(t) &= 1 + \alpha_0^* + \alpha_1^* e^{-t/\tau_1} + \alpha_2^* e^{-t/\tau_{II}} \\ b(t) &= 1 + \beta_0^* + \beta_1^* e^{-t/\tau_1} + \beta_2^* e^{-t/\tau_{II}} \end{aligned} \quad (32)$$

Значения  $\alpha_0^*$  и  $\beta_0^*$  можно найти из системы уравнений (которую можно получить из системы (30)), имеющей следующий вид:

$$\begin{aligned} -\left(1 - \delta_0 - \delta_1 + \delta_0 \frac{\xi_1}{\xi_0}\right) \alpha_0^* + \beta_0^* &= -1 \\ \left(1 - \frac{\xi_1}{\xi_0} + \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1}\right)^{-1} A^{-1} \alpha_0^* - \beta_0^* &= 1 \end{aligned} \quad (33)$$

Решая систему (3), найдем  $\alpha_0^* = 0$ ,  $\beta_0^* = -1$ . Последнее означает ( $\beta_0^* = -1$ ), что в полученное решение вносит вклад только нелинейная часть  $f_2$ .

Если выражение (32) подставить в исходные соотношения для силы (29) и (24), то можно видеть, что нелинейность (обусловленная неаддитивным сложением сил) приводит к появлению спектра времен релаксации (вместо двух времен релаксации, как это было бы в модели, составленной из двух параллельных элементов А – Л, стало шесть времен).

Проанализируем теперь результаты экспериментов по релаксации напряжения.

Если считать, что  $\tau_2$  описывает в акустических экспериментах  $\gamma$ -переход, а  $\tau_1$  –  $\alpha$ -переход, тогда при исходных допущениях (26) можно положить, что  $e^{-t/\tau_1} \sim 0$ , и выражение (23) будет иметь следующий вид:

$$f \approx \frac{4}{3} \varepsilon l \left[ k_1 (1 + \alpha_2 e^{-t/\tau_{II}}) e^{-t/\tau_1} + k_2 + \frac{k_4}{4} \right] \quad (34)$$

Время релаксации  $\tau_{II}$  будет оказывать существенное влияние на спектр времен релаксации только в том случае, когда  $\tau_{II} \sim \tau_1$ . Определим, при каких условиях это возможно. Согласно решению (31),

$$\tau_{II} = \frac{\tau_2(1 - 3\xi_0)}{\delta_0 \frac{\xi_1}{\xi_0} - \frac{21}{32} \frac{k_4}{k_1} + \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} \delta_0}, \quad (35)$$

причем  $\xi_1$  можно преобразовать к виду  $\xi_1 = \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} (2 - \xi_0)$ . Чтобы  $\tau_{II} \sim \tau_1$ , необходимо, чтобы знаменатель выражения (35) был сколь угодно малым выражением. Определим, при каких значениях  $k_4/k_3$  это условие выполнится. Для этого приравняем нулю знаменатель (35)

$$\delta_0 \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} (2\delta_0 - 1) - \frac{21}{32} \frac{k_4}{k_1} + \frac{21}{64} \frac{k_4}{k_1} \delta_0 = 0$$

или  $\delta_0^2 = 1$ .

Из двух значений  $\delta_0$  реальный смысл имеет  $\delta_0 = -1$ , когда  $k_4/k_3 = 2^{1/8}$  (точнее, это отношение зависит от угла между элементами А – Л).

Возможен другой вариант, когда  $\tau_1 \sim \tau_1$ . Но тогда  $k_4/k_3 \sim 1$  (что нереально, так как силовые постоянные химических и межмолекулярных связей не могут быть равны между собой).

Найденное соотношение между  $k_1/k_3$  позволяет идентифицировать соответствующие элементы А – Л. Идентификация моделей показывает, что  $k_1$  соответствует упругости химической связи, а  $\tau_1$  – времени релаксации в механизме Бреслера – Френкеля [3], обусловленном крутильными колебаниями. Поэтому можно считать, что  $\alpha$ -переход обусловлен механизмом Бреслера – Френкеля [3], а  $\gamma$ -переход – поворотной изомерией, описываемой механизмом Волькенштейна [4]. Более подробно отношение  $k_1/k_3$  можно вычислить, если найти значения  $k_1$  и  $k_3$  из потенциалов, используемых для определения температуры деструкции и плавления соответственно.

Эти потенциалы детально были рассмотрены нами в работах [5, 6]. Предварительный анализ отношения  $k_1/k_3$  с помощью коэффициентов, входящих в потенциалы Ленард-Джонса (межмолекулярные связи) и Морзе (химические связи), дает значение  $k_1/k_3 \sim 3$ , что приближенно совпадает с приведенным выше значением 21/8.

Так как равновесное состояние для стеклообразных полимеров практически недостижимо, а  $k_1 \gg k_4$  и  $k_1 \gg k_2$ , то при конечном времени эксперимента  $t_k$  выражение (34) можно записать следующим образом:

$$f \simeq \frac{4}{3} \varepsilon l [k_1 (e^{-t_k/\tau_1} + \alpha_2 e^{-t_k/\tau_{11}})] = \frac{4}{3} \varepsilon l \sum_{i=1}^2 k_i e^{-t_k/\tau_i}, \quad (36)$$

что соответствует разложению функции релаксации напряжения в виде суммы экспонент. Следует заметить, что при обработке экспериментальных данных тоже получаются два основных времени релаксации.

В выражении (36) значения  $\tau_1$  и  $\tau_{11}$  можно найти из акустического эксперимента при данной температуре. Зная  $\tau_1$ , можно выделить  $\tau_{11}$  из времен релаксации, найденных спектральным методом, а зная  $\tau_{11}$ , можно найти  $k_1/k_4$ . Так как  $k_1$  известно из спектрального анализа, можно найти  $k_4$  и  $\alpha_2^*$ . В дальнейшем, определив величину  $k_1$ , можно найти угол  $\alpha_0$  между элементами А – Л на рисунке.

Данный расчет позволяет учесть нелинейные эффекты, связанные с неаддитивным сложением сил. Он соответствует малым напряжениям [7]. В случае больших напряжений, но при  $\varepsilon < 1$  (в области вынужденно эластической деформации), необходимо учесть при преобразовании исходной системы уравнений (1) – (6) члены  $\sim \varepsilon^2$ , что соответственно расширит спектр времен релаксации до 10 (времена релаксации будут зависеть от  $\varepsilon$ ) и в статическом случае даст  $f(t \rightarrow \infty) = A\varepsilon - B\varepsilon^2$ . Чтобы описать область ориентационного упрочнения полимеров (чему соответствуют еще большие деформации, но при этом остается  $\varepsilon < 1$ ), необходимо учесть в исходных уравнениях члены  $\sim \varepsilon^3$ , что дает соответствующий перегиб кривой  $\sigma = f(\varepsilon)$  и дальнейший рост напряжения  $\sigma$  в зависимости от  $\varepsilon$ . Число времен релаксации соответственно возрастет до 14.

Полученные результаты показывают, что даже в случае малых деформаций ( $\varepsilon \ll 1$ ), когда мы находимся в псевдогуковской области ( $f \sim \varepsilon$ ), в предложенной модели возникает спектр времен релаксации. Последний связан с тем, что в модели сложение сил всегда происходит неаддитивно. В свете полученных в данной статье результатов иначе может выглядеть интерпретация акустических экспериментов по определению переходов в полимерах. Предложенная модель может быть представлена в виде эквивалентной линейной модели, состоящей из шести элементов А – Л, соединенных параллельно. При воздействии на такую модель гармонической силой мы получим в общем случае шесть переходов по шкале температур. При этом они возникнут из-за расщепления двух основных реальных времен релаксации физических переходов ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -). Каждый из этих переходов будет сдвинут (один – в сторону низких температур, другой – в сторону высоких). В зависимости от параметров системы и частоты воздействия эти дополнительные переходы могут проявиться как отдельные переходы (например,  $\beta$ -,  $\alpha_L$ - в высокотемпературной области и  $\delta$ -переход в низкотемпературной) либо, сложившись с основным переходом, дать широкий

$\alpha$ -максимум (с плато при температуре меньше температуры пика  $\alpha$ -перехода). Отсюда может возникнуть кажущееся противоречие, что уравнение Аррениуса плохо описывает  $\alpha$ -переход. На самом деле уравнение Аррениуса может работать при описании  $\alpha$ -перехода, а кажущееся противоречие объясняется предложенной моделью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1347.
2. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. Ж. техн. физики, 1939, т. 9, № 14, с. 1249.
3. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л.: Наука, 1965, 509 с.
4. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466 с.
5. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 3, с. 592.
6. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2013.
7. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.

Всесоюзный центральный  
научно-исследовательский  
институт охраны труда

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
23.III.1981

#### SPECTRA OF RELAXATION TIMES OF POLYMERS IN THE REGION OF SMALL STRAINS

*Matveev Yu. I., Askadskii A. A.*

#### Summary

The non-linear model proposed by authors for the description of relaxational properties of polymers is analysed and the mathematical analysis of the model by the Van-der-Pole method for the region of small strains is accomplished. The model predicts the existence of two main and several «auxilliary» relaxation times being the combination of main ones. The possibility to describe the isochronic dependences of the stress on the strain obtained from the relaxational experiments is also shown.