

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.199

СРАВНЕНИЕ ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКИХ И МАШИННЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА
РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ПОЛИМЕРОВ

Бартеев Г. М., Валишин А. А., Карасев М. В.

Проанализированы возможности графоаналитического и машинного методов расчета непрерывных спектров времен релаксации полимеров.

Поведение полимера при разных режимах характеризуется различными параметрами, такими, как модуль релаксации, модуль ползучести, динамический модуль, модуль потерь и другие. В линейной теории вязкоупругости все эти характеристики можно получить из уравнений Больцмана – Вольтерра [1].

Сущность другого подхода к описанию вязкоупругого поведения состоит в том, что все вязкоупругие функции могут быть выражены через однушка – спектральную плотность распределения времен релаксации. Из всех возможных подходов к описанию вязкоупругого поведения спектральное описание допускает наиболее естественную физическую трактовку. Существование дискретного спектра времен релаксации вытекает из современных представлений о сложном микрогетерогенном строении полимеров, об иерархии флуктуационных структур с различными временами жизни и различной подвижностью [2].

Интерес к спектрам времен релаксации обусловлен по крайней мере двумя причинами. Во-первых, из релаксационных спектрограмм можно извлекать информацию структурно-физического характера. Во-вторых, зная спектральную плотность, можно рассчитать вязкоупругие функции и тем самым прогнозировать поведение полимеров. По современным представлениям релаксационная спектрограмма состоит из ряда более или менее выраженных спектральных линий, которые могут быть идентифицированы с подвижностью определенных элементов структуры.

Релаксационные спектрограммы можно получить из данных различных экспериментов как динамических, так и статических. Чаще всего используется эксперимент по релаксации напряжения, описываемый соотношением

$$E(y) = \int_{-\infty}^{\infty} H(x) K(y-x) dx \quad (1)$$

$$K(y-x) = \exp[-\exp(y-x)], \quad (2)$$

где $x = \ln \tau$, $y = \ln t$, $E(y)$ – релаксирующий модуль, зависящий от времени, $H(x)$ – спектральная плотность распределения времен релаксации, τ – время релаксации, изменяющееся от 0 до ∞ .

В релаксационной спектрометрии [3] рассматриваются дискретные и непрерывные спектры. Непрерывные спектры описываются спектральной плотностью $H(x)$ и следуют из уравнения (1). При получении дискретных спектров модуль релаксации $E(y)$ представляется суммой экспонент, каждая из которых моделирует простую максвелловскую релаксацию. С математической точки зрения такое представление модуля релаксации является просто аппроксимацией интеграла (1) суммой, причем далеко не лучшей аппроксимацией. Метод расчета дискретных спектров описан в работах [3, 4]. Здесь рассматриваются только непрерывные спектры.

Соотношение (1) относительно спектральной плотности $H(x)$ является интегральным уравнением Фредгольма первого рода типа свертки. Решение таких уравнений относится к категории некорректных обратных задач математической физики. Обратные задачи возникают обычно как задачи интерпретации измерений, т. е. как задачи, в которых физические величины определяются косвенно по результатам их проявления. Понятие «корректно» и «некорректно» поставленной задачи было введено Адамаром. Согласно Адамару, задача является корректно поставленной, если: а) ее решение существует, б) оно единственное, в) решение устойчиво по отношению к малым изменениям входных данных. При нарушении хотя бы одного из этих условий задача называется некорректной. Чаще всего нарушается третье условие: малые вариации исходных данных вызывают значительные изменения решения.

Уравнение (1) и ему подобные соотношения линейной теории вязкоупругости в операторной форме принимают вид

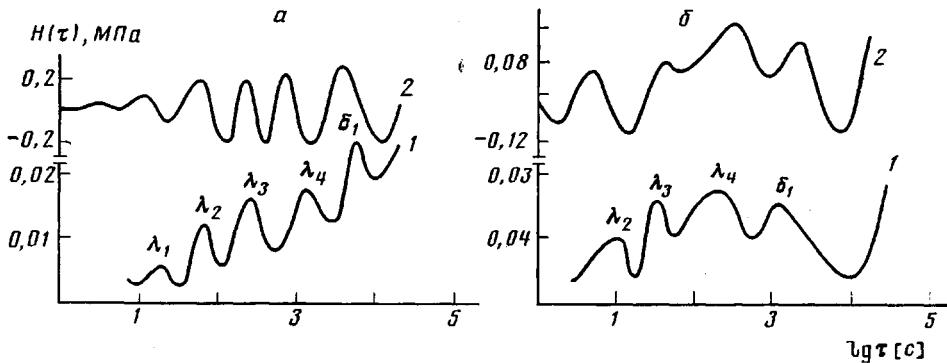
$$E(y) = A H(x). \quad (3)$$

где линейный непрерывный оператор A переводит функцию $H(x)$ в функцию $E(y)$. Нахождение релаксирующего модуля $E(y)$, если известен релаксационный спектр $H(x)$ – прямая задача, она корректна в силу непрерывности оператора A . Обратная задача нахождения спектрограммы $H(x)$ формально решается с помощью обратного оператора A^{-1}

$$H(x) = A^{-1}E(y) \quad (4)$$

и чаще всего является некорректной, так как оператор A^{-1} или не существует, или, если существует, то не является непрерывным.

В уравнении (1) интегральный оператор обладает сглаживающим действием. Значительные различия спектрограмм $H(x)$, сосредоточенные в малой области, сглаживаются, и «на выходе» получаются близкие функции $E(y)$. Наличие неизбежных погрешностей при экспериментальной регистрации модуля $E(y)$ в сочетании со сглаживающим действием интегрального оператора приводят к неприятным последствиям. В любом эксперименте модуль релаксации может быть получен лишь с опре-



Непрерывные спектры времен релаксации спирального цис-1,4-полиизопрена (3% S) при 70° (a) и 170° (b) и деформации 50%, рассчитанные графоаналитически (1) и на ЭВМ (2)

деленной степенью точности. С этой степенью точности уравнение (1) имеет бесчисленное множество приближенных решений $H(x)$, среди которых вследствие сглаживающего действия оператора будут сильно и даже сколь угодно сильно различающиеся. В этом одна из главных особенностей некорректных задач. Поэтому, решая приближенно уравнение (1) с экспериментально измеренной левой частью, нельзя гарантировать получение решения, близкого к точному. Для правильного приближенного решения необходима какая-либо априорная информация о характере релаксационной спектрограммы [5–8]. Привлечение априорной информации позволяет сузить класс допустимых спектрограмм и сделать задачу нахождения приближенного решения в таком суженном классе устойчивой, т. е. корректной.

Отмеченные трудности получения релаксационных спектрограмм, связанные с некорректностью, не являются специфическими для релаксационной спектрометрии, они присущи любому виду спектроскопии (оптической, ИК, рентгеновской, мессбаузеровской, радиоспектроскопии и т. д.), так как получение спектрограмм любой природы связано с решением соответствующей обратной некорректной задачи для уравнения типа (1).

В релаксационной спектроскопии возникают те же трудности и проблемы: проблема однозначной интерпретации, устранение искажающего влияния прибора (редукция к идеальному прибору), проблема разрешающей способности. Во многих случаях эти трудности, вытекающие из некорректности, преодолеваются путем совершенствования аппаратуры (уменьшение ширины аппаратурной функции $K(y-x)$ и т. п.). Специфика релаксационной спектроскопии состоит в том, что на первый план здесь выдвигается математическая проблема решения уравнения (1), поскольку аппаратную функцию $K(y-x)$ изменить нельзя.

Существуют различные методы приближенного решения некорректных задач, имеющие общее название методов регуляризации. Их общей основой является то, что некорректная задача приближенно заменяется другой – корректной; решение задачи зависит от параметра, называемого параметром регуляризации; при стремлении параметра к нулю решение стремится к точному.

Для решения уравнения (1) нами был выбран метод статистической регуляризации, описанный в работах [9, 10]. Алгоритм был модифицирован с учетом специфики задачи об определении релаксационных спектрограмм из данных по релаксации напряжения. Соответственно была переработана и дополнена программа для ЭВМ, первоначальный текст которой был взят из работы [10].

Для изучения релаксации напряжения спиральных эластомеров использовали релаксометр растяжения, сконструированный и изготовленный в ИФХ АН СССР.

Для расчета непрерывных и дискретных спектров времен релаксации обрабатывали длительные изотермы релаксации, наблюдаемые в интервале времен релаксации от 1 до $3 \cdot 10^4$ с. Изотермы релаксации напряжения получали через каждые 10° в диапазоне температур от -60 до 250° . Заданная деформация растяжения выбрана в об-

части линейной вязкоупругости (50%). Основная зависимость, получаемая на релаксометре растяжения, — длительная изотерма релаксирующего модуля $E(t)$ от продолжительности t наблюдения.

Непрерывные спектры времен релаксации рассчитывали двумя методами: графоаналитическим и методом статистической регуляризации на ЭВМ ЕС-1022. Графоаналитический метод основан на известных формулах Алфрея и Шварцля — Ставермана, в которых спектральная плотность $H(x)$ выражается через производные релаксирующего модуля $E(y)$ первого и второго порядков. В работе [7] получена общая формула

$$H_n(x) = \frac{1}{(n-1)!} \sum_{k=1}^n (-1)^k \frac{a_{nk}}{(2,303)^k} \left(\frac{d^k E(y)}{dy^k} \right) \Big|_{y=x+\lg n}, \quad n=1, 2 \dots \quad (5)$$

где $y = \lg t$, $x = \lg \tau$, а коэффициенты a_{nk} равны

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

Приближения Алфрея и Шварцля — Ставермана получаются из уравнения (5) при $n=1, 2$. К сожалению, трудности, связанные с численным дифференцированием, не позволяют достаточно надежно определить производные высоких порядков из экспериментальных данных. Поэтому в графоаналитическом методе ограничиваются первым приближением Алфрея

$$H(x) = -\frac{1}{2,303} \frac{dE(y)}{dy} \Big|_{y=x} \quad (7)$$

Непрерывные спектры времен релаксации рассчитывали двумя методами: графоаналитическим по первому приближению Алфрея

$$H(\tau) = -\frac{1}{2,303} \frac{dE(t)}{d \lg t} \Big|_{t=\tau}$$

и методом статистической регуляризации на ЭВМ ЕС-1022.

На рисунке представлены релаксационные спектрограммы, полученные обоими методами. Из этих данных видно, что наблюдается весьма тесная корреляция машинных и «ручных» спектрограмм по положению и числу спектральных линий.

ЛИТЕРАТУРА

- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
- Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. М.: Химия, 1976. 288 с.
- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 289 с.
- Новиков И. А., Чижик А. И., Шабес С. В., Тарасов А. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 206.
- Тихонов А. И., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974. 305 с.
- Бартенев Г. М., Валишин А. А., Панчук И. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 187.
- Bartenev G. M., Valischin A. A., Pantschuk I. I. Plaste und Kautschuk 1977, B, 24, № 3, с. 314.
- Валишин А. А., Зуев Ю. А., Панчук И. И., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1328.
- Турчин В. Ф., Козлов В. П., Малкевич М. С. Успехи физ. наук, 1970, т. 102, № 2, с. 345.
- Туровцева Л. С., Турчин В. Ф. Восстановление распределения частиц по размерам в мутных средах из опытов по рассеянию монохроматического света. М., 1971. (Препринт/Ин-т проблем механики АН СССР).

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
29.XI.1985

COMPARISON OF GRAPHOANALITIC AND COMPUTER METHODS OF CALCULATION OF RELAXATIONAL SPECTRA OF POLYMERS

Bartenev G. M., Valishin A. A., Karasev M. V.

Summary

The possibilities of graphoanalytic and computer methods of calculation of continuous relaxation times spectra of polymers are analysed.