

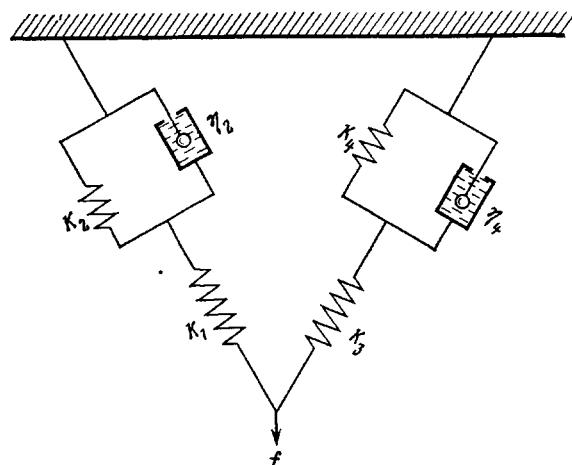
## АВТОКОЛЕБАНИЯ В НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА

Матвеев Ю. И.

В работе [1] было показано, что в определенном диапазоне скоростей растяжения в области вынужденной эластичности в ПЭТФ возбуждаются автоколебания. Позже в работе [2] была предложена качественная феноменологическая теория этого явления, основанная на представлении о том, что автоколебания развиваются в результате взаимодействия упругого деформирования образца и тепловыделения в ходе ориентационного превращения.

Покажем теперь, что на основании нелинейной модели, предложенной в работе [3], можно не только описать появление автоколебаний при растяжении полимерных систем, но и получить аналитические выражения для критической скорости растяжения полимерного образца, начиная с которой возбуждаются автоколебания, установить область времен растяжения, в пределах которой возбуждаются автоколебания, найти частоту автоколебаний в стационарном режиме, а также идентифицировать ряд элементов нелинейной модели по экспериментальным данным.

Для этого рассмотрим решение системы уравнений при постоянной скорости растяжения (т. е. когда  $v = \frac{d\Delta x}{dt} = \text{const}$ ), описывающих нелинейную модель полимерного тела, представленную ниже.



Так как нас будет интересовать установившийся процесс (когда переходными процессами можно пренебречь), ему соответствуют деформации  $\varepsilon = \frac{\Delta x}{l_0} \gg 1$ . В этой области, как было показано в работе [3], задача сводится к решению следующей системы нелинейных уравнений:

$$\left( K_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x_1 - \frac{f_1}{K_1} \right) = f_1$$

$$\left( K_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x_2 - \frac{f_2}{K_3} \right) = f_2$$

$$f = f_1 + f_2 - \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2} \mu$$

$$\Delta x_1 = \Delta x + \frac{f_2}{f_1 + f_2} \mu \Delta x$$

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 + 2 \Delta x \sqrt{\frac{f_2}{f_1 + f_2}} \mu,$$

где  $f_1, \Delta x_1$  — сила и растяжение в первом элементе Александрова — Лазуркина (А—Л);  $f_2, \Delta x_2$  — сила и растяжение во втором элементе А—Л;  $K_1, K_2$  — упругий и энтропийный коэффициенты упругости в первом элементе А—Л;  $K_3, K_4$  — упругий и энтропийный коэффициенты упругости во втором элементе А—Л;  $\eta_2, \eta_4$  — вязкости первого и второго элементов модели;  $f, \Delta x$  — сила и растяжение в направлении этой силы в нелинейной модели;  $l_0$  — длина элемента А—Л (длины обоих элементов принимаются равными);  $\mu = (l_0 / \Delta x)^2$ .

Преобразуем исходную систему уравнений относительно  $\Delta x, f_1$  и  $f_2$

$$\left( K_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x - \frac{f_1}{K_1} \right) = f_1 - \left( K_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \mu \frac{f_2}{f_1 + f_2} \Delta x \quad (1)$$

$$\left( K_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x - \frac{f_2}{K_3} \right) = f_2 - \left( K_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \mu \left( \frac{f_2}{f_1 + f_2} - 2 \sqrt{\frac{f_2}{f_1 + f_2}} \right) \Delta x \quad (2)$$

Рассмотрим решение линейной системы уравнений

$$\left( K_2 + \eta_2 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x - \frac{f_1}{K_1} \right) = f_1$$

$$\left( K_4 + \eta_4 \frac{d}{dt} \right) \left( \Delta x - \frac{f_2}{K_3} \right) = f_2$$

Поскольку уравнения линейной системы независимы, рассмотрим решение первого. Нетрудно показать, что оно имеет следующий вид:

$$f_1 = \frac{K_1^2}{(K_1 + K_2)^2} \eta_2 v (1 - e^{-t/\tau_1}) + \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} v t, \quad (3)$$

где  $\tau_1 = \frac{\eta_2}{K_1 + K_2}$ .

Соответственно решение второго уравнения можно записать как

$$f_2 = \frac{K_3^2}{(K_3 + K_4)^2} \eta_4 v (1 - e^{-t/\tau_2}) + \frac{K_3 K_4}{K_3 + K_4} v t, \quad (4)$$

где  $\tau_2 = \frac{\eta_4}{K_3 + K_4}$ .

Так как в рассматриваемой модели  $\tau_1 \ll \tau_2, K_1 \gg K_2, K_3 \gg K_4$ , выражения (3) и (4) можно упростить. Тогда

$$f_1 \simeq \eta_2 v (1 - e^{-t/\tau_1}) + K_2 v t$$

$$f_2 \simeq \eta_4 v (1 - e^{-t/\tau_2}) + K_4 v t$$

Рассмотрим решение нелинейных уравнений методом Ван-дер-Поля. Для этого запишем

$$f_1^* = \eta_2 v [1 - a(t) e^{-t/\tau_1}] + K_2 v t$$

$$f_2^* = \eta_4 v [1 - b(t) e^{-t/\tau_2}] + K_4 v t$$

Подставим  $f_1^*$  и  $f_2^*$  в уравнения (1) и (2). В результате получим систему уравнений для  $a(t)$  и  $b(t)$

$$\begin{aligned} -\eta_2 v e^{-t/\tau_1} \frac{da}{dt} &= \frac{\mu}{\tau_1} \left[ (K_2 \Delta x - \eta_2 v) \frac{f_2^*}{f_1^* + f_2^*} - \eta_2 \Delta x \frac{f_1^* f_2^* - \dot{f}_1^* f_2^*}{(f_1^* + f_2^*)^2} \right] \\ -\eta_4 v e^{-t/\tau_2} \frac{db}{dt} &= \frac{\mu}{\tau_2} \left[ (K_4 \Delta x - \eta_4 v) \frac{f_2^*}{f_1^* + f_2^*} - \eta_4 \Delta x \frac{f_1^* f_2^* - \dot{f}_1^* f_2^*}{(f_1^* + f_2^*)^2} \right. \\ &\quad \left. - (K_4 \Delta x - \eta_4 v) 2 \sqrt{\frac{f_2^*}{f_1^* + f_2^*}} + \eta_4 \sqrt{\frac{f_1^* + f_2^*}{f_1^*}} \Delta x \frac{f_1^* f_2^* - \dot{f}_1^* f_2^*}{(f_1^* + f_2^*)^2} \right] \end{aligned}$$

Решая полученную систему уравнений относительно  $da/dt$  и  $db/dt$  и ограничиваясь только членами первого порядка малости по  $\mu$ , получим

$$\frac{da}{dt} = -\frac{\mu}{\eta_2 v \tau_1} \varphi_0(a e^{-t/\tau_1}, b e^{-t/\tau_2}) e^{t/\tau_1} \quad (5)$$

$$\frac{db}{dt} = -\frac{\mu}{\eta_4 v \tau_2} \psi_0(a e^{-t/\tau_1}, b e^{-t/\tau_2}) e^{t/\tau_2},$$

где  $\varphi_0(a e^{-t/\tau_1}, b e^{-t/\tau_2}) = v(K_2 t - \eta_2) \frac{f_2^*}{f_1^* + f_2^*} - \eta_2 v t \frac{f_1^* f_2^* - \dot{f}_1^* f_2^*}{(f_1^* + f_2^*)^2}$ ,

$$\begin{aligned} \psi_0(a e^{-t/\tau_1}, b e^{-t/\tau_2}) &= v(K_4 t - \eta_4) \left( \frac{f_2^*}{f_1^* + f_2^*} - 2 \sqrt{\frac{f_2^*}{f_1^* + f_2^*}} \right) - \\ &\quad - \eta_4 v t \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{f_1^*}{f_2^*}} \right) \frac{f_1^* f_2^* - \dot{f}_1^* f_2^*}{(f_1^* + f_2^*)^2}, \end{aligned}$$

$$\dot{f}_1^* = \frac{\eta_2 v a(t)}{\tau_1} e^{-t/\tau_1} + K_2 v, \quad \dot{f}_2^* = \frac{\eta_4 v b(t)}{\tau_2} e^{-t/\tau_2} + K_4 v.$$

Полагая  $K_1 \sim K_3$  и  $K_2 \sim K_4$ , а также рассматривая такие времена, когда  $t/\tau_1 \gg 1$ ,  $t/\tau_2 \ll 1$ , выражения  $f_1^*$  и  $f_2^*$  можно записать следующим образом:

$$f_1^* \sim \eta_2 v + K_2 v t, \quad f_2^* \sim \eta_4 v \left( 1 - b + b \frac{t}{\tau_2} \right),$$

а

$$\frac{f_2^*}{f_1^*} \sim \frac{\tau_2}{\tau_1} \frac{K_3}{K_1} \left[ 1 - b \left( 1 - \frac{t}{\delta_2} \right) \right]$$

Соответственно функции  $\varphi_0$  и  $\psi_0$  в том же приближении равны

$$\varphi_0 \approx v(K_2 t - \eta_2) - \eta_2 v t \left( \frac{f_1^*}{f_2^*} f_2^* - \frac{\dot{f}_1^*}{f_2^*} \right)$$

$$\psi_0 \approx -v(K_4 t - \eta_4) - \eta_4 v t \frac{f_1^*}{2 f_2^*} \left( \frac{f_1^*}{f_2^*} f_2^* - \frac{\dot{f}_1^*}{f_2^*} \right),$$

а система уравнений (5) после усреднения по большому масштабу времени примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} - \mu \frac{t}{\tau_1} \cdot \frac{1}{\tau_2 \left( 1 - b + b \frac{t}{\tau_2} \right)} \cdot \frac{K_1}{K_3} \left[ \frac{\tau_1}{\tau_2 \left( 1 - b + b \frac{t}{\tau_2} \right)} b - a \right] &= \\ = -\frac{\mu}{\tau_1} \left( \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{t}{\tau_1} - 1 \right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{db}{dt} - \mu \frac{t}{\tau_2} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_2^2 \left(1-b+b \frac{t}{\tau_2}\right)^2} \left( \frac{K_1}{K_3} \right)^2 \left[ \frac{\tau_1}{\tau_2 \left(1-b+b \frac{t}{\tau_2}\right)} b - a \right] = \\ = \frac{\mu}{\tau_2} \left( \frac{K_4}{K_3} \cdot \frac{t}{\tau_2} - 1 \right)$$

Принимая  $a=1+\alpha$ ,  $b=1+\beta$ , где  $\alpha \ll 1$ ,  $\beta \ll 1$ , а также  $\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{t}{\tau_1} \ll 1$ , систему уравнений (6) можно преобразовать

$$\lambda\alpha + \beta = \frac{t}{2\tau_2} \quad (7)$$

$$\alpha + \lambda_1 \beta = - \left( \frac{K_3}{K_1} \right)^2 \frac{t}{\tau_1},$$

$$\text{где } \lambda = \frac{1}{2} \cdot \frac{t}{\tau_2} \left( \frac{K_1}{K_3} + \frac{\tau_1}{\mu} y \right), \quad \lambda_1 = \left( \frac{K_3}{K_1} \right)^2 \frac{\tau_2}{\tau_1} \cdot \left( -3 + \frac{t}{\mu} y \right), \quad y = \frac{d}{dt}$$

Преобразуем исходную систему уравнений (7) относительно  $\alpha$  и  $\beta$

$$\left( \xi^2 y^2 + 3\xi y + \frac{A}{\xi} \right) \alpha = \frac{A}{\xi} \quad (8)$$

$$\left[ \xi^2 y^2 + A y - \xi \left( 1 + 3 \frac{K_1}{K_3} \right) \right] \beta = - \frac{K_1}{K_3} \frac{\tau_1}{\tau_2} \xi^2, \quad (9)$$

$$\text{где } A = \frac{K_1}{K_3} \left( \frac{l_0}{v\tau_1} \right)^2, \quad \xi = \frac{t}{\tau_1}, \quad y = \frac{d}{d\xi}.$$

Разный вид левых частей уравнений относительно  $\alpha$  и  $\beta$  связан с тем, что  $[\lambda, \lambda_1] \neq 0$ , т. е. операторы  $\lambda$  и  $\lambda_1$  не коммутируют.

Выражение (8) имеет осциллирующее решение. Однако в данном случае оно не будет представлять интереса, поскольку в силу принятого при выводе системы уравнений (7) допущения о том, что  $t/\tau_1 \gg 1$ , колебания, описываемые этим решением, будут очень быстро затухать. Поэтому основной интерес будет представлять только решение уравнения (9).

Чтобы выяснить, имеет ли это уравнение осциллирующие решения, приведем его к самосопряженному виду. Для этого воспользуемся преобразованием  $\beta = e^{4/2\xi} u(\xi)$ . Тогда однородное уравнение относительно  $u(\xi)$  примет следующий вид:

$$\left[ \xi^2 y^2 + \left( d\xi + \frac{b}{\xi} - \frac{b^2}{4\xi^2} \right) \right] u = 0, \quad (10)$$

$$\text{где } b = A, \quad d = - \left( 1 + 3 \frac{K_1}{K_3} \right).$$

Чтобы уравнение (10) имело осциллирующее решение, необходимо выполнение условия

$$Q(\xi) = \left( d\xi + \frac{b}{\xi} - \frac{b^2}{4\xi^2} \right) > 0 \quad (11)$$

Проанализируем условие (11). При  $\xi \rightarrow 0$ ,  $Q(\xi) \sim - \frac{b^2}{4\xi^2} < 0$ , и поэтому

уравнение (10) не будет иметь осциллирующих решений. Аналогично при  $\xi \rightarrow \infty$ ,  $Q(\xi) \sim d\xi < 0$ , так как  $d < 0$ .

Области осциллирующих решений отвечает условие

$$Q(\xi) = 0$$

или

$$\xi^3 + 3p\xi + 2q = 0, \quad (12)$$

где  $\xi = \frac{\xi}{A}$ ,  $3p = -\frac{1}{A\left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)}$ ,  $2q = \frac{1}{4A\left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)}$ .

Уравнение (12) имеет три действительных решения, причем два из них (положительных) определяют верхнюю  $\xi^u$  и нижнюю  $\xi^l$  границы области автоколебаний

$$\xi^u = \sqrt[3]{\frac{2}{3A\left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)} \cos\left(\frac{\pi-\varphi}{3}\right)} \quad (13)$$

$$\xi^l = \sqrt[3]{\frac{2}{3A\left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)} \cos\left(\frac{\pi+\varphi}{3}\right)} \quad (14)$$

Величина угла  $\varphi$  определяется из условия

$$\cos \varphi = \frac{3}{8} \sqrt[3]{3A\left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)}$$

Так как  $\xi \sim t$ , то из формул (13) и (14) можно получить выражение для области появления колебаний

$$\frac{t^u}{t^l} = \frac{\cos\left(\frac{\pi-\varphi}{3}\right)}{\cos\left(\frac{\pi+\varphi}{3}\right)} \quad (15)$$

Это выражение качественно соответствует результатам, полученным в работе [1]. Действительно, при  $\varphi=0$   $t^u/t^l=1$ . А это означает, что при заданной температуре существует критическая скорость растяжения полимера  $v_u$ , при которой возможно возбуждение автоколебаний, и она может быть найдена из условия

$$\sqrt[3]{3A\left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)}$$

или

$$v_u = \frac{3l_0}{8\tau_1} \sqrt[3]{3\left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)} \quad (16)$$

С учетом выражения (16)  $\cos \varphi = v_u/v$ . При  $v \rightarrow \infty$ ,  $\cos \varphi \rightarrow 0$  и  $\varphi \rightarrow \frac{\pi}{2}$ .

Это означает, что  $t^u/t^l \rightarrow \infty$ , т. е. с ростом скорости растяжения верхняя и нижняя границы не пересекаются, что тоже соответствует экспериментальным результатам работы [1].

Рассмотрим теперь решение уравнения (10) в области времен, удовлетворяющих условию (15), т. е. в области автоколебаний. При переходе от переменной  $\xi$  к  $\zeta$  уравнение (10) можно записать следующим образом:

$$\zeta^2 u'' + Q(\zeta)u = 0, \quad (17)$$

где  $Q(\zeta) = -\alpha\zeta + \frac{1}{\zeta} - \frac{1}{4\zeta^2}$ ,  $\alpha = \left(1+3\frac{K_1}{K_3}\right)A = \frac{64}{27}\left(\frac{v_u}{v}\right)^2$ .

Выражение (17) описывает как начало возбуждения колебаний, так и стационарный режим колебаний и срыв. Чтобы оценить частоту колебаний в стационарном режиме, рассмотрим поведение функции  $Q(\zeta)$  в области от  $\zeta^a$  до  $\zeta^b$ . Видно, что при  $v_n/v < 1$  стационарному режиму соответствует область  $\zeta > 0,5$ . В этой области можно считать (в пределах заданной погрешности), что  $Q(\zeta) = \text{const}$ . Полагая  $Q(\zeta) = \text{const} = a$ , решение уравнения (17) можно свести к решению уравнения Эйлера

$$\zeta^2 u'' + au = 0 \quad (18)$$

Решение уравнения (18) имеет вид

$$\frac{u}{\sqrt{\zeta}} = C_1 \cos(b \ln \zeta) + C_2 \sin(b \ln \zeta), \quad (19)$$

$$\text{где } b^2 = a - \frac{1}{4}.$$

Рассмотрим область  $\zeta_0 = 1$ . В этом случае решение выражения (19) можно записать следующим образом:

$$\frac{u}{\sqrt{\zeta}} \approx C_1 \cos b(\zeta - 1) + C_2 \sin b(\zeta - 1) \quad (20)$$

При  $v_n/v \ll 1$  и  $\zeta_0 = 1$ ,  $b \approx 0,7$ , а частота колебаний

$$\omega \approx 0,7/A\tau_i$$

или

$$\omega \approx \frac{0,3}{\tau_i} \left( 3 + \frac{K_s}{K_1} \right) \left( \frac{v}{v_n} \right)^2 \quad (21)$$

Так как  $\omega$  и  $v_n$  определяются экспериментально, то из выражений (16) и (21) можно найти  $\tau_i$  и  $K_1/K_s$  соответственно

$$\tau_i \approx 0,65 \frac{l_0}{v_n} \quad (22)$$

$$\frac{K_1}{K_s} \approx 0,455 \frac{v_n}{\omega l_0} \left( \frac{v}{v_n} \right)^2 \quad (23)$$

В рамках принятых при решении допущений изменение силы  $f$  (напряжения) при деформации полимерного образца с постоянной скоростью  $v$  можно записать

$$f = f_1^* + f_2^*,$$

где  $f_1^* \approx \eta_2 v$ ,  $f_2^* \approx -\eta_1 v \beta^*$ ,  $\beta^* = \beta_0 \cos \omega(t - t_0)$ ,

или

$$f = f_0 [1 + \beta_0' \cos \omega(t - t_0)], \quad (24)$$

$$\text{где } f_0 = f_1^*, \quad \beta_0' = -\frac{\eta_1}{\eta_2} \beta^*.$$

Полученное выражение для частоты автоколебаний (24) позволяет по экспериментальным данным работы [1] найти величину  $\tau_i$  и тем самым отождествить один из элементов А–Л, входящий в нелинейную модель, с определенным молекулярным механизмом. Заметим, что этому времени при комнатной температуре соответствует энергия активации, которая по порядку величины совпадает с энергией активации  $\gamma$ -перехода в ПЭТФ. Найденная величина энергии активации показывает, что  $\tau_i$ , связано с поворотно-изомерным механизмом.

Выражение (24) наряду с описанием автоколебательного процесса позволяет определить по экспериментальным данным некоторые параметры

ры элементов А–Л в нелинейной модели полимерного тела. Так, зная  $f_0$ ,  $\omega$  и  $v_n$ , можно найти  $\eta_2$ ,  $\tau_1$ ,  $K_1/K_3$  и  $K_1$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кечекьян А. С., Андрианова Г. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 2424.
2. Баренблатт Г. И. Изв. АН СССР. Механика твердого тела, 1970, № 5, с. 121.
3. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1347.

Всесоюзный центральный  
научно-исследовательский институт  
охраны труда

Поступила в редакцию  
24.V.1985

УДК 541.64:535.5

### 9-АНТРИЛМЕТИЛИЗОЦИАНАТЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ

Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Сычева Е. А.,  
Ануфриева Е. В.

Изучение люминесцентного свечения растворов полимеров с ковалентно присоединенными люминесцирующими группами (метками) позволяет решать широкий круг проблем физики и химии полимеров, связанных с исследованием динамических свойств полимерных цепей, конформационных превращений макромолекул, структурной организации сложных и многокомпонентных полимерных систем (блок-сополимеров, сетчатых полимеров, интерполимерных комплексов) [1–3]. Для присоединения люминесцирующих меток к макромолекулам полимеров с различными функциональными группами необходим предварительный синтез ряда реагентов, молекулы которых содержат люминесцирующую группировку и реакционноспособную группу определенного строения [4–6]. Показано, что при изучении меченых полимеров с помощью интенсивно развивающегося метода поляризованной люминесценции [1–3] информативность исследований существенно повышается при применении 9-алкилантраценовых меток [1, 3, 6]. К настоящему времени синтезированы и успешно используются различные антраценсодержащие реагенты (таблица, вещества I–IV), однако ни один из них не позволяет присоединять 9-алкилантраценовые группировки к макромолекулам гидроксил- и аминосодержащих полимеров с удовлетворительным выходом и в достаточно мягких условиях.

Задача настоящей работы – разработка метода синтеза новых антраценсодержащих реагентов – 9-антрилметилизоцианатов (таблица, соединения типа V), удовлетворяющих всем указанным выше требованиям, и изучение их возможностей при получении полимеров с люминесцирующими 9-алкилантраценовыми группами.

Синтез 9-антрилметилизоцианатов (Va и Vб) был осуществлен по следующей схеме:

