

УДК 541.64:539.199

ЯДРО РЕЛАКСАЦИИ, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ОБРАТИМЫЙ ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕЛАКСАТОРОВ

Аскадский А. А., Суров Г. В., Немчинов В. В.,
 Блюменфельд А. Л., Вихаускас З. С.

Предложено новое ядро релаксации, основанное на рассмотрении изменения энтропии системы в ходе релаксационного процесса. Ядро получено при условии, что в ходе релаксации напряжения происходит взаимодействие релаксаторов различной природы, причем в отличие от ранее предложенного ядра рассматривается обратимый характер такого взаимодействия и переход к равновесному состоянию.

Ранее в работе [1] были предложены новые ядра релаксации, основанные на рассмотрении изменения энтропии образца в ходе релаксации напряжения. Первое ядро получено путем анализа кинетики взаимодействия релаксаторов и перехода «продуктов» взаимодействия в нерелаксирующий материал. Под релаксаторами подразумеваются различные кинетические единицы, в том числе отдельные группы атомов (звенья, сегменты), которые взаимодействуют друг с другом в пределах своих кинетических объемов и, перестраиваясь в ходе процесса, переходят в нерелаксирующий материал. При этом речь идет не о химическом взаимодействии, а о взаимодействии физического характера. К такому взаимодействию можно отнести, например, образование микроблоков, т. е. областей с наибольшей плотной упаковкой, играющих роль физических узлов сетки. В процессе релаксации напряжения такие микроблоки могут распадаться и возникать в других местах, что приводит в конечном итоге к снижению релаксирующих напряжений. Можно рассмотреть и другие случаи взаимодействия такого рода. Например, взаимодействие кинетических единиц в пределах отдельных микрополосей может приводить к их слиянию в ходе релаксации напряжения и снятию концентрации напряжения. Таким образом, как отмечено выше, кинетические единицы могут иметь совершенно различную природу. Это приводит к появлению подсистем, которые могут слабо взаимодействовать между собой. Однако, по-видимому, можно выделить однотипные кинетические единицы, которые несут основную ответственность за ход релаксационного процесса.

Если принять, что рассматриваемые релаксаторы однотипны, ядро релаксации имеет вид [1]

$$T_1(t) = - \frac{S_0}{k_B m_1} \left[\frac{1}{(\alpha - \alpha_0) \ln(\alpha - \alpha_0) + (1 - \alpha + \alpha_0) \ln(1 - \alpha + \alpha_0)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right], \quad (1)$$

где α_0 — доля прореагировавших релаксаторов к моменту окончания задания постоянной деформации (величина α_0 была принята [1] для всех материалов постоянной и равной 10^{-10}); α — доля релаксаторов от общего числа кинетических единиц в системе; S_0 — начальная энтропия системы (образца); k_B — константа Больцмана; m_1 — число релаксаторов, способных к взаимодействию.

Величина α зависит от времени и, следовательно, в ходе релаксационного процесса имеет место производство энтропии, т. е. ее рост вследствие перемешивания релаксаторов и нерелаксаторов.

На основании уравнения (1) в работе [1] было рассмотрено два ядра. Первое из них, как было отмечено выше, основано на учете кинетики взаимодействия релаксаторов, которое описывалось в виде односторонней реакции n -го порядка. В этом случае зависимость α от времени имеет вид

$$\alpha(t) = \frac{1}{(1 + k^*t/\beta)^n}, \quad (2)$$

где $k^* = kc_0^{n-1}$, k — константа скорости взаимодействия релаксаторов, c_0 — начальная их концентрация, n — порядок реакции, $\beta = \frac{1}{n-1}$.

Ядро (1) имеет физический смысл только при $\alpha(t) \geq 0,5$. Здесь же можно отметить, что если мы имеем систему разнотипных кинетических единиц, когда каждый тип вносит ощутимый вклад в ход релаксационного процесса, то имеем не одну константу скорости взаимодействия, а несколько. В данном случае ядро (1) усложняется и формально это приводит к появлению спектра времен релаксации. Однако, как показывают проведенные эксперименты и расчеты [1, 3], хорошее описание релаксации напряжения достигается при наличии лишь одной константы скорости взаимодействия.

Второе ядро, основанное на рассмотрении процесса диффузии образовавшихся нерелаксаторов в материале образца, получается при подстановке в уравнение (1) величины $\alpha(t) = at^{\gamma}$, которая является мерой количества мест, занимаемых кинетическими единицами в процессе их беспорядочного блуждания на решетке [2].

В настоящей работе нас будет интересовать вид ядра релаксации, основанный на анализе кинетики процесса взаимодействия релаксаторов и перехода их в нерелаксирующий материал.

Если рассматривать этот процесс как одностороннюю реакцию n -го порядка, то подстановка выражения (2) в уравнение (1) приводит к следующему виду ядра релаксации:

$$T_1(t) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \left\{ \frac{\frac{1}{\left[\frac{1}{(1+k^*t/\beta)^n} - \alpha_0\right] \ln \left[\frac{1}{(1+k^*t/\beta)^n} - \alpha_0\right]} + \frac{\left[1 - \frac{1}{(1+k^*t/\beta)^n} + \alpha_0\right] \ln \left[1 - \frac{1}{(1+k^*t/\beta)^n} + \alpha_0\right]}{-\frac{1}{\ln 0,5}}}{\left[1 - \frac{1}{(1+k^*t/\beta)^n} + \alpha_0\right] \ln \left[1 - \frac{1}{(1+k^*t/\beta)^n} + \alpha_0\right]} \right\} \quad (3)$$

В упрощенном варианте, когда величина $k^*t \ll 1$, ядро (3) упрощается и принимает вид [1].

$$T_1(t) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \left\{ \frac{1}{(k^*t + \alpha_0)[\ln(k^*t + \alpha_0) - 1]} - \frac{1}{\ln 0,5} \right\} \quad (4)$$

Чтобы реально использовать эти ядра для аппроксимации кривых релаксации напряжения или ползучести, необходимо найти интеграл от них для различных длительностей t релаксационного процесса. Такая процедура была проделана в работе [3] с помощью ЭВМ для различных пар параметров k^* и β и для различных длительностей процесса t от 0,5 до 10^5 . Табулированные значения интегралов от переменной части ядра (3) имеются в работе [3].

Как было отмечено выше, в цитируемых работах [1, 3] процесс взаимодействия релаксаторов рассматривался как односторонняя необратимая реакция n -го порядка, т. е. считалось, что провзаимодействующие релаксаторы переходят в нерелаксирующий материал и данный процесс необратим. Именно это обстоятельство потребовало введения условия $\alpha(t) \geq 0,5$. В настоящей работе рассматриваем процесс взаимодействия релаксаторов как обратимую двустороннюю реакцию n -го порядка, кине-

тическое уравнение которой имеет вид

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^n - k(1-\alpha)^n \quad (5)$$

Уравнение (5) записано при условии, что константы скорости прямой и обратной реакции одинаковы и равны величине k . Это приводит к тому, что, когда система переходит в равновесие, доля релаксаторов и нерелаксаторов становится одинаковой и равной 0,5. Уравнение (5) интегрируется до конца только в отдельных частных случаях, например при $n=2$. В общем случае, когда n является дробной величиной, интегрирование можно произвести только численными методами. С целью нахождения зависимости степени превращения α от времени t применили численный метод Рунге – Кутта с автоматическим выбором шага интегрирования (ЭВМ ЕС-4). Задача решалась при выборе пар значений k^* и n , которые соответствуют данным, приведенным в табл. 1 (напомним, что величина β , приведенная в табл. 1, равна $1/(n-1)$). По этим значениям величин α , которые были рассчитаны при различном малом шаге по t , определялись с помощью ЭВМ значения интеграла от переменной части ядра $\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$,

где

$$T_3^*(\tau) = -\frac{1}{(\alpha - \alpha_0) \ln(\alpha - \alpha_0) + (1 - \alpha + \alpha_0) \ln(1 - \alpha + \alpha_0)} + \frac{1}{\ln 0,5} \quad (6)$$

Интегрирование выполняли с помощью ЭВМ при варьировании параметров k^* и β методом трапеций. Численное интегрирование проводили до тех пор, пока при уменьшении шага в 2 раза результат измерений не менялся. При интегрировании функции $T_3^*(\tau)$ на отрезке $(0, t)$ была составлена ФОРТРАН-программа для ЭВМ ЕС-4.

Особенностью ядра релаксации (3) является то, что указанная функция в окрестности $t=0$ имеет большие значения и поэтому применение метода трапеций на этом участке невозможно. Легко показать, что в окрестности $t=0$, например на отрезке $(0; 0,5)$, подынтегральная функция может быть рассчитана по упрощенному соотношению (4). Это вытекает из того факта, что на начальном участке кинетической кривой обратным процессом можно пренебречь и рассчитывать данный участок с помощью уравнения только прямой реакции. Покажем это на конкретном примере. Выберем $n=2$; тогда кинетическое уравнение (5) приобретает вид

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k^* [\alpha^2 - (1 - \alpha)^2]$$

После преобразования соотношения получаем

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k^* (2\alpha - 1) \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) приводит к выражению

$$\alpha = \frac{1 + e^{-2k^*t}}{2} \quad (8)$$

При тех же условиях ($n=2$, $\beta=1$) уравнение для $\alpha(t)$, вытекающее из соотношения (2), т. е. при условии прохождения только прямой реакции, имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{1 + k^*t} \quad (9)$$

Легко убедиться, что соотношения (8), (9) при $t \leq 0,5$ и при $k^*=0,1$ приводят к одинаковым значениям α . Это тем более справедливо, когда величина k^* имеет меньшие значения. Поэтому для расчета интеграла на

Таблица 1

Значения $\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$

t	$\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ при β						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$k^*=0,1$							
0,5	17,57	17,52	17,49	17,47	17,46	17,45	17,45
1	19,06	18,94	18,87	18,83	18,80	18,78	18,77
2	20,74	20,47	20,32	20,23	20,18	20,13	20,11
3	21,70	21,29	21,06	20,93	20,84	20,78	20,73
4	22,37	21,82	21,52	21,35	21,23	21,15	21,10
5	22,88	22,20	21,84	21,62	21,48	21,38	21,32
6	23,29	22,48	22,06	21,80	21,64	21,53	21,46
9	24,17	23,02	22,45	22,12	21,91	21,77	21,68
15	25,15	23,50	22,73	22,31	22,06	21,90	21,79
30	26,14	23,79	22,85	22,38	22,104	21,93	21,82
45	26,40	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
60	26,47	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
90	26,516	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
120	26,520	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
180	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
240	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
300	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
360	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
720	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
1440	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
2880	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
5760	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
10 080	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
10^4	26,521	23,81	22,85	22,38	22,105	21,93	21,82
$k^*=0,01$							
0,5	133,5	133,4	133,4	133,4	133,4	133,4	133,4
1	144,69	144,53	144,50	144,48	144,47	144,46	144,45
2	157,73	157,44	157,36	157,29	157,26	157,23	157,21
3	165,59	165,17	165,02	164,91	164,85	164,80	164,77
4	171,35	170,79	170,57	170,42	170,33	170,26	170,21
5	175,93	175,23	174,94	174,74	174,62	174,54	174,47
6	179,75	178,91	178,54	178,30	178,15	178,04	177,96
9	188,68	187,39	186,79	186,42	186,17	186,00	185,87
15	200,54	198,35	197,29	196,63	196,20	195,89	195,67
30	217,70	213,32	211,11	209,76	208,87	208,26	207,81
45	227,25	220,82	216,55	215,57	214,29	213,41	212,78
60	233,75	225,43	221,22	218,71	217,10	216,01	215,23
90	242,53	230,88	225,14	221,83	219,76	218,38	217,42
120	248,07	233,66	226,82	223,00	220,67	219,14	218,09
180	254,85	236,25	228,08	223,76	221,21	219,56	218,44
240	258,50	237,11	228,36	223,88	221,28	219,61	218,48
300	260,62	237,41	228,42	223,90	221,29	219,61	218,48
360	261,90	237,52	228,43	223,91	221,29	219,61	218,48
720	265,01	237,69	228,45	223,91	221,29	219,61	218,48
1440	265,38	237,69	228,45	223,91	221,29	219,61	218,48
2880	265,39	237,69	228,45	223,91	221,29	219,61	218,48
5760	265,39	237,69	228,45	223,91	221,29	219,61	218,48
10 080	265,39	237,69	228,45	223,91	221,29	219,61	218,48
10^4	265,39	237,69	228,45	223,91	221,29	219,61	218,48
$k^*=0,001$							
0,5	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027
1	1111,7	1111,6	1111,5	1111,4	1111,3	1111,3	1111,2
2	1209,9	1209,6	1209,4	1209,3	1209,1	1209,0	1208,2
3	1268,4	1268,0	1267,7	1267,5	1267,3	1267,2	1267,0
4	1311,2	1310,7	1310,3	1310,1	1309,8	1309,7	1309,5
5	1345,4	1344,7	1344,3	1344,0	1343,8	1343,6	1343,4

Таблица 1 (продолжение)

t	$\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ при β						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
6	1373,9	1373,2	1372,7	1372,4	1372,1	1371,9	1371,7
9	1441,2	1440,0	1439,3	1438,9	1438,6	1438,3	1438,1
15	1532,3	1530,4	1529,3	1528,6	1528,2	1527,8	1527,5
30	1669,9	1666,1	1664,0	1662,7	1661,8	1661,2	1660,7
45	1752,6	1746,7	1743,5	1741,6	1740,3	1739,4	1738,6
60	1813,0	1805,0	1800,6	1798,0	1796,3	1795,1	1794,1
90	1902,3	1889,8	1883,2	1879,2	1876,6	1874,7	1873,2
120	1966,9	1949,9	1940,9	1935,5	1932,0	1929,4	1927,5
180	2061,3	2035,3	2021,6	2013,4	2007,9	2004,0	2001,1
240	2128,4	2093,6	2075,3	2064,3	2056,9	2051,8	2048,0
300	2180,5	2137,0	2114,2	2100,4	2091,3	2084,9	2080,3
360	2222,8	2170,9	2143,7	2127,3	2116,5	2109,0	2103,5
720	2390,4	2293,4	2244,0	2215,0	2196,5	2184,0	2175,1
1440	2536,4	2373,2	2296,8	2255,0	2229,6	2212,9	2201,4
2880	2638,6	2405,2	2310,7	2282,7	2234,6	2216,7	2204,5
5760	2685,1	2409,8	2311,4	2262,9	2234,7	2216,8	2204,5
10 080	2692,0	2409,9	2311,4	2262,9	2234,7	2216,8	2204,5
10^5	2692,5	2409,9	2311,4	2262,9	2234,7	2216,8	2204,5
$k^*=0,0001$							
0,5	7900	7900	7900	7900	7900	7900	7900
1	8543,0	8543,0	8543,0	8543,0	8543,0	8543,0	8543,0
2	9257,0	9257,0	9257,0	9257,0	9257,0	9257,0	9257,0
3	9696,1	9696,1	9696,1	9696,1	9696,1	9696,1	9696,1
4	10 020	10 020	10 020	10 020	10 020	10 020	10 020
5	10 279	10 279	10 279	10 279	10 279	10 279	10 279
6	10 496	10 496	10 496	10 496	10 496	10 496	10 496
9	11 003	11 003	11 003	11 003	11 003	11 003	11 003
15	11 682	11 682	11 682	11 682	11 682	11 682	11 682
30	12 705	12 700	12 699	12 699	12 699	12 699	12 699
45	13 318	13 310	13 309	13 308	13 308	13 308	13 308
60	13 768	13 758	13 756	13 755	13 754	13 754	13 753
90	14 439	14 425	14 421	14 419	14 418	14 417	14 416
120	14 932	14 914	14 909	14 905	14 903	14 902	14 901
180	15 668	15 642	15 633	15 627	15 623	15 621	15 620
240	16 208	16 174	16 161	16 153	16 148	16 145	16 142
300	16 639	16 597	16 580	16 569	16 562	16 558	16 554
360	16 999	16 949	16 928	16 914	16 906	16 900	16 896
720	18 531	18 429	18 381	18 351	18 332	18 319	18 309
1440	20 172	19 963	19 860	19 796	19 755	19 726	19 704
2880	21 886	21 465	21 252	21 122	21 037	20 978	20 934
5760	23 592	22 789	22 382	22 139	21 983	21 877	21 801
10 080	24 827	23 555	22 936	22 583	22 363	22 218	22 117
10^5	26 080	24 104	23 243	22 789	22 520	22 348	22 230
$k^*=0,00001$							
0,5	59 840	59 840	59 840	59 840	59 840	59 840	59 840
1	65 248	65 248	65 248	65 248	65 248	65 248	65 248
2	71 358	71 358	71 358	71 358	71 358	71 358	71 358
3	74 932	74 931	74 931	74 931	74 931	74 931	74 931
4	77 514	77 514	77 514	77 514	77 514	77 514	77 514
5	79 553	79 553	79 553	79 553	79 553	79 553	79 553
6	81 247	81 246	81 246	81 246	81 246	81 246	81 246
9	85 191	85 190	85 190	85 190	85 189	85 189	85 189
15	90 455	90 454	90 453	90 453	90 453	90 452	90 452
30	98 281	98 278	98 277	98 277	98 276	98 276	98 276
45	102 922	102 918	102 916	102 915	102 915	102 914	102 914
60	106 304	106 300	106 297	106 295	106 294	106 294	106 293
90	111 320	111 313	111 309	111 307	111 305	111 304	111 303
120	114 985	114 975	114 970	114 967	114 965	114 963	114 962
180	120 433	120 417	120 409	120 404	120 401	120 398	120 397

Таблица 1 (окончание)

t	$\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ при β						
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
240	124 422	124 401	124 390	124 383	124 379	124 376	124 373
300	127 605	127 577	127 563	127 554	127 549	127 545	127 542
360	130 268	130 233	130 216	130 206	130 199	130 194	130 190
720	141 656	141 581	141 544	141 522	141 507	141 496	141 488
1440	154 141	153 980	153 899	153 850	153 818	153 795	153 778
2880	167 823	167 475	167 298	167 192	167 121	167 071	167 033
5760	182 744	181 990	181 608	181 377	181 223	181 113	181 032
10 080	195 357	193 966	193 256	192 826	192 538	192 335	192 184
10 ⁵	211 967	209 097	207 617	206 718	206 120	205 700	205 393

начальном участке кинетической кривой можно воспользоваться упрощенным выражением ядра $T_3^*(\tau)$ в виде полученного в работе [1] соотношения (4). Данное соотношение легко интегрируется, и интеграл $\int_0^t T_0^*(\tau) d\tau$ на участке $(0; 0,5)$ равен

$$\int_0^t T_0^*(\tau) d\tau = - \frac{S_0}{k_B m_1 k^*} \ln \frac{\ln(k^* t + \alpha_0) - 1}{\ln \alpha_0 - 1} \quad (10)$$

Таким образом, процедура численного расчета интеграла от ядра релаксации (3) при α , согласно соотношению (5), осуществлялась в две стадии: на отрезке $t(0; 0,5)$ интеграл рассчитывался по соотношению (10), а дальше при $t > 0,5$ проводилось численное интегрирование по описанной выше процедуре. В результате проведенных расчетов были получены табулированные значения $\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ при различных парах параметров k^* и β (табл. 1).

Имея эти величины, можно проводить аппроксимацию кривых релаксации напряжения или ползучести.

Прежде чем перейти к описанию экспериментальных данных, коротко остановимся на примененном нами способе аппроксимации. Для этого перепишем уравнение Больцмана в виде

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \sigma_0 \int_0^t T(\tau) d\tau,$$

где $\sigma(t)$ — релаксирующее напряжение, σ_0 — начальное напряжение при $t=0$. С учетом ядра (6) можно записать

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \sigma_0 \frac{S_0}{k_B m_1} \int_0^t T_3^*(\tau) d\tau, \quad (11)$$

где переменная часть ядра $T_3^*(\tau)$ описывается соотношением (6). Если уравнение (11) хорошо описывает ход релаксационного процесса, то в координатах $\sigma(t) - \int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ должна образоваться прямая, тан-

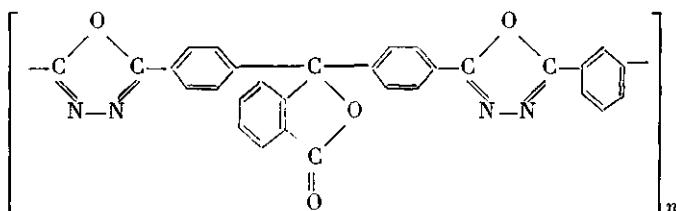
генс угла наклона которой равен $\frac{\sigma_0 S_0}{k_B m_1}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — σ_0 .

Таблица 2

Параметры релаксационных процессов, определенные путем аппроксимации с помощью ядер T_1^* и T_3^*

Образец	$\int_0^t T_1^*(\tau) d\tau$					$\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$				
	σ_0 МПа	$\frac{m_1 k_B}{S_0}$	n	k^* , мин $^{-1}$	r	σ_0 МПа	$\frac{m_3 k_B}{S_0}$	n	k^* , мин $^{-1}$	r
ПОД ($T=120^\circ$, $\epsilon_0=1,685\%$)	49,44	171	6,0	0,01	0,9927	49,64	165	4,33	0,01	0,9928
ЭД-20 ($T=22^\circ$, $\epsilon_0=2,3\%$)	49,65	6737	6,0	0,0001	0,9960	49,46	6917	6,0	0,0001	0,9957

Аппроксимацию релаксационных кривых по соотношению (11) проводили с помощью ЭВМ «Искра-226». Для этого в память ЭВМ были занесены все значения $\int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ в виде массива, который содержал значения данного интеграла при разных выбранных временах t для каждой пары параметров k^* и β . Для аппроксимации применяли метод наименьших квадратов. Экспериментальная зависимость $\sigma(t)$ аппроксимировалась уравнением (11) и автоматически выбирались такие значения пар параметров, при которых сумма квадратов отклонений экспериментальных значений от расчетных была минимальной, а коэффициент корреляции – максимальным. При этом проводилось сравнение с результатами аппроксимации с помощью ядра (3), где степень превращения определяли по уравнению (2) односторонней реакции n -го порядка. Эксперименты осуществляли на образцах эпоксидной смолы ЭД-20, отверженной метилтетрагидрофталевым ангидридом, а также на образцах полиоксадиазола (ПОД) химического строения



Блочные микрообразцы этих полимеров размером $3 \times 3 \times 4,5$ мм испытывали в условиях релаксации напряжения при постоянной деформации, которая для ЭД-20 составляла 2,3% (22°), а для ПОД – 1,685% (120°). Измерения проводили на приборе для микромеханических испытаний [4].

Результаты эксперимента и расчета показаны в табл. 2. В случае ПОД коэффициент корреляции r несколько выше при использовании ядра (6), учитывающего обратимый характер процесса взаимодействия релаксаторов. Остальные параметры, такие, как σ_0 , величина $\frac{m_1 k_B}{S_0}$, характеризующая начальное количество релаксаторов в системе, примерно одинаковы. Несколько различается лишь порядок реакции, который при использовании ядра, основанного на односторонней реакции n -го порядка, равен 6, а основанного на обратимой реакции, – 4,33.

В случае ЭД-20 коэффициент корреляции несколько выше при использовании ядра (3). Все остальные константы практически одинаковы (табл. 2). Таким образом, учет возможности прохождения обратимой реакции при взаимодействии релаксаторов и перехода их в нерелаксирующий материал не приводит к существенному изменению результатов расчета, и для аппроксимации кривых релаксации напряжения можно пользоваться как ядром (3), так и ядром (6), которые обеспечивают высокие коэффициенты корреляции, близкие к единице.

В заключение следует рассмотреть один методический вопрос, который связан с надежностью определения параметров релаксационного процесса путем аппроксимации кривых релаксации напряжения.

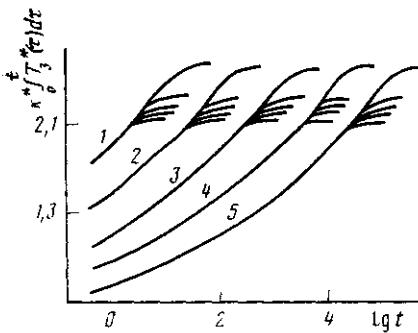


Рис. 1

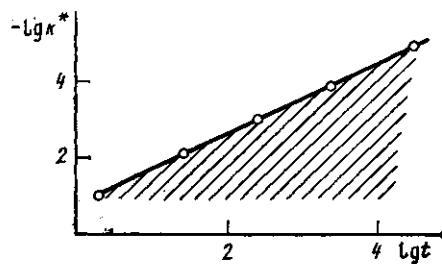


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $k^* \int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ от $\lg t$. $k^* = 0,1$ (1); $0,01$ (2); $0,001$ (3); $0,0001$ (4) и $0,00001$ (5)

Рис. 2. Зависимость минимальной длительности релаксационного процесса, при которой возможно надежное определение параметра β , от k^*

С этой целью нами были построены графики зависимостей $k^* \int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ от $\lg t$ для ядра (6), показанные на рис. 1. Видно, что для каждого выбранного значения константы скорости реакции k^* кривые для разных значений β на начальных участках сливаются, а затем начинают расходиться. Длительность релаксационного процесса, при которой наступает расхождение этих кривых, зависит от k^* : чем выше эта величина, тем при меньших длительностях процесса начинается расхождение зависимостей $k^* \int_0^t T_3^*(\tau) d\tau$ от t . Эта область t и k^* (заштрихована на рис. 2) характеризует длительность релаксационного процесса, которую необходимо реализовать в эксперименте для того, чтобы получить надежные значения величин β , характеризующих порядок реакции. Эксперимент, проведенный при меньших временах t , не позволяет надежно определить порядок реакции. С помощью такого эксперимента можно определить лишь константу скорости. Например, если константа скорости равна $0,1 \text{ мин}^{-1}$, то длительность релаксационного процесса, реализуемая в эксперименте, должна превышать 2 мин, при $k^* = 0,01 \text{ мин}^{-1}$ эта длительность составляет уже 60 мин, и т. д.

Таким образом, с помощью графика на рис. 2 можно определить минимальное время, в течение которого необходимо вести эксперимент по релаксации напряжения для надежного определения параметров процесса. Естественно, что при снижении константы скорости процесса длительность эксперимента должна существенно увеличиваться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 403.
2. Gaylord R. J., Joss B., Bendlar J. T., Di Marzio E. A. // Brit. Polymer. J. 1985. V. 17. № 2. P. 126.
3. Аскадский А. А., Блюменфельд А. Л., Гальперн Е. Г., Чистяков А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 886.
4. Регель В. Р., Бережкова Г. В., Дубов Г. А. // Завод. лаб. 1959. № 1. С. 101.

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

Поступила в редакцию
26.II.1988

**RELAXATION KERNELS TAKING INTO ACCOUNT THE REVERSIBLE
CHARACTER OF RALAXATORS INTERACTION**
Askadskii A. A., Surov G. V., Nemchinov V. V.,
Blyumenfel'd A. A., Vitkhauskas Z. S.

Summary

The new kernels of relaxation is proposed basing on consideration of the change of system entropy in the course of the relaxational process. The kernels was obtained with assumption about the interaction of relaxators of various nature in the course of stress relaxation. Unlike the kernels proposed earlier the reversible character of such interaction and transition into the equilibrium state were considered.