

УДК 541.64:539.199

## СМЫСЛ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННОГО СПЕКТРА

© 2002 г. А. Я. Малкин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Проанализировано понятие о релаксационном спектре. Согласно определению, использование этого понятия представляет собой способ описания свойств материала посредством тех или иных интегральных преобразований экспериментальных данных. Последние всегда доступны лишь в ограниченном диапазоне изменения аргумента, и любой результат измерений может быть получен лишь с некоторой ошибкой. Поэтому смысл определения релаксационного спектра состоит не более, чем в возможной аппроксимации экспериментальных данных. Всегда возможно описание одних и тех же экспериментальных данных с помощью различных аппроксимирующих формул, так что релаксационный спектр в принципе не единствен, и результаты его определения в общем случае не имеют физического смысла. Расчет релаксационного спектра обычно связан с минимизацией того или иного функционала ошибок, показывающего отклонение расчетных величин от экспериментальных точек. Кратко описаны и охарактеризованы основные используемые в настоящее время методы определения релаксационного спектра. Однако если релаксационный спектр появляется в результате теоретического анализа динамики макромолекул, значения характерных времен релаксации приобретают определенный физический смысл. Тогда сопоставление предсказаний поведения материала в тех или иных условиях нагружения, вытекающих из теоретического спектра, с экспериментальными данными позволяет судить о реалистичности молекулярной модели.

### ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Использование спектральных представлений является общим и универсальным методом изучения строения вещества, согласно которому измеряются уровни энергии атомов, молекул, а также макроскопических систем и энергии квантовых переходов между этими уровнями. По существу известные методы состоят в разложении сложного колебательного и вращательного движения на совокупность малых гармонических колебаний. Широкое и успешное применение спектроскопии электромагнитных колебаний в самых различных областях физики и физической химии послужило основанием для анализа возможностей аналогичного подхода в других областях, в частности, в механике. Применительно к рассматриваемой здесь проблеме речь идет о спектроскопии релаксационных

(вязкоупругих) процессов, играющих определяющую роль в поведении реальных полимерных материалов.

Понятие о релаксационном спектре (**РС**), как сказано выше, основано на разложении функции произвольного вида  $\phi(t)$  в ряд Фурье или ее представлении интегралом Фурье

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1)$$

( $F(\omega)$  – фурье-образ некоторой функции  $\phi(t)$ , а  $\omega$  – частота).

В механике полимеров обычно используют разложение функции  $\phi(t)$  в ряд не по частоте, а по временному аргументу  $\theta = \omega^{-1}$ . При этом, если под  $\phi(t)$  понимают функцию релаксации (зависимость относительного напряжения от времени при мгновенном задании постоянной деформации), то непре-

E-mail: Alex\_Malkin@mail.ru (Малкин Александр Яковлевич).

рывный спектр  $G(\theta)$  определяется интегральным уравнением

$$\varphi(t) = \int_0^{\infty} G(\theta) e^{-t/\theta} d\theta \quad (2)$$

Это же выражение для дискретного РС записывается как

$$\varphi(t) = \sum_p^N G_p \delta(t - \theta_p) e^{-t/\theta_p}, \quad (3)$$

где  $\theta_p$  – значения времен релаксации из дискретного (“линейчатого”) спектра,  $G_p$  – амплитуда соответствующей линии,  $N$  – количество линий (дискретных времен релаксации) в РС.

Здесь следует сразу же подчеркнуть существенное различие между спектрами электромагнитных колебаний и механическим РС. Если первые измеряются непосредственно и имеют четкий и однозначный физический смысл как энергетические характеристики реальных конкретных физических процессов, то РС выступает прежде всего как формальная математическая характеристика (отображение) неких реальных процессов, протекающих в линейной области механического поведения материала.

Между тем, понятие о РС чрезвычайно удобно для конкретных приложений в теории вязкоупругости [1, 2], поскольку существует хорошо разработанный математический аппарат работы с Fourier-преобразованиями. Действительно, такие легко измеряемые и широко используемые на практике характеристики свойств полимерных материалов, как динамические функции  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ , известным образом выражаются посредством РС

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} G(\theta) \frac{(\omega\theta)^2}{1 + (\omega\theta)^2} d\theta \quad (4)$$

$$G''(\omega) = \int_0^{\infty} G(\theta) \frac{(\omega\theta)}{1 + (\omega\theta)^2} d\theta$$

Через РС вычисляются также такие важные и непосредственно измеряемые характеристики полимерных материалов, как мгновенный модуль упругости  $G_0$ , ньютоновская вязкость  $\eta_0$  и начальный коэффициент нормальных напряжений  $\zeta_0$ ,

представляющие собой соответственно нулевой, первый и второй моменты РС [4, 5]

$$G_0 = \int_0^{\infty} G(\theta) d\theta, \quad \eta_0 = \int_0^{\infty} \theta G(\theta) d\theta, \quad (5)$$

$$\zeta_0 = \int_0^{\infty} \theta^2 G(\theta) d\theta$$

Наконец, фундаментальное соотношение линейной теории вязкоупругости – интегральный принцип суперпозиции Больцмана–Вольтерры [3–5] также может быть сформулирован с помощью РС. Поэтому вопрос о смысле и методах определения РС бесспорно играет важную роль в механике (реологии) полимеров.

### ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННОГО СПЕКТРА

Как уже говорилось выше, РС не измеряется непосредственно, а вычисляется с помощью некоей математической операции. Поэтому предпочтительнее точнее говорить об “определении”, а не об “измерении” РС.

Прежде всего попытаемся ответить на вопрос, зачем вообще нужен РС, поскольку от этого во многом зависит подход к его определению.

Во многих публикациях при обработке исходных экспериментальных данных (будь то динамические функции или релаксационные кривые) авторы рассчитывают РС, полагая это конечной целью исследования. Видимо, такой подход следует рассматривать лишь как попытку своеобразного “украшения” работы, так как рассчитанный из первичных экспериментальных данных РС сам по себе не является новым результатом и не добавляет никакой информационной ценности к исходным экспериментальным данным.

В сущности, это же относится и к сравнению между собой исследованных материалов по их РС, вычисленным на основании тех или иных экспериментальных данных. Такое сравнение, возможно, представляющее самостоятельный интерес, с таким же успехом может быть проделано по исходным экспериментальным данным, причем достоверность последних выше, чем РС, так как при переходе к РС неизбежны вычислительные ошибки и неопределенности, дополнительные к экспериментальным ошибкам. Поэтому при сопоставлении свойств полимерных материалов с различными ММ, ММР, разветвленности, составом смесей и т.п. – во всех этих случаях пред-

почитательнее опираться на характерные точки исходных экспериментальных данных, нежели на рассчитываемые РС.

Понятие о РС широко используется в физике полимеров, где РС является результатом расчетов динамики цепных молекул. Проблема основывается на представлении полимерной цепочки в виде той или иной механической модели и анализе поведения последней методами статистической физики. Известно огромное количество публикаций в рассматриваемой области, начиная с классических работ [6–9]. Если говорить о расчете РС, то к этому же направлению принадлежат различные варианты “скейлинговых” моделей, продолжающих развиваться до последнего времени и также приводящих к аналитическим выражениям для РС (см., например, работы [10–13]).

В таком случае обработка экспериментальных данных для получения РС имеет ясный смысл – проверка молекулярных моделей и нахождение их параметров. Вместе с тем, в рамках такого рассмотрения не ставится задача независимого определения РС, а лишь решается задача сопоставления теоретических предсказаний с экспериментальными данными.

Молекулярная теория (дающая конкретное выражение для РС) позволяет рассчитывать экспериментально измеряемые функции, прежде всего частотные зависимости динамического модуля, которые сопоставляются с экспериментальными данными. Если форма экспериментальных кривых качественно совпадает с рассчитанной, то речь идет лишь об использовании одной или нескольких экспериментальных точек для численного определения параметров исследуемого материала. Таким образом, здесь решается важная полуобратная задача определения РС заранее известной формы.

К этому же направлению примыкает проблема определения констант (характерных параметров) РС, форма которых задана заранее из любых соображений, возможно, лишь из соображений простоты и удобства дальнейших расчетов, не обязательно связанных с молекулярной моделью. Это – также полуобратная задача, не требующая независимого определения РС.

Наконец, возможен и реально используется на практике собственно механический подход. Необходимость знания РС здесь связана с выполнением прикладных расчетов на основе оценки свойств материала, полученной в достаточно простых модельных экспериментах. Результаты таких экспериментов, например, в виде динамических функций, используются для определения РС, а

последний (на основе принципа суперпозиции) является базой для расчетов поведения вязкоупругого материала в любых произвольных условиях нагружения (деформирования). При этом форма РС может быть задана априорно (как описано выше) либо должна быть определена тем или иным способом на основе эксперимента. Последнее является предметом обратной задачи решения интегрального уравнения типа (1) или (2) или нахождения массива констант в уравнении (3).

В заключение раздела отметим, что все сказанное выше и изложенные ниже методы определения РС относятся к линейной области механического поведения материала, когда отдельные релаксационные моды независимы. Вопрос об определении смысла понятия о РС и его расчете в нелинейной области остается самостоятельной задачей, лежащей вне рамок настоящего рассмотрения.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ

Интегральное преобразование, определяющее РС, может быть решено относительно неизвестного РС аналитически. Однако существуют два обстоятельства, которые препятствуют столь простому и однозначному решению. Во-первых, исходные экспериментальные данные не могут быть получены в необходимо широком временном (или частотном) диапазоне, формально от 0 до  $\infty$ . Во-вторых, экспериментальные данные всегда получаются с той или иной ошибкой. Роль обоих обстоятельств заранее не ясна в силу нелинейности (во времени) процессов релаксации. Поэтому вклад низко- и высокочастотных “хвостов” определен плохо. Столь же неясной и, возможно, неизвестной может быть ошибка, вносимая даже слабыми погрешностями измерений.

В сущности именно этими обстоятельствами, т.е. в конечном счете нелинейностью релаксационного процесса во времени и численных операций, используемых при определении тех или иных вязкоупругих функций, определяется трудность процесса расчета РС.

#### *Полуобратная задача*

Согласно сказанному выше, РС может быть определен, если его форма известна заранее и эксперимент используется для оценки констант заданного распределения. Релаксационные характеристики материала могут быть представле-

ны в виде непрерывной функции. Так, известно, что функция типа Кольрауша, а именно

$$\varphi(t) = e^{-(t/\theta_K)^n} \quad (6)$$

с произвольными константами  $n$  и  $\theta_K$ , часто достаточно хорошо аппроксимирует релаксационное поведение различных материалов. Казалось бы, задача достаточно проста и сводится к определению всего двух констант. Между тем, это не так, поскольку в силу нелинейности функции (6) возможно различное сочетание констант, с одинаковой точностью описывающих одни и те же экспериментальные данные. Доказательство было наглядно продемонстрировано путем модельного численного эксперимента [14]. Как оказалось, разные сочетания констант (практически одинаково хорошо описывающих исходные экспериментальные данные) приводят к существенно различным предсказаниям относительно поведения материала в иных условиях деформаций. При этом ошибка такого предсказания далеко выходит за допустимые пределы (опять-таки в силу нелинейности использованных при расчетах численных преобразований).

Что касается задания дискретных спектров, то, видимо, рационально выбирать аппроксимирующие РС с равномерным распределением вдоль логарифмической частотной оси. Так, РС может быть записан следующим образом:

$$\lg \theta_p = \lg \theta_{\max} + Cp, \quad (7)$$

где  $\theta_p$  – текущее время релаксации,  $\theta_{\max}$  – максимальное значение времени релаксации,  $p$  – порядковый номер,  $C$  – произвольная константа (шаг по логарифмической оси). При этом диапазон задания времен релаксации заранее не определен.

Использование равномерно распределенных вдоль логарифмической оси времен релаксации следует из различных молекулярных (динамических) моделей, например [10], но может рассматриваться и просто как чисто эмпирический прием удобной аппроксимации [15–19]. Детальный математический анализ показал корректность такой аппроксимации, и при этом было ясно сформулировано, что “дискретный РС не обязательно имеет какой-либо физический смысл” (“discrete relaxation... times do not necessarily have any physical meaning”), поскольку выбор распределения времен релаксации вполне произведен [20].

Другой возможный вариант априорного задания эмпирического распределения времен релаксации может быть, например, степенным

$$\theta_p = A \theta_{\max} / p^{-\alpha} \quad (8)$$

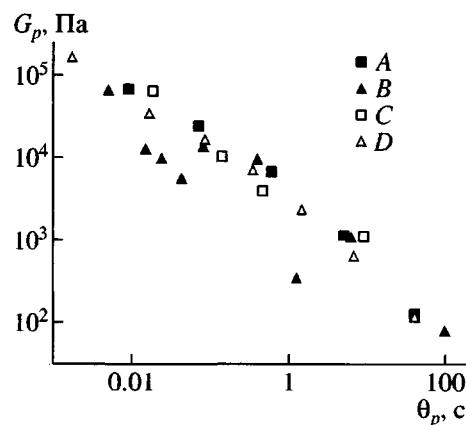


Рис. 1. Результаты расчета дискретного релаксационного спектра  $G_p(\theta_p)$ , выполненные по различным методам: А – эквидистантное распределение времен релаксации по формуле (7); В – распределение времен релаксации по степенному закону (8); С – расчет РС методом линеаризации; D – расчет РС по методу IRIS.

Здесь  $\theta_{\max}$ ,  $A$  и  $\alpha$  – эмпирические константы, а диапазон задания времен релаксации также заранее не определен.

Пример результатов применения различных моделей РС к реальным экспериментальным данным приведен на рис. 1, где представлены результаты вычислений (по работе [21]) дискретного спектра,  $G_p(\theta_p)$ , определяемого уравнением (3). Вычисления осуществляли четырьмя различными методами. Точки А найдены, исходя из модели эквидистантного распределения времен РС по временной оси, как это предполагается формулой (7). Точки В отвечают распределению, описанному степенным законом (8). Точки С получены методом линеаризации РС, а точки D – методом IRIS. Как видно, во всех случаях получаются совершенно различные РС, содержащие неодинаковое количество линий (времен релаксации). Естественно, что и максимальные значения времени релаксации во всех полученных РС не одинаковы, отличаясь на десятичный порядок.

Таким образом, анализ применимости не совпадающих распределений дискретных времен релаксации в РС к одним и тем же экспериментальным данным показал, что разные РС действительно могут вполне удовлетворительно описывать результаты измерений при надлежащем выборе констант [21]. Этот результат может показаться довольно тривиальным, поскольку свидетельствует лишь о возможности многих способов аппроксимации одних и тех же экспериментальных дан-

ных. Однако совсем не тривиально, что такие произвольные РС, как оказалось, дают вполне адекватные и мало различающиеся предсказания относительно механического поведения материала для разных режимов деформации, несмотря на нелинейность использованных расчетных процедур [21]. Пока трудно судить, насколько общим является этот результат.

Вместе с тем, существенным результатом расчетов оказывается очень высокая степень свободы при оценке "крайних" (наибольшего и наименьшего) времен релаксации. Это в свою очередь приводит к тому, что значения интегральных реологических констант (мгновенного модуля упругости и коэффициента нормальных напряжений), которые в определяющей степени зависят именно от крайних значений времен релаксации, оказываются недостоверными. При расчете же вязкости имеет место эффект "компенсации", вследствие чего оказалось, что расчетные значения этой величины мало чувствительны к выбору способа определения РС [21]. Таким образом, следует подходить с особой осторожностью к сопоставлению тех или иных молекулярных характеристик материала с крайними значениями времен релаксации (например, максимальным временем релаксации) из рассчитанного РС.

Использование дискретных РС с априорно заданным распределением времен релаксации является удобным способом аппроксимации экспериментальных данных, поскольку при этом определению подлежит ограниченное число эмпирических констант, например плотность распределения и интен-

сивность спада по временной оси. Самостоятельную задачу составляет выбор границ распределения. Для удобства аппроксимации рекомендуется [22] несколько (ориентировочно на десятичный порядок в обе стороны) расширить область определения РС по сравнению с экспериментальным временным (частотным) "окном". Рекомендуемый расчетный прием, конечно, не означает, что таким образом экспериментальные данные экстраполируются за границы их непосредственного измерения; такое расширение области определения РС представляет собой лишь способ улучшения аппроксимации.

Как и при любом способе описания экспериментальных данных, здесь важен выбор критерия ошибки аппроксимации. Определенную позитивную роль играет также использование статистических методов, применяемых для экспериментов, выполненных при разных модах нагружения [23]. Тем не менее, от выбора критерия достоверности аппроксимации зависит конечный результат. Наиболее очевидный выбор связан с использованием стандартного метода наименьших квадратов. Однако, возможно, такой подход не является наилучшим вариантом, так как различные области РС дают неодинаковый вклад в измеряемые характеристики материала, что хорошо видно, например, из формул (5). Поэтому целесообразно по-разному учесть вклад коротко- и долговременных частей РС. Модифицированный таким образом критерий может основываться, например, на использовании функционала ошибок  $\epsilon$  в такой форме [21]:

$$\epsilon = \frac{1}{2N} \sqrt{\sum_{n=1}^N \left[ \left( \frac{G'_{\text{exp}, n} - G'_{\text{cal}, n}}{G'_{\text{exp}, n}} \right)^2 \left( \frac{\omega_0}{\omega_n} \right)^{\alpha_1} + \left( \frac{G''_{\text{exp}, n} - G''_{\text{cal}, n}}{G''_{\text{exp}, n}} \right)^2 \left( \frac{\omega_0}{\omega_n} \right)^{\alpha_2} \right]}, \quad (9)$$

где подстрочный индекс "exp" отвечает  $N$  экспериментальным точкам, а индекс "cal" – такому же количеству расчетных точек при частотах  $\omega_n$ . Существенным здесь является введение произвольных параметров  $\omega_0$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , которые призваны по-разному отразить вклад различных областей РС в измеряемые параметры.

Целью аппроксимации является минимизация функционала (9), причем получаемые при этом значения констант отнюдь не совпадают с найденными по методу наименьших квадратов (когда  $\alpha_1 = 0$  и  $\alpha_2 = 0$ ).

#### "Некомпьютерные" методы

Хотя "некомпьютерные" (или "докомпьютерные") методы сегодня выглядят устаревшими и практически не применяются, они заслуживают краткого упоминания, поскольку связаны с определенной идеологией расчетов РС, сохраняющей свое значение.

При определении непрерывного РС, основываясь на интегральных преобразованиях типа (2) или (4), заманчивым представляется замена ядер в подынтегральных выражениях на более простые, допускающие прямое интегрирование. Тогда РС выразится через те или иные комбинации производных к экспериментальным кривым. Эти

методы описаны в популярной монографии Ferry [3]. В настоящее время соответствующие подходы практически не применяются из-за неопределенности получаемых результатов и некорректного пренебрежения крайними областями измерений.

Однако в последнее время была предложена оригинальная вычислительная процедура для получения простых расчетных формул при определении РС, по существу развивающая на новом математически строгом уровне близкие по смыслу идеи [24].

Очень ясный по замыслу метод представления РС в виде ограниченного набора дискретных мод известен под названием "метод X" [25]. Суть этого метода состоит в представлении экспериментально найденной релаксационной кривой в координатах  $\ln\phi(t)-t$ . Для линейного вязкоупругого тела с одним временем релаксации такая зависимость должна быть линейной, и наклон прямой естественным образом определяет время релаксации. Если же релаксационная кривая в указанных координатах не прямолинейна, то кривую можно разбить на несколько линейных участков, приписывая каждому свое время релаксации (начиная с наибольшего). Этот очевидный подход, однако, корректен лишь тогда, когда РС состоит из очень небольшого числа далеко отстоящих друг от друга времен релаксации. В противном случае способ разбиения кривой на линейные участки становится произвольным и определение времен релаксации неоднозначным. Подобная коренная трудность присуща всем подобным методам определения РС.

#### *Минимизация нелинейного функционала ошибок*

Использование компьютерных методов в той или иной форме связано с минимизацией функционала ошибок при аппроксимации экспериментальных данных дискретными РС. В качестве исходных экспериментальных данных обычно используют зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ , поскольку они могут быть измерены в очень широком частотном диапазоне, а расчеты базируются на уравнениях (4). В общем случае распределение времен релаксации  $\theta_p$  в РС не задается заранее, а ищется, как и значения парциальных модулей  $G_p$  в формуле (3). Искусство здесь состоит в построении расчетного алгоритма, позволяющего избежать известных трудностей, связанных с использованием нелинейного функционала ошибок, таких, например, как появление отрицательных значений времен релаксации, выбор "истинного" минимума ошибки из нескольких возможных и т.д.

Эта проблема была детально исследована в работах [26–30], а обоснование метода и обобщенный анализ возможных трудностей и ошибок был дан в работе<sup>1</sup> [22]. Согласно мнению Winter, предполагается, что использование двух исходных независимо измеренных экспериментальных функций  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  имеет принципиальное значение для получения достоверных результатов. Задача разработанной программы состояла в получении не "наилучшей" аппроксимации, а лишь набора констант, описывающих экспериментальные данные с заданной достоверностью. Тем самым удается избежать появления "излишних" времен релаксации, а получаемый РС авторы определяют как "экономный" (parsimonious).

Естественно, что предлагаемый метод не дает однозначного определения РС; такая задача и не ставится. Однако утверждается, что при переходе от рассчитанного таким образом РС к непрерывному спектру достигается физически значимое описание динамики макромолекулы (что, однако, никак не подтверждается в цитируемых работах).

#### *Определение релаксационного спектра как некорректная задача – метод регуляризации*

Вычисление РС путем решения любого интегрального уравнения, в которое он входит, является с математической точки зрения некорректной задачей в силу отмеченных выше обстоятельств (возможные ошибки измерений и ограниченность экспериментального "окна"). На это было обращено внимание в работах [14, 31]. Известным способом решения таких задач является применение метода регуляризации по Тихонову. Применение метода для определения РС детально исследовалось в работах [31–38]. Используемый метод, в сущности, также основан на минимизации некоторого функционала ошибок, а процедура вычислений позволяет получать "гладкие" решения в пределах заданных ошибок измерений. Конечно, и в таком подходе остается произвол, связанный с выбором способа оценки точности аппроксимации.

Тем не менее, не останавливаясь на математических деталях, следует сказать, что метод регуляризации в настоящее время является, по-видимому, наиболее удобным способом расчета РС. Существующее программное обеспечение позволяет достаточно быстро и надежно получить РС, прекрасно аппроксимирующий исходные экспериментальные данные.

<sup>1</sup> Авторы цитируемых работ предлагают разработанную ими программу под названием IRIS (см. <http://128.119.70.193/Lab/IRIS.html>).

Успешность применения метода регуляризации для определения РС позволила распространить аналогичный подход на установление соответствия между РС и ММР и предложить на этой основе способ нахождения ММР [39].

### *Линеаризация при расчете релаксационного спектра*

Упомянутые выше компьютерные способы определения РС связаны с оценкой нелинейного функционала ошибок. Эта нелинейность, присущая задачам теории вязкоупругости, оставляет место дополнительным сомнениям, связанным с неоднозначностью решения задачи об определении РС. Конечно, такая неоднозначность не влияет на точность аппроксимации и, возможно, несущественна, если результаты расчетов не претендуют на получение некоего "истинного" РС. И все же существует метод получения однозначного РС, основанный на линеаризации функционала ошибок [40, 41].

Линеаризация достигается путем разложения экспериментальных функций, частотных зависимостей компонент динамического модуля или временной зависимости релаксационного модуля в степенные ряды и оценки вклада членов ряда за пределами экспериментального "окна".

Затем, путем выбора оптимальных значений коэффициентов этих рядов достигается минимизация ошибки аппроксимации. Естественно, что по отношению к коэффициентам рядов задача минимизации становится линейной. Программное обеспечение метода сводится к использованию известных алгоритмов.

Метод линеаризации, хотя и дает однозначные значения параметров РС, тем не менее, как и рассмотренные выше методы, не может претендовать на получение наиболее "надежного" РС по сравнению с иными подходами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По определению, РС – это фурье-образ релаксационной функции. Нахождение РС из экспериментальных данных не представляет собой ничего иного, нежели метод их аппроксимации с помощью интегрального преобразования того или иного типа. Способ и точность аппроксимации зависят от широты изменения аргумента для исходных экспериментальных данных и возможных ошибок измерений. Результаты измерений с одинаковой точностью могут быть представлены совершенно различными РС, что делает некорректным вопрос о том, какой РС считать "истинным".

В этом отношении справедливо суждение о том, что "никакой линейчатый спектр (каким бы методом он ни был получен) не может рассматриваться как истинный спектр" ("no line spectrum – produced by whatever method – is ever the *true* spectrum") [17], а выбор алгоритма для расчета РС – это вопрос "скорее личного вкуса, нежели объективной необходимости" ("personal preference rather than objective definition") [22]. Результаты работы [21], в которой была продемонстрирована равнозначность различных способов аппроксимации даже при дальнейшем использовании РС в различных нелинейных операциях, вполне подтверждают высказанные суждения.

Таким образом, по базовому определению, РС – не более, чем способ аппроксимации экспериментальных данных в пределах точности измерений, удобный для различных операций в рамках теории вязкоупругости сплошных сред.

Вместе с тем, самостоятельную область исследований представляет расчет РС и его экспериментальная проверка, связанные с описанием механического поведения различных молекулярных моделей (или динамики полимерных цепей). В этом случае сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными может явиться дополнительным аргументом для суждений о реалистичности той или иной молекулярной модели и отвечающего ей РС, который здесь имеет определенный физический смысл.

Автор благодарен В.И. Иржаку, дискуссия с которым показала необходимость написания настоящей статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gross B. Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity. Paris: Hermann, 1953.
2. Tschoegl N.W. The Phenomenological Theory of Linear Viscoelasticity. An introduction. Berlin: Springer, 1989.
3. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
5. Malkin A.Ya. Rheology. Fundamentals. Toronto-Scarborough: Chem. Tech. Publ., 1994.
6. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 563.
7. Готлиб Ю.Я., Волькенштейн М.В. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. С. 1936.
8. Rouse P. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1272.
9. Zimm B. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 269.

10. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
11. *Doi M., Graessley W.W., Helfand E., Pearson D.S.* // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1900.
12. *McLeish T.C.B., Larson R.G.* // J. Rheol. 1998. V. 42. P. 81.
13. *Гомлиб Ю.Я., Тощевиков В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 833.
14. *Malkin A.Ya.* // Rheol. Acta. 1990. V. 29. P. 512.
15. *Kaschta J., Schwarzl R.R.* // Rheol. Acta. 1994. V. 33. P. 517.
16. *Emri I., Tschoegl N.W.* // Rheol. Acta. 1993. V. 32. P. 311.
17. *Tschoegl N.W., Emri I.* // Rheol. Acta. 1993. V. 32. P. 322.
18. *Emri I., Tschoegl N.W.* // Rheol. Acta. 1997. V. 36. P. 303.
19. *Brabec C.J., Rögl H., Schrausberger A.* // Rheol. Acta. 1997. V. 36. S. 667.
20. *Lin Y.* // Rheol. Acta. 1999. V. 38. P. 357.
21. *Malkin A.Ya., Masalova I.* // Rheol. Acta. 2001. V. 40. P. 261.
22. *Winter H.H.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1997. V. 68. P. 225.
23. *Адамов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1023.
24. *Anderssen R.S., Davies A.R.* // J. Rheol. 2001. V. 45. P. 1.
25. *Tobolsky A.V., Murakami K.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 40. P. 443.
26. *Baumgaertel M., Winter H.H.* // Rheol. Acta. 1987. V. 28. P. 511.
27. *Baumgaertel M., Schrausberger A., Winter H.H.* // Rheol. Acta. 1990. V. 29. P. 400.
28. *Baumgaertel M., Winter H.H.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1992. V. 44. P. 15.
29. *Winter H.H., Baumgaertel M., Soskey S.* // Techniques in Rheological Measurements / Ed. by Collyer A.A. London: Chapman and Hall, 1993.
30. *Jackson J., DeRosa M., Winter H.H.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2427.
31. *Honerkamp J.* // Rheol. Acta. 1989. V. 28. P. 363.
32. *Honerkamp J., Weisse J.* // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 4372.
33. *Honerkamp J.* // Rheol. Acta. 1989. V. 28, P. 363.
34. *Honerkamp J., Weisse J.* // Continuum Mech. Thermodyn. 1990. V. 2. P. 17.
35. *Elster C., Honerkamp J.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 310.
36. *Elster C., Honerkamp J., Weisse J.* // Rheol. Acta. 1991. V. 30. P. 161.
37. *Honerkamp J., Weisse J.* // Rheol. Acta. 1993. V. 32. P. 65.
38. *Mead D.W.* // J. Rheol. 1994. V. 38. P. 1769.
39. *Thimm W., Friedrich Ch., Marth M., Honerkamp J.* // J. Rheol. 1999. V. 43. P. 1663.
40. *Malkin A.Ya.* // Abstrs. Proc. 12 Int. Annual Meeting PPS-12. Sorrento, Italy, 1996. P. 53.
41. *Malkin A.Ya., Kuznetsov V.V.* // Rheol. Acta. 2000. V. 39. P. 379.

## The Meaning and Methods of Determination of a Relaxation Spectrum

A. Ya. Malkin

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—The notion of a relaxation spectrum is analyzed. By definition, a relaxation spectrum is a way of describing the properties of a material via one or another integral transformations of experimental data. These data are always available only within a limited range of the argument values, and any measurement result may be obtained only with a certain experimental error. Therefore, the determination of a relaxation spectrum is nothing more than method of possible approximation of experimental data. The same experimental data can always be described using different approximating formulas; therefore, in principle, a relaxation spectrum is not unique, and the results of its determination have no physical meaning in the general case. The calculation of a relaxation spectrum usually involves the minimization of one or another error functional, which shows the deviation of the calculated values from the experimental points. The main methods presently used for determining a relaxation spectrum are briefly described and characterized. However, if the relaxation spectrum appears as a result of the theoretical analysis of macromolecular dynamics, the values of the characteristic relaxation times acquire a definite physical meaning. In this case, the comparison of the predicted behavior of the material under any loading conditions (as follows from the theoretical spectrum) with the experimental data makes it possible to evaluate the plausibility of the molecular model.