

УДК 541.64:532.135

ПРИМЕНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО РЕЛАКСАЦИОННОГО СПЕКТРА ПРИ ОПИСАНИИ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

© 2006 г. А. Я. Малкин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.02.2005 г.

Принята в печать 12.07.2005 г.

Для описания вязкоупругих свойств полимерных материалов предложено использовать непрерывный релаксационный спектр вместо обычно применяемого при практических расчетах дискретного спектра распределения времен релаксации. Предполагается, что для расплавов и растворов полимеров такой спектр имеет вид степенной функции и ограничен сверху некоторым значением максимального времени релаксации. Спектр определяется тремя константами: верхней границей (максимальным временем релаксации), наклоном в логарифмических координатах (показателем степени) и высотой (форм-фактором). Необходимость отыскания малого числа параметров является преимуществом по сравнению с необходимостью поиска большого числа констант в рамках представлений о дискретном спектре времен релаксации и отвечающих им весов. Центральное предположение состоит в идее о возможности однозначного определения параметров непрерывного спектра из экспериментально найденных интегральных характеристик (моментов) вязкоупругого поведения материала: вязкости, коэффициента нормальных напряжений и площади под релаксационной кривой после прекращения установившегося течения. Показано, что предлагаемый выбор формы релаксационного спектра позволяет адекватно описать особенности вязкоупругого поведения расплавов полимеров различной ММ.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о смысле и методах вычисления релаксационного спектра полимеров в последнее время вновь привлекает внимание многих исследователей [1–4], что не в последнюю очередь связано с развитием современных вычислительных (компьютерных) методов.

Согласно строгой формулировке, утверждается (см., например, работы [5, 6]), что если зависимость напряжения от времени описывается некоторой убывающей до нуля функцией $\sigma = \sigma_0\phi(t)$, (σ_0 – начальное напряжение), то релаксационная функция $\phi(t)$ всегда может быть представлена в виде интегрального преобразования

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-t/\tau} d\tau, \quad (1)$$

E-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru (Малкин Александр Яковлевич).

где функция $G(\tau)$ называется релаксационным спектром (РС). Здесь существенно, что согласно базовому определению функция $G(\tau)$ не измеряется, а вычисляется из экспериментальных данных как решение интегрального уравнения (1).

Как видно, РС представляет собой в общем случае непрерывную функцию. В силу хорошо известных теорем интегральное преобразование (1) с любой заданной точностью может быть представлено в виде суммы экспонент, а именно:

$$\phi(t) = \sum_0^N G_n e^{-t/\tau_n} \quad (2)$$

В этом выражении пары величин (времена релаксации τ_n и отвечающие им веса G_n) представляют собой дискретный, или линейчатый, спектр времен релаксации, а N – число релаксационных мод.

В реальной экспериментальной практике РС обычно рассчитывают из измеренных частотных зависимостей компонент динамического модуля –

модуля упругости $G'(\omega)$ и потерю $G''(\omega)$, где ω – частота. Такой подход к определению РС связан с тем, что использование современных экспериментальных методов и даже серийных приборов позволяет довольно просто варьировать частоту в очень широких пределах – не менее пяти-шести десятичных порядков, что усиливает достоверность расчета РС.

Связь между $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, с одной стороны, и РС, $G(\tau)$, с другой стороны, выражается следующими интегральными преобразованиями:

для непрерывного спектра

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} d\tau, \\ G''(\omega) &= \int_0^{\infty} G(\tau) \frac{(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} d\tau \end{aligned} \quad (3)$$

для дискретного спектра

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \sum_0^N G_n \frac{(\omega\tau_n)^2}{1 + (\omega\tau_n)^2}, \\ G''(\omega) &= \sum_0^N G_n \frac{(\omega\tau_n)}{1 + (\omega\tau_n)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Хотя РС, согласно уравнению (1), вводится как некоторая формально определяемая функция, его значение в механике и физике полимеров на самом деле велико. В механике полимеров посредством принципа Больцмана–Вольтерры и соответствующих интегральных преобразований через РС представляется связь между напряжениями и деформациями в любых модах механического поведения материала [5, 6]. При этом, хотя понятие о РС относится к области линейной вязкоупругости, любое нелинейное обобщение все равно опирается на свойства материала, определенные через РС, рассчитанный для линейной области механического поведения полимера.

В физике полимеров понятие о РС играет центральную роль в описании динамики макромолекулярных цепей. При этом общим при моделировании поведения макромолекулы является ее разбиение на конечное число независимых сегментов, что автоматически приводит к представлению свойств цепи через дискретный РС.

Начиная с самых первых работ такого толка, распределение времен релаксации в молекулярно-кинетических моделях оказывалось степенным и представлялось выражением вида [7, 8]:

$$\tau_n = \tau_{\max} n^{-\alpha}, \quad (5)$$

где τ_{\max} – максимальное время релаксации, а показатель α принимал строго фиксированные значения, которые до некоторой степени зависят от применяемой молекулярно-кинетической модели. Например, РС со значением $\alpha = -1/2$ называют “спектром Бики–Ферри” [8].

В повседневной практике представления данных по вязкоупругим свойствам полимерных материалов, в частности расплавов и растворов полимеров, практически всегда оперируют расчетами дискретных РС. Поиск РС по своей сути, как любое решение интегрального уравнения рассматриваемого типа, является обратной некорректной задачей, решение которой в принципе неоднозначно и, возможно, неустойчиво по отношению к слабой вариации исходных экспериментальных данных [9, 10]. В связи с этим в литературе предлагались и анализировались различные подходы к расчету РС. Подробнее данный вопрос рассмотрен в обзоре [3].

При этом неоднократно многими авторами подчеркивалось, что получаемый результат в принципе неоднозначен, и использование как того или иного расчетного метода, так и формы дискретного РС – вопрос свободного выбора [1, 3, 11]. Однако высказывалась и иная точка зрения, согласно которой результаты расчета РС являются устойчивыми при формулировке цели выбора РС как способа минимизации стандартного функционала ошибок [4]. В указанной работе констатировалось, что “не имеет значения неединственность решения … поскольку любой набор параметров, реализующий минимум (функционала ошибок), дает равноценную аппроксимацию искомого распределения РС”. Это, видимо, есть общее справедливое утверждение. Действительно, использование различных аппроксимирующих выражений для дискретного РС дает в среднем временном (частотном) диапазоне практически совпадающие результаты при вычислении экспериментально измеряемых вязкоупругих функций [12]. Однако известны и обратные примеры, показывающие, что результаты вычисле-

ний поведения вязкоупругого материала, основанные на различных аппроксимациях, неустойчивы и даже “в среднем” дают несовпадающие результаты (см. пример, обсуждаемый в работе [10]).

Еще более сложен вопрос об интегральных характеристиках РС. Хотя в работе [4] утверждается, что “непохожие на первый взгляд результаты различных восстановлений РС согласуются по интегральным характеристикам” на самом деле именно в этом и заключается одна из существенных проблем выбора оптимальной формы РС. Дело в том, что, как было показано в работе [12], проблемы возникают тогда, когда определяющими для интегральных характеристик материала оказываются крайние времена релаксации, например максимальное время релаксации в дискретном РС. Именно от него в основном зависит такой параметр, как коэффициент нормальных напряжений. В подобных случаях неоднозначность выбора РС становится критическим фактором. И если принимать тезис о принципиальной неединственности выбора дискретного РС, то эта трудность становится непреодолимой. Причина заключается прежде всего в необходимости отыскания большого числа независимых параметров в рамках поисков дискретного РС.

Тем не менее, обсуждаемая проблема может быть снята, если перейти от дискретного к непрерывному РС. Это определяется тем, что при формулировке непрерывного РС используется крайне ограниченное количество свободных параметров, которые достаточно легко и просто и при этом однозначно находятся из экспериментальных данных.

В связи с изложенным задачи настоящей работы состоят в анализе возможностей использования непрерывного РС для представления экспериментальных данных по вязкоупругим свойствам полимера, а также выборе оптимальной формы такого спектра и установление его связей с измеряемыми интегральными параметрами. Такой подход позволяет исключить неоднозначность при расчете как самого РС, так и предсказываемых деформационных свойств материала.

ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В работе [12] было показано, что при решении обратной задачи расчета спектра по данным динамических испытаний (т.е. при использовании формул (4)), вне зависимости от конкретного способа вычислений, расчетные точки располагаются примерно на одной прямой в логарифмических координатах. Этот результат подсказывает, что дискретный спектр может неплохо аппроксимироваться выражением типа

$$\tau_n = \tau_{\max} \Delta^{-n}, \quad (6)$$

где τ_n – значение n -го времени релаксации, τ_{\max} – максимальное (крайнее) значение времени релаксации в спектре, Δ – шаг по временной шкале.

Такой спектр формально записывается как

$$G(\tau) = \sum_{n=0}^{n=N} K_n \tau^{-\alpha} \delta(\tau - \tau_n)$$

Здесь δ – дельта-функция, равная единице при всех значениях $\tau = \tau_n$ и нулю во всех остальных точках временной шкалы.

При переходе к непрерывному спектру функция $G(\tau)$ запишется как

$$G(\tau) = K_0 \tau^{-\alpha} \quad (7)$$

причем предполагается, что данная функция существует при значениях аргумента от нуля до некоторого максимального значения τ_{\max} .

Таким образом, непрерывный релаксационный спектр определяется тремя константами – границей существования, т.е. максимальным временем релаксации τ_{\max} , углом наклона α и высотой K_0 .

Представление релаксационных свойств полимера непрерывной функцией степенного типа встречается в литературе (см., например, работы [1, 13]). Было показано, что РС такого типа вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные по частотным зависимостям компонент динамического модуля.

Существенно, однако, каким образом можно однозначно определять параметры такого РС, не решая обратной задачи, т.е. не используя форму-

лы (1) или (3). Именно в ответе на этот вопрос заключается основная цель дальнейшего рассмотрения. Предлагаемый общий способ решения поставленной задачи состоит в использовании интегральных моментов РС и их прямом сопоставлении с экспериментальными данными. При этом под k -м X_k моментом РС понимается следующее выражение:

$$X_k = \int_0^{\tau_{\max}} \tau^k G(\tau) d\tau = \int_0^{\tau_{\max}} K_0 \tau^{k-\alpha} d\tau \quad (8)$$

Для целей настоящей работы существенно, что несколько первых моментов РС имеют определенный физический смысл и поддаются прямому экспериментальному измерению.

Нулевой момент РС ($k = 0$) есть мгновенный модуль упругости

$$G_0 = X_0 = \int_0^{\tau_{\max}} G(\tau) d\tau = \frac{K_0}{1-\alpha} \tau_{\max}^{1-\alpha} \quad (9)$$

При динамических испытаниях расплавов полимеров мгновенный модуль упругости отвечает высокочастотному пределу частотной зависимости модуля накопления $G'(\omega)$. Четко выраженное плато экспериментально наблюдается только для монодисперсных полимеров. При испытаниях полидисперсных полимеров такое плато отсутствует, и имеет место возрастание модуля с уменьшением наклона зависимости $G'(\omega)$. В выражении (9) этому должно соответствовать некоторое значение показателя α . Действительно, мгновенный модуль упругости, согласно формуле (9), может быть определен только, если $\alpha < 1$. В противном случае, согласно выражению (9), величина G_0 оказывается отрицательной, что не имеет смысла.

Первый момент РС ($k = 1$), согласно линейной теории вязкоупругости [6], равен наибольшей ньютоновской вязкости жидкости

$$\eta_0 = X_1 = \int_0^{\tau_{\max}} \tau G(\tau) d\tau = \int_0^{\tau_{\max}} K_0 \tau^{1-\alpha} d\tau = \frac{1}{2-\alpha} K_0 \tau_{\max}^{2-\alpha} \quad (10)$$

Для аномально-вязких (нелинейных) сред речь идет именно о ньютоновской вязкости как линейном пределе зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига.

Второй момент РС ($k = 2$) имеет физический смысл начального коэффициента нормальных напряжений ζ_0 [6]:

$$\begin{aligned} \zeta_0 = X_2 &= \int_0^{\tau_{\max}} \tau^2 G(\tau) d\tau = \int_0^{\tau_{\max}} K_0 \tau^{2-\alpha} d\tau = \\ &= \frac{1}{3-\alpha} K_0 \tau_{\max}^{3-\alpha} \end{aligned} \quad (11)$$

Величина второго момента может экспериментально определяться и по-иному. Действительно можно измерить зависимость касательных напряжений от времени $\tau(t)$ после прекращения стационарного течения в линейной области. Тогда, как показано в работе [6] (формула (4.15)), площадь S_τ под релаксационной кривой выражается как

$$S_\tau = \dot{\gamma} \int_0^{\infty} \tau^2 G(\tau) d\tau = \frac{\tau_s}{\eta_0} \int_0^{\infty} \tau^2 G(\tau) d\tau = \dot{\gamma} X_2, \quad (12)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига в режиме, предшествующем релаксации, и τ_s – значение касательного напряжения, с которого начинается релаксация.

Очевидна связь между S_τ и ζ_0 :

$$X_2 = \zeta_0 = \frac{S_\tau}{\dot{\gamma}} \quad (13)$$

Таким образом, если не считать плохо экспериментально определяемого мгновенного модуля упругости, введены два параметра, измеряемые вполне надежно в опытах по стационарному течению вязкоупругой жидкости – η_0 и ζ_0 . Однако в выражение для РС входят три константы (K_0 , τ_{\max} и α). Поэтому необходимо ввести третий достаточно просто измеряемый интегральный параметр.

Таким параметром может быть третий момент РС ($k = 3$), который экспериментально может быть определен через площадь под кривой релаксации нормальных напряжений. Действительно, релаксация первой разности нормальных напря-

жений после прекращения установившегося сдвигового течения $\sigma(t)$ описывается формулой

$$\sigma(t) = 2\dot{\gamma}^2 \int_0^\infty \tau^2 G(\tau) e^{-t/\tau} \left(1 + \frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (14)$$

В результате интегрирования получаем

$$\begin{aligned} S_\sigma &= 2\dot{\gamma}^2 \iint_0^\infty \tau^2 G(\tau) e^{-t/\tau} \left(1 + \frac{t}{\tau}\right) d\tau dt = \\ &= 4\dot{\gamma}^2 \int_0^{\tau_{\max}} \tau^3 G(\tau) d\tau = \frac{4}{4-\alpha} \dot{\gamma}^2 K_0 \tau_{\max}^{4-\alpha} \end{aligned} \quad (15)$$

или

$$X_3 = \frac{S_\sigma}{4\dot{\gamma}^2} \quad (16)$$

Итак, формулы (10), (11) (или (13)) и (16) экспериментально задают три величины, прямо связанные с моментами РС и тем самым определяющие три входящие в него параметра.

Можно записать еще несколько соотношений, удобных для практического применения и вычисления параметров РС.

Во-первых, из некоторой комбинации экспериментально измеряемых параметров напрямую находится параметр α в РС:

$$M \equiv \frac{\eta_0 S_\sigma}{\zeta_0^2} = \frac{4(3-\alpha)^2}{(4-\alpha)(2-\alpha)} \quad (17)$$

Во-вторых, затем, после нахождение α , максимальное время релаксации τ_{\max} также без особых проблем определяется из эксперимента по формуле

$$\tau_{\max} = \frac{3-\alpha}{2-\alpha} \frac{\zeta_0}{\eta_0} \quad (18)$$

И наконец, в-третьих, из одной из записанных выше формул находится K_0 :

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{(2-\alpha)\eta_0}{\tau_{\max}^{2-\alpha}} = \frac{(3-\alpha)\zeta_0}{\tau_{\max}^{3-\alpha}} = \\ &= \frac{(3-\alpha)S_\tau}{\dot{\gamma}\tau_{\max}^{3-\alpha}} = \frac{(4-\alpha)S_\sigma}{4\dot{\gamma}^2 \tau_{\max}^{4-\alpha}} \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, получается однозначное соответствие между экспериментально измеряемыми интегральными характеристиками вязкоупругого поведения полимерного материала и тремя параметрами, полностью определяющими положение и форму искомого РС.

Теперь важно понять, насколько реалистичны предсказания вязкоупругого поведения полимера, даваемые исходя из спектральной функции (7). Ответ можно получить, варьируя входящие в нее параметры и сравнивая с тем массивом экспериментальных данных, которые известны для полимерных расплавов. Наиболее представительными в этом отношении являются частотные зависимости компонент динамического модуля $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, вычисляемые по формулам (4), но с верхним пределом, равным τ_{\max} , а не бесконечности.

На рис. 1 представлены зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, вычисленные для одного значения $\alpha = 0.9$, и варьируемых величин предела τ_{\max} . Как видно, спектральная функция в форме (7) дает вполне реалистичные предсказания относительно сдвига зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ по частотной шкале. Поэтому можно полагать, что использование экспериментально определенной величины τ_{\max} действительно позволяет сопоставить положение зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ с молекулярными параметрами полимера, и прежде всего с его ММ, как это хорошо известно из многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Существенно, однако, что использование спектрального представления в форме (7) придает значению τ_{\max} однозначность, необходимую для таких оценок. Поскольку при построении рис. 1 было принято, что $\alpha < 1$, зависимости $G'(\omega)$ выходят на плато высокоэластичности.

Рассмотрим теперь роль показателя степени α . Результаты соответствующих расчетов показаны на рис. 2. Наиболее интересный предсказываемый эффект заключается в существовании плато высокоэластичности при $\alpha < 1$ и трансформация зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\alpha)$ по мере увеличения α с исчезновением плато при более высоких значениях α . Такой характер измерения формы частотной зависимости динамического модуля может быть связан, например, с расширением ММР и переходом от моно- к полидисперсным образцам, так что значения α могут коррелировать с шириной

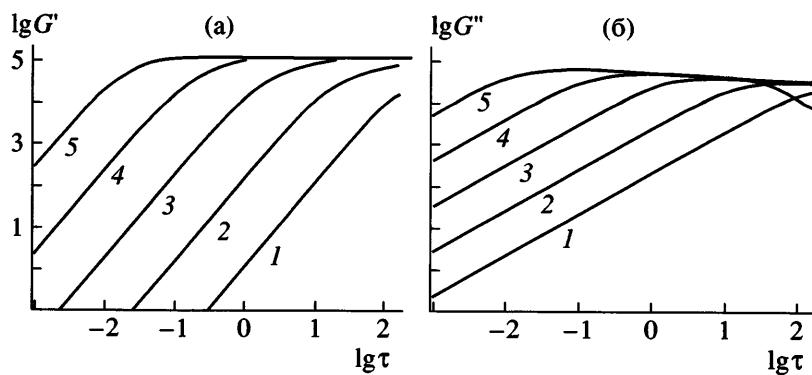


Рис. 1. Частотные зависимости G' (а) и G'' (б) при фиксированном значении показателя степени $\alpha = 0.9$ и варьируемых величинах границы спектра $\tau_{\max} = 0.01$ (1), 0.1 (2), 1 (3), 10 (4) и 100 с (5).

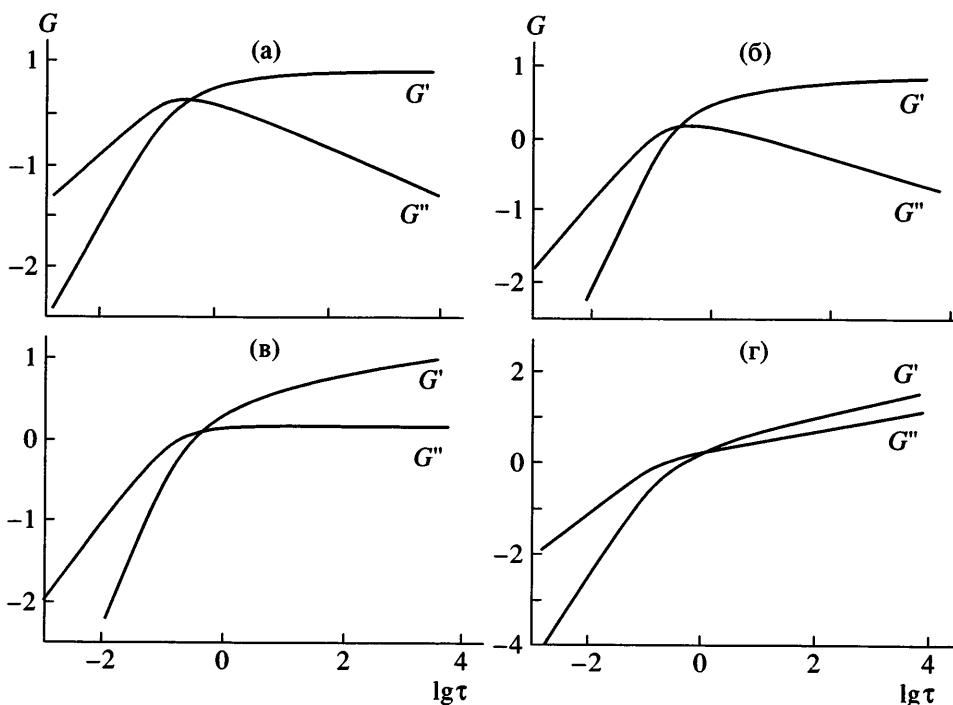


Рис. 2. Частотные зависимости компонент динамического модуля при $\alpha = 0.5$ (а), 0.75 (б), 1 (в) и 1.25 (г). $\tau_{\max} = 10$ с.

ной ММР. Интересно также отметить, что во всех случаях зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ пересекаются. Надо сказать, что такой характер функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ отнюдь не универсален, и существуют системы, для которых пересечение зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ отсутствует. Поэтому не следует рассматривать спектральную функцию (7) как универсальную. Но она, видимо, пригодна прежде всего для описания вязкоупругих свойств текучих полимерных систем (расплавов и растворов).

Существование предельного значения τ_{\max} определяет некоторые общие особенности зависи-

мостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Так, в области очень низких частот (при выполнении условия $(\omega\tau_{\max}) \ll 1$) релаксация успевает полностью произойти за каждый цикл деформирования. Тогда формулы (3) в указанном пределе дают

$$\begin{aligned} G'(\omega) &\approx \int_0^{\tau_{\max}} G(\tau)(\omega\tau)^2 d\tau = \\ &= \omega^2 \int_0^{\tau_{\max}} K_0 \tau^{2-\alpha} d\tau = \omega^2 \frac{K_0}{3-\alpha} \tau_{\max}^{3-\alpha} \end{aligned} \quad (20a)$$

$$\begin{aligned} G''(\omega) &\approx \int_0^{\tau_{\max}} G(\tau)(\omega\tau)d\tau = \\ &= \omega \int_0^{\tau_{\max}} K_0 \tau^{1-\alpha} d\tau = \omega \frac{K_0}{2-\alpha} \tau_{\max}^{2-\alpha} \end{aligned} \quad (20b)$$

Аналогия между парами формул (10) и (20b) и (11) и (20a) очевидна. На самом деле, соотношение между формулами (11) и (20a) непосредственно следует из уравнений теории линейной вязкоупругости. В то же время аналогия между коэффициентом нормальных напряжений и модулем упругости была установлена в работе [14] для линейной области и в более общем случае для нелинейной области в работе [15] (см. также монографию [6]).

Таким образом, вместо формулы (18) может быть использовано соотношение, непосредственно получаемое при измерении частотных зависимостей компонент комплексного динамического модуля в низкочастотном пределе. Действительно, сравнивая пары функций (20a) и (20b), нетрудно получить, что

$$\tau_{\max} = \frac{3 - \alpha m}{2 - \alpha n}, \quad (21)$$

где m – наклон зависимости G' от ω^2 в логарифмическом масштабе, а n – G'' от ω , причем это справедливо в указанном выше пределе, когда действительно квадратичная и линейная зависимости наблюдаются экспериментально.

В сущности, эта формула, конечно, эквивалентна соотношению (18), но здесь τ_{\max} непосредственно находится из данных динамических измерений.

Последний пример относится к вычислению констант спектральной функции (7) из реальных экспериментальных данных и сопоставлению результатов расчетов с наблюдаемыми зависимостями по зависимостям $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Эксперимент был выполнен (см. детали измерений и описание образцов в работе [12]) при исследовании вязкоупругих свойств расплавов сополимеров пропилена с 1-пентеном.

На рис. 3 сопоставлены результаты расчетов с экспериментальными данными. Оптимальными значениями констант оказались следующие величины: $K_0 = 1.5 \times 10^4$, $\alpha = 1.37$, $\tau_{\max} = 58.2$ с. Как вид-

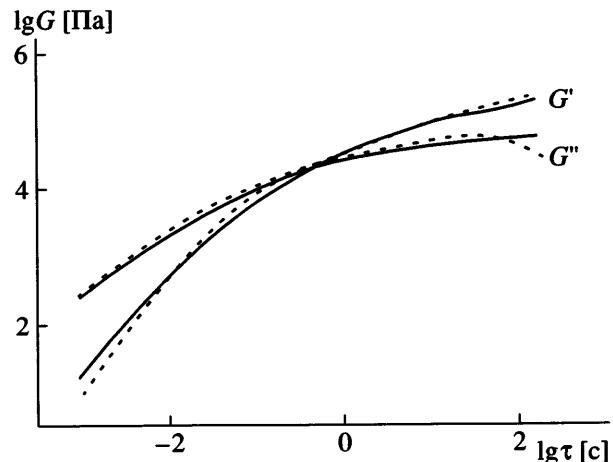


Рис. 3. Сопоставление теоретически рассчитанных по спектральной функции (7) частотных зависимостей компонент динамического модуля (штриховые линии) с экспериментальными данными (сплошные) для расплава сополимера пропилена.

но, плато высокой эластичности отсутствует, что отражается значением $\alpha > 1$, так что мгновенный модуль не может быть определен. Другие интегральные параметры без труда подсчитываются по полученным формулам: согласно выражению (10), $\eta_0 = 3.08 \times 10^5$ Пас, и, согласно формуле (11), $\zeta_0 = 6.93 \times 10^6$ Пас², что вполне удовлетворительно соответствует экспериментальным данным. Конечно, наиболее существенно, что рассчитанные зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ не только качественно, но и количественно согласуются с экспериментальными данными в весьма широком частотном диапазоне, охватывающем шесть десятичных порядков. Это позволяет полагать, что и иные вязкоупругие характеристики материала могут быть с достаточной точностью предсказаны, основываясь на спектральной функции (7).

Таким образом, предлагаемая достаточно простая форма непрерывного РС оказывается работоспособной для широкого частотного диапазона, охватывающего как конечную зону (область предельно низких частот), так и область упруговязкого состояния, включая область высокой эластичности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концепция непрерывного РС, который предлагается использовать при описании вязкоупругих свойств полимерных материалов вместо обычно используемого представления этих

свойств через дискретный (линейчатый) РС, обладает рядом важных преимуществ. К их числу относится прежде всего малое число параметров, подлежащих экспериментальному определению. Далее, это возможность нахождения параметров, характеризующих РС, из достаточно просто измеряемых интегральных характеристик вязкоупругого поведения материала либо из предельных наклонов частотных зависимостей компонент динамического модуля в области низких частот. Таким образом, реализуется возможность однозначного определения РС, вряд ли достижимая при использовании дискретных РС.

Что касается перехода в нелинейную область вязкоупругого поведения, то и здесь использование концепции непрерывного РС обладает определенными преимуществами. Так, хорошо известно [6], что увеличение скорости деформации приводит к ускорению релаксационных процессов, или устраниению длинновременной части РС. Данное явление при использовании дискретного РС может быть передано выбыванием мод РС, начиная с больших значений времен релаксации. В дискретном спектре – это неизбежно ступенчатый процесс, в то время как в действительности переход к нелинейному вязкоупругому поведению происходит постепенно. При использовании непрерывного РС для описания вязкоупругих свойств полимера переход в нелинейную область достаточно просто представляется какявление зависимости максимального времени релаксации

от скорости сдвига при сохранении общей формы РС, передаваемой формулой (7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winter H.H. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 68. № 2–3. P. 225.
2. Thimm W., Freidrich Ch., Marth M. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 2. P. 429.
3. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 8. С. 1598.
4. Дубовицкий В.А., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 1. С. 121.
5. Gross B. Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity. Paris: Hermann, 1953.
6. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 563.
8. Doi M. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1987. V. 23. № 1. P. 151.
9. Honerkamp J. // Rheol. Acta. 1989. V. 28. P. 363.
10. Malkin A.Ya. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 6. P. 512.
11. Emri I., Tschoegl N.W. // Rheol. Acta. 1993. V. 32. № 3. P. 311.
12. Malkin A.Ya., Masalova I. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. № 3. P. 261.
13. Baumgaertel M., Schrausberger A., Winter H.H. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. № 5. P. 400.
14. Malkin A.Ya. // Rheol. Acta. 1968. V. 7. № 4. P. 335.
15. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovsky Yu. G., Dzyura E.A., Shumsky V.F., Kulichikhin V.G. // Rheol. Acta. 1969. V. 8. № 4. P. 490.

The Use of a Continuous Relaxation Spectrum for Describing the Viscoelastic Properties of Polymers

A. Ya. Malkin

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

Abstract—For describing the viscoelastic properties of polymeric materials, the continuous relaxation spectrum is proposed instead of the discrete spectrum of relaxation time distribution, which is usually employed in practical calculations. For polymer melts and solutions, such a continuous spectrum is assumed to be represented by a power function and to have a certain maximum relaxation time as its upper bound. The spectrum is determined by three constants: the upper bound (maximum relaxation time), slope in the logarithmic scale (exponent), and height (form factor). The necessity to find a small number of parameters is an advantage in comparison with the need to determine a large number of constants within the concept of a discrete relaxation time spectrum and corresponding weights. The central idea is that the parameters of the continuous spectrum can be unambiguously determined from the experimentally found integral characteristics (moments) of the viscoelastic behavior of the material: viscosity, normal stress coefficient, and area under the relaxation curve after the termination of steady flow. The proposed choice of the relaxation spectrum shape is shown to provide an adequate description of the specific features of viscoelastic behavior for melts of polymers with a varying MM.