

И. В. РАЩ, В. С. РОМАСЬКО

**ОБ АНАЛИТИЧЕСКОМ ВИДЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
ТЕОРИИ ЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 III 1971)

Механическая релаксация (ползучесть, релаксация напряжения, дисперсия динамических функций) является макроскопическим проявлением молекулярных релаксационных процессов. Поэтому изучение механической релаксации в полимерах используется в теории линейной вязкоупругости для выяснения структуры и характера подвижности отдельных структурных элементов в этих материалах. Развитие феноменологической теории линейной вязкоупругости можно считать законченным в том смысле, что между всеми динамическими функциями, характеризующими поведение материала при статических и динамических испытаниях, установлены точные математические соотношения. Однако, как пишет Шварцль (1), «эти соотношения являются слишком сложными для практического использования, так как мы располагаем только графическими результатами, а не аналитическими функциями».

Целью предпринятой нами работы является получение аналитического вида функций распределения времен запаздывания $L = L(\ln \tau)$ и времен релаксации $H = H(\ln \tau)$, что позволяет найти аналитические выражения для всех динамических функций и установить взаимосвязь этих функций с инвариантными параметрами (модулем эластичности E и временем релаксации θ_R), введенными П. А. Ребиндером (2-4) для характеристики механического поведения материалов (за вычетом течения).

Математическое определение функций распределения времен запаздывания L и времен релаксации H дается соотношениями

$$J(t) = J_0 + \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau),$$

$$G(t) = G_0 + \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau),$$

где $J(t)$ и $G(t)$ — соответственно податливость и модуль релаксации в момент времени t , J_0 и $G_0 = 1/J_0$ — соответственно податливость и модуль упругости, не зависящие от частоты.

Вторые приближения для L и H , приведенные в (5), имеют вид

$$H(\ln \tau) = \frac{d}{d(\ln t)} \left[-G(t) + \frac{d}{d(\ln t)} G(t) \right] \Big|_{t=2\tau}; \quad (1)$$

$$L(\ln \tau) = \frac{d}{d(\ln t)} \left[J(t) - \frac{d}{d(\ln t)} J(t) \right] \Big|_{t=2\tau}. \quad (2)$$

Подставляя в (1), (2) выражение податливости для любого релаксационного процесса, полученное нами (6) в виде

$$J(t) = \frac{1}{E} \left\{ 1 - \exp \left[1 - kt + \exp(-\sqrt{2kt} - kt) \right] \right\}, \quad (3)$$

где $k = 1/\theta_R$, $E = \sigma/\varepsilon(\infty)$ — модуль эластичности, σ — действующее напряжение, $\varepsilon(\infty)$ — деформация к моменту времени $t \rightarrow \infty$, и, полагая, что $J(t) = 1/G(t)$, находим аналитические выражения для L и H :

$$L = \frac{1}{E} \frac{z^2 q}{(1-q)^3}; \quad (4)$$

$$H = Ez^2 q(1+2q)/(1-q)^5, \quad (5)$$

где $z = 2\tau/\theta_R$, $q = \exp[-1 - z + \exp(-\sqrt{2}z - z)]$.

В табл. 1 сравниваются значения функций L и H , рассчитанных из выражений (4), (5), с найденными экспериментально (7) для полиизобутилена (мол. вес $1,35 \cdot 10^6$) (8) при температуре 25°C . Параметры $\theta_R = 0,014$ сек. и $\lg E = 6,6$ определены из условия наилучшего совпадения

Таблица 1

$\lg \tau$	$\lg H$		$\lg H_{\text{теор}}$	$\lg L$		$\lg L_{\text{теор}}$
	из G'	из G''		из J'	из J''	
-9	8,97	9,18	9,75	—	—	-10,4
-8,5	9,27	9,36	9,5	-10,87	-10,63	-10,23
-8	9,25	9,36	9,25	-10,59	-10,37	-10
-7	8,84	8,84	8,75	-9,89	-9,79	-9,51
-6	8,25	8,30	8,25	-9,26	-9,27	-8,98
-5	7,63	7,60	7,71	-8,69	-8,70	-8,5
-4	6,89	6,91	7,16	-7,83	-7,92	-8,03
-3	6,28	6,32	6,61	-7,31	-7,32	-7,58
-2	5,71	5,74	6,16	-7,22	-7,20	-7,20
-1	5,30	5,28	2,4	-7,68	-7,53	-10,82
-0,5	5,28	5,16	—	-7,98	-7,5	—

теоретических и экспериментальных спектров L и H . Несовпадение теоретических и экспериментальных L и H для $\lg \tau = -1$ и $-0,5$, по-видимому, обусловлено тем, что для этих времен экспериментально должен наблюдаться вклад медленного релаксационного процесса.

Следует отметить, что точным соотношением между податливостью при ползучести $J(t)$ и релаксационным модулем $G(t)$ является (9)

$$\int_0^t G(\tau) J(t-\tau) d\tau = t,$$

из которого следует $G(t)J(t) \leq 1$. Равенство $G(t) = 1/J(t)$ выполняется тем точнее, чем медленнее меняется $J(t)$ со временем. При малых τ выражения (4), (5) переходят в

$$L = \frac{1}{2E} \left(\frac{\tau}{\theta_R} \right)^{1/2}, \quad H = \frac{3E}{8} \left(\frac{\tau}{\theta_R} \right)^{-1/2},$$

что соответствует теории Рауза (8). Как следует из (4), L имеет максимум при $\tau = 0,7 \theta_R$.

На приведенном в (9) экспериментальном графике функции L для полиизобутилена с мол. весом $1,35 \cdot 10^6$ наблюдаются два максимума, разнесенные по временной оси на 10 порядков, что, по-видимому, соответствует наложению двух функций распределения времен запаздывания. В [3, 4] показано, что деформирование линейных полимеров при любой температуре обусловлено одновременным развитием двух релаксационных процессов, времена релаксации которых θ_R' и θ_R'' отличаются на 8—10 порядков.

Как следует из линейной теории вязкоупругости, знание функций L и H позволяет определить следующие динамические функции (8): упругую податливость

$$J' = J_0 + \int_{-\infty}^{\infty} L \frac{d(\ln \tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} = J_0 + \int_{-\infty}^{\infty} L \frac{d(\ln z)}{1 + \alpha^2 z^2}; \quad (6)$$

податливость потерь

$$J'' = \int_{-\infty}^{\infty} L \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d(\ln \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} L \frac{\alpha z}{1 + \alpha^2 z^2} d(\ln z); \quad (7)$$

упругий модуль

$$G' = G_0 + \int_{-\infty}^{\infty} H \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} d(\ln \tau) = G_0 + \int_{-\infty}^{\infty} H \frac{\alpha^2 z^2}{1 + \alpha^2 z^2} d(\ln \tau); \quad (8)$$

модуль потерь

$$G'' = \int_{-\infty}^{\infty} H \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d(\ln \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} H \frac{\alpha z}{1 + \alpha^2 z^2} d(\ln z), \quad (9)$$

тангенс угла потерь

$$\operatorname{tg} \delta = J'' / J' = G'' / G', \quad (10)$$

где ω — циклическая частота, $\alpha = \omega\theta_R / 2$, $z = 2\tau / \theta_R$.

В табл. 2 представлены значения интегралов, входящих в выражения (6) — (9), и отношение модулей E/E_0 ($E_0 = G_0$), найденное из условия (10) в интервале 0,01. Как следует из табл. 2, отношение модулей есть величина постоянная для

Таблица 2

α	$\frac{1}{E} [G'(x) - G_0]$	$\frac{1}{E} G''(x)$	$EJ''(x)$	$E[J'(x) - J_0]$	E/E_0
0,01	0,00029	0,017	0,0095	0,88	0,42
0,1	0,025	0,16	0,087	0,84	0,42
1	0,51	0,86	0,25	0,54	0,38
10	2,36	2,94	0,16	0,19	0,2

всех материалов; это согласуется с теорией Хеммерле — Кирквуда для линейных полимеров, в которой отношения максимума J'' к J_0 равно 0,32, т. е. отношение модулей не зависит от материала (8).

Как следует из вида функций (3) — (9), эти выражения являются универсальными для любых материалов. Универсальность соотношения (3) была установлена Л. В. Ивановой и П. А. Ребиндером (10) для гелей, линейных полимеров и их растворов. Общность вида динамических функций (4) — (9) для разных материалов отражена в методе приведенных переменных (8).

Универсальность динамических функций и податливости при статических измерениях свидетельствует о тождественности молекулярных механизмов, определяющих протекающие механических релаксационных процессов в линейных полимерах. Физическая индивидуальность материалов, в развитии каждого релаксационного процесса отражена параметрами E и θ_R .

Харьковский институт инженеров
коммунального строительства

Поступило
15 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Schwarzl, Physica, 17, № 9, 830 (1951). ² П. А. Ребиндер, Тр. Инст. физ. химии, в. 1, 5 (1950). ³ Л. В. Иванова, В. Ф. Чуваев, П. А. Ребиндер, ДАН, 139, 83 (1961). ⁴ Л. В. Чумакова, П. А. Ребиндер, ДАН, 81, № 2 (1961). ⁵ F. Schwarzl, A. J. Staverman, Physica, 18, № 10 (1952). ⁶ Н. В. Раип, В. С. Ромасько, ДАН, 196, № 1 (1971). ⁷ J. D. Ferry, L. D. Grandine, E. R. Fitzgerald, J. Appl. Phys., 24, № 7, 911 (1953). ⁸ Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, 1963. ⁹ E. R. Fitzgerald, J. Appl. Phys., 24, № 7, 650 (1953). ¹⁰ P. Rehlinger, L. Ivanova-Tschumakova, Zs. Phys. Chem., 209, H 1/2 (1958).