

УДК 534.222

© 1990 г.

*М. А. Генина, Ю. Ф. Забашта, А. И. Картовская*ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА АКУСТИКИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Рассмотрена задача вычисления энергетического спектра дефектов для твердых полимеров по данным акустического эксперимента. Приведены энергетические спектры дефектов для полипропиленовых моноволокон, рассчитанные предлагаемым методом по температурной зависимости модуля Юнга исследуемых моноволокон. Рассчитаны относительные концентрации дефектов для исследуемых образцов.

Известно [1], что под обратной задачей понимают задачу вычисления функции $F(W)$ из уравнения:

$$E(T) = \int_a^b K(T, W) F(W) dW$$

при заданных функциях $E(T)$ и $K(T, W)$.

Показано [2, 3], что релаксационный модуль $E(T)$ твердых полимеров определяется выражением:

$$E(T) = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-W/kT)}{[1 + \exp(-W/kT)]^2} F(W) dW, \quad (1)$$

в котором $F(W)$ — неизвестная функция.

Цель настоящей работы — решение обратной задачи вычисления функции $F(W)$ по экспериментальной зависимости $E(T)$, связанных уравнением (1).

Экспериментальная зависимость акустического модуля от температуры, как правило, монотонно убывающая с ростом температуры ступенчатая кривая (рис. 1). Каждая из ступенек ее связана с некоторым релаксационным процессом, температурный интервал проявления которого определяется шириной ступеньки. Например, для релаксационных процессов А, Б и В эти интервалы соответственно: (T_1, T_2) , (T_3, T_4) , (T_5, T_6) . Рассмотрим некоторый релаксационный процесс, например Б. Обозначим через $E_{\infty}(T)$ и $E_0(T)$ зависимость $E(T)$ в интервалах $T_2 < T < T_3$ и $T_4 < T < T_5$. В соответствии с [4] для определения релаксационного модуля $E(T)$, который характеризует релаксационный процесс Б, необходимо экстраполировать зависимость $E_{\infty}(T)$ на интервал $T > T_4$ (пунктирная кривая на рис. 1). Тогда $E(T) = E_{\infty}(T) - E_0(T)$ — релаксационный модуль в температурном интервале $T_4 < T < T_5$.

Общепринято, что релаксационные процессы в интервале $T \geq T_3$, где T_3 — температура стеклования, обусловлены активационным движением. При этом движущаяся частица (или группа частиц) — релаксатор — переходит из одного равновесного положения в другое, преодолевая за счет термических флуктуаций энергетический барьер. Обозначим разность энергий релаксатора в обоих положениях равновесия через W , через ε — деформацию, связанную со звуковой волной, а через μ — производную $\partial W / \partial \varepsilon$ при $\varepsilon = 0$. Тогда [2, 3] для релаксационного модуля оказывается справедливым равенство (1), где k — постоянная Больцмана, $F(W)$ — энергетический спектр релаксаторов, причем нулевой момент ν функции

$F(W)$ определяется выражением

$$\nu = \int_0^{\infty} F(W) dW = n\mu^2, \quad (2)$$

где n — концентрация релаксаторов.

Приведенные рассуждения определяют микроскопический смысл температурной зависимости $E(T)$ в терминах движения релаксаторов. Не составляет труда перевести их на «язык дефектов». Релаксатор может совершить переход в новое равновесное состояние при условии, что рядом с ним расположен участок свободного объема — дефект структуры, в котором релаксатор мог бы расположиться после преодоления энергетического барьера. Это расположение релаксатора в указанном участке и соответствует равновесному положению релаксатора. При этом дефект перемещается в участок пространства, который ранее занимал релаксатор, находясь в исходном положении равновесия.

Таким образом, активационное движение релаксаторов с равным успехом можно отождествить с активационным движением дефектов, находящихся в непосредственном соседстве с релаксаторами, и рассматривать величины W , n , μ и функцию $F(W)$ как характеристики дефектов. При этом n — концентрация дефектов, W — разность энергий дефекта в различных положениях равновесия, $F(W)$ — энергетический спектр дефектов. Величина μ характеризует взаимодействие дефекта с внешним полем, поэтому величину μ^2 как меру взаимодействия между дефектом и внешним полем будем называть интенсивностью дефекта, а величину $\nu = n\mu^2$ — удельной интенсивностью дефектов.

Для вычисления $F(W)$ как решения обратной задачи (1), представляющей интегральное уравнение Фредгольма I рода, применим метод регуляризации Тихонова [5], модифицированный в [6, 7] применительно к релаксационному уравнению (1), содержащему бесконечность в верхнем пределе.

В основе указанной модификации лежит введение функции $W = W(\xi)$, которая полубесконечный интервал интегрирования сводит к конечному. Поскольку функций, осуществляющих такое преобразование, бесконечно много, покажем лишь как с помощью априорной информации [8] о спектре легко получить вид единственного для (1) преобразования.

Действительно, спектр дефектов, имея также смысл функции их распределения по энергетическим уровням, является функцией неотрицательной, т. е. $F(W) \geq 0$; в силу конечности физических величин n , μ интеграл в (2) сходится. Следовательно, существует $\lim_{W \rightarrow \infty} F(W) = 0$; асимптотически функция $F(W)$ при $W \rightarrow \infty$:

$$F(W) \simeq a \exp(-\beta W), \quad (3)$$

где a , β — некоторые константы; можно утверждать, что $F(W)$ является гладкой функцией, так как никакие физические соображения не накладывают ограничений на условие гладкости. Следовательно, на $[0, \infty]$ существуют ее производные до n -го порядка включительно. Поэтому функция

$$f(\xi) = F[W(\xi)] = F(W) \quad (4)$$

обладает следующими свойствами: $f(\xi) \geq 0$; $\lim_{\xi \rightarrow T_5} f(\xi) = 0$; $f(\xi)$ — гладкая, бесконечно дифференцируемая на $[T_4, T_5]$ функция.

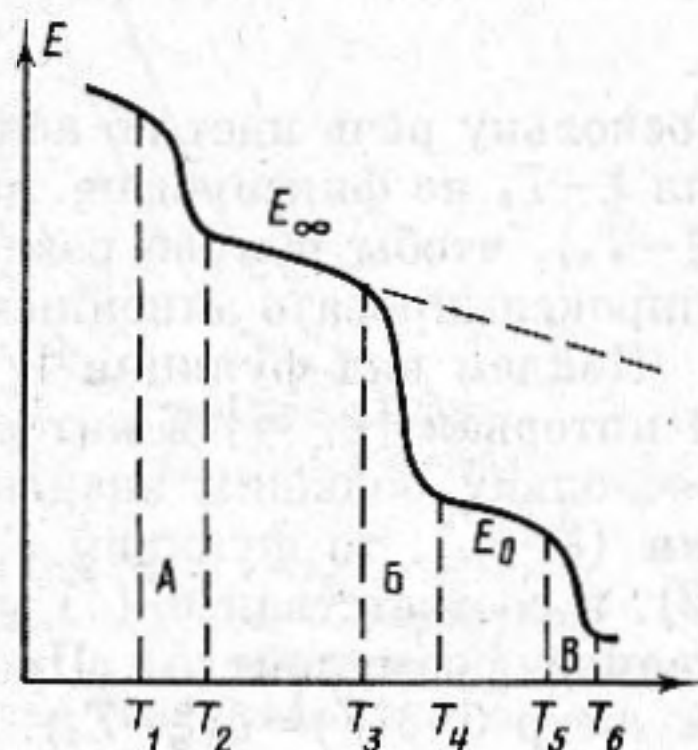


Рис. 1. Температурная зависимость релаксационного модуля твердых полимеров

Из последнего свойства следует, что $f(\xi)$ может быть разложена в ряд по степеням $(\xi - T_5)$, т. е. $f(\xi) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i (\xi - T_5)^i$.

Рассмотрим асимптотическую последовательность значений $f(\xi)$ при $\xi \rightarrow T_5$. При достаточно малых значениях $(\xi - T_5)$ члены этой последовательности могут быть представлены разложением, где сохранен только линейный член. Соответственно асимптотическое значение функций при $\xi \rightarrow T_5$ записывается в виде

$$f(\xi) = c(\xi - T_5). \quad (5)$$

Поскольку речь идет об асимптотической последовательности, т. е. интервал $\xi - T_5$ не фиксирован, то всегда можно выбрать столь малые значения $(\xi - T_5)$, чтобы полное разложение можно было с достаточной точностью аппроксимировать линейным членом.

Найдем вид функции $W(\xi)$. По определению эта функция преобразует интервал $[0, \infty]$ в интервал $[T_4, T_5]$, причем при $W \rightarrow \infty$ $(\xi - T_5) \rightarrow 0$. Поскольку большим значениям W соответствуют малые значения величин $(\xi - T_5)$, то функция $F(W)$ при больших W , выражаемая формулой (3), в соответствии с (4) равна функции $f(\xi)$ при малых $(\xi - T_5)$, выражаемой формулой (5). Приравняв асимптотически (3) и (5), получаем $a \exp(-\beta W) = c(\xi - T_5)$. Так как точке $W=0$ соответствует точка $\xi = T_4$, $\xi = T_5 + (T_4 - T_5) \exp(-\beta W)$. Откуда следует, что единственным преобразованием, с помощью которого в релаксационном уравнении можно перейти от бесконечного верхнего предела к конечному, является преобразование вида:

$$W = W(\xi) = W_\beta(\xi) = \frac{1}{\beta} \ln \frac{T_5 - T_4}{T_5 - \xi}. \quad (6)$$

Тогда равенство (4) можно переписать: $F(W) = f(\xi) \beta (T_5 - \xi)$. Подставив (6) в (1), получим

$$E(T) = \frac{1}{kT} \int_{T_4}^{T_5} \frac{(T_5 - T_4)^{1/\beta k T} (T_5 - \xi)^{1/\beta k T}}{[(T_5 - \xi)^{1/\beta k T} + (T_5 - T_4)^{1/\beta k T}]^2} f(\xi) d\xi. \quad (7)$$

Решение релаксационного уравнения (7), эквивалентного (1), как следует из [8], представляет собой циклическую процедуру определения функции $f_{\alpha, \beta}(\xi)$ как решения системы линейных алгебраических уравнений вида

$$\sum_{i=1}^N d_i \Phi_\beta(t_i, T_i) \alpha f_{\alpha, \beta}(\xi_i) + \sum_{j=1}^N c_j \sum_{i=1}^N d_i \Phi_\beta(t_i, T_i) \Phi_\beta(t_i, \xi_j) f_{\alpha, \beta}(\xi_j),$$

где d_i, c_j — весовые функции выбранных конечно-разностных методов; t_i, ξ_j — соответствующие им узловые точки;

$$\Phi_\beta(T, \xi) = \frac{1}{kT} \frac{(T_5 - T_4)^{1/\beta k T} (T_5 - \xi)^{1/\beta k T}}{[(T_5 - \xi)^{1/\beta k T} + (T_5 - T_4)^{1/\beta k T}]^2}$$

— ядро интегрального уравнения (7); $\alpha = \alpha(\delta)$ — параметр регуляризации; δ — погрешность эксперимента и определения таких параметров α и β , при которых

$$\left| \int_{T_4}^{T_5} \left[\int_0^\infty K(T, W) F(W) dW - E(T) \right]^2 dT - \delta^2 \right| = \min,$$

где

$$K(T, W) = \frac{1}{kT} \frac{\exp(-W/kT)}{[1 + \exp(-W/kT)]^2}.$$

На рис. 2 приведены температурные зависимости акустического модуля Юнга для полипропиленовых моноволокон с различной степенью

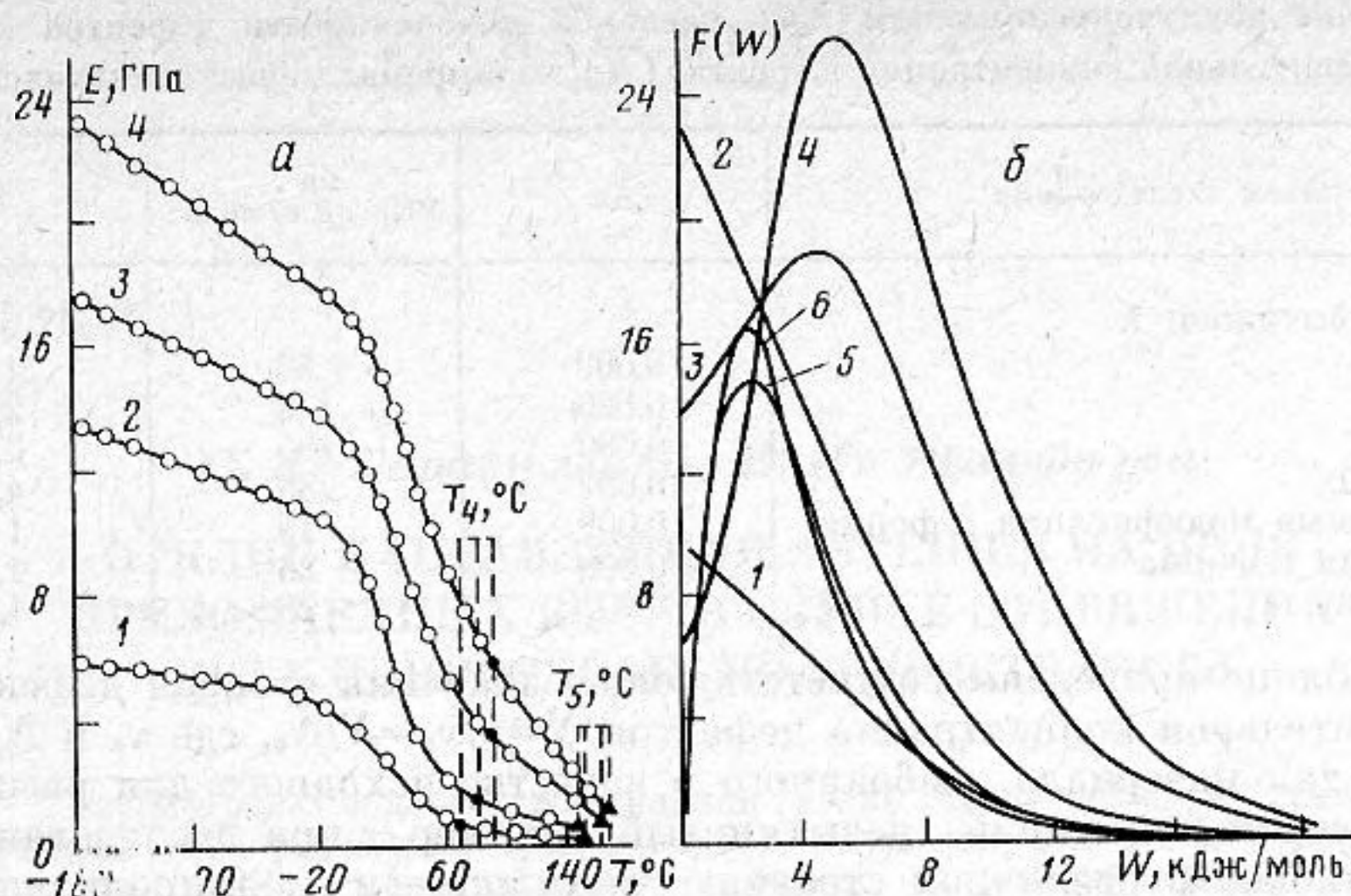


Рис. 2. Температурная зависимость модуля Юнга a и энергетические спектры дефектов b для полипропиленовых моноволокон с различной степенью вытяжки λ : 1 $\lambda=0$, 2 $=5$, 3 $=7$; 4 $=10$; 5 — точное решение тестового примера; 6 — приближенное решение тестового примера

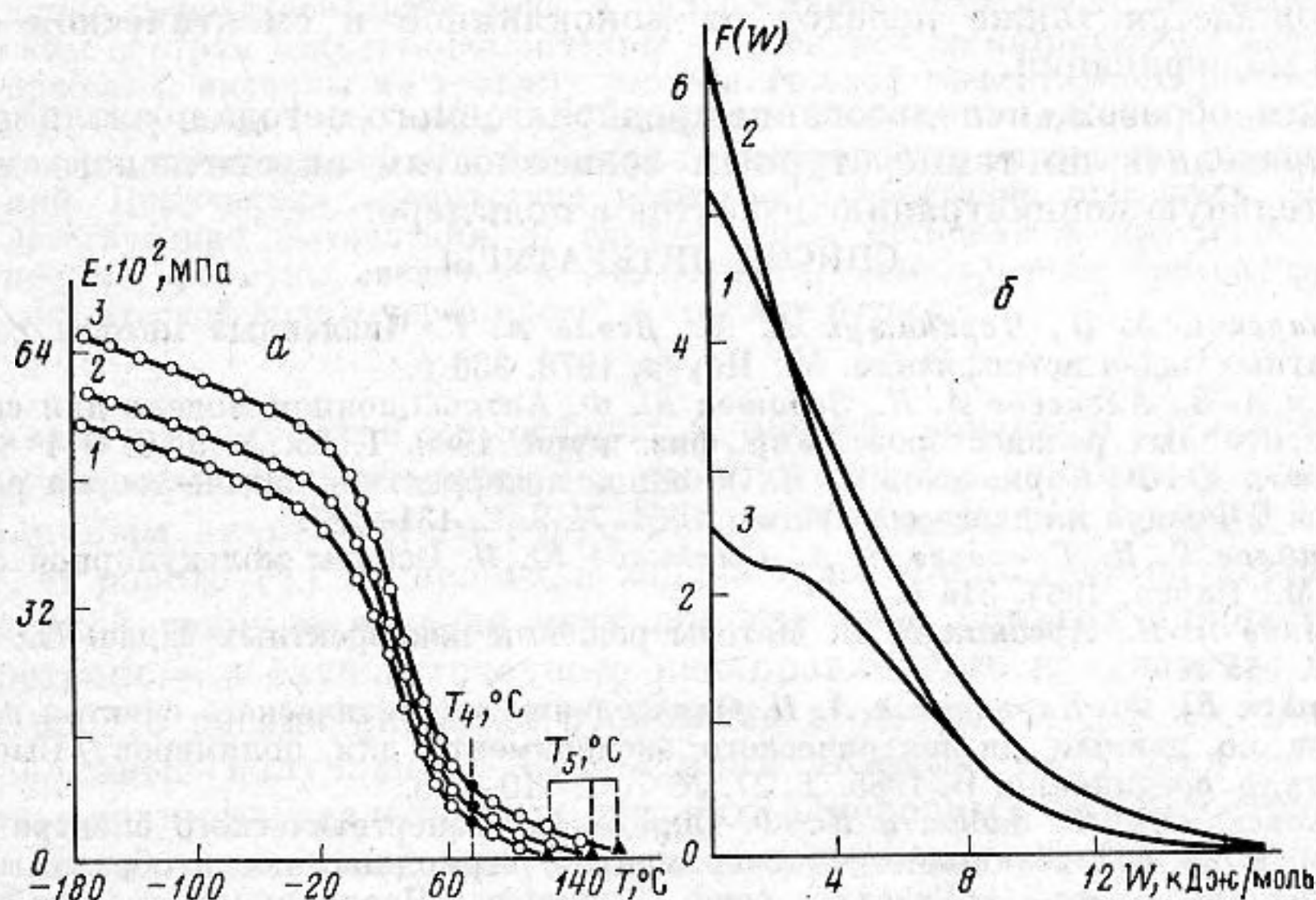


Рис. 3. Температурная зависимость модуля Юнга a и энергетические спектры дефектов b для полипропиленовых моноволокон с различной структурной модификацией: 1 — смектическая модификация, 2 — несовершенная α -форма, 3 — α -форма

вытяжки, а на рис. 3 — для полипропиленовых моноволокон с различной структурной модификацией. Методика акустического эксперимента описана в [9]. Измерения проводили на частоте 12,8 кГц в диапазоне температур -180 — $+160$ °С с интервалом в 3—5°С. На рис. 2, б и 3, б представлены также энергетические спектры релаксаторов $F(W)$, вычисленные предлагаемым нами методом по экспериментальным кривым. Значения $F(W)$ вычислены с точностью 10%. Поскольку точное решение релаксационного уравнения неизвестно, для определения доверительного интервала использовался стандартный прием тестового примера: в [10] выбраны интегральные уравнения вида (1), для которых известны точные решения $F_0(W)$. Для вычисления приближенных решений $F'(W)$ применяли процедуру, описанную в статье, а затем сравнивали $F_0(W)$ и $F'(W)$. На рис. 2, б изображена одна из использованных $F_0(W)$ и соответственно ей вычисленная $F'(W)$. Как видно из сравнения, отклонение значений одной от другой не превышает 10%.

Значение двулучепреломления (Δn), удельной интенсивности дефектов ($n\mu^2$), относительной концентрации дефектов (\bar{N}) полипропиленовых моноволокон

Объем исследования	Δn	$n\mu^2$, ГПа·кДж/моль	\bar{N}
Степень вытяжки: λ			
$\lambda=0$	0,009	53	1
$\lambda=5$	0,026	134	2,5
$\lambda=7$	0,030	185	3,5
$\lambda=10$	0,032	235	4,4
Структурные модификации α -форма	0,009	19	1
Дефектная α -форма	0,008	26	1,4
Смектическая	0,007	28,5	1,5

В таблице приведены соответствующие значения степени дефектности и относительной концентрации дефектов $N=v/v_0=N/N_0$, где v_0 и N_0 определены для материала, выбранного в качестве исходного для рассматриваемой серии испытаний (невытянутый полимер — при исследовании полипропиленов с различной степенью вытяжки — и полипропилен, кристаллиты которого обладают моноклинной α -формой, — во второй серии испытаний).

Как видно из таблицы, с увеличением степени вытяжки концентрация дефектов в полипропилене растет. Возрастаем концентрации дефектов сопровождается также переход от моноклинной к смектической структурной модификации.

Таким образом, использование предполагаемого метода позволило впервые определить по температурным зависимостям акустического модуля относительную концентрацию дефектов в полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончарский А. В., Черепашук А. М., Ягола А. Г. Численные методы решения обратных задач астрофизики. М.: Наука, 1978. 336 с.
2. Голик А. З., Алексеев А. Н., Забашта Ю. Ф. Активационная модель для системы неидентичных релаксаторов // Укр. физ. журн. 1980. Т. 25. № 5. С. 844–847.
3. Забашта Ю. Ф., Карновская А. И. Об одной некорректной задаче теории релаксаторов // Физика жидкого состояния. 1981. № 9. С. 131–137.
4. Михайлов Г. И., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.
5. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 585 с.
6. Забашта Ю. Ф., Карновская А. И. Определение энергетического спектра релаксаторов по данным диэлектрического эксперимента для полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 510–513.
7. Карновская А. И., Забашта Ю. Ф. Определение энергетического спектра релаксаторов из релаксационного эксперимента // Термодинамика необратимых процессов: Тез. докл. II Всесоюз. конф. Черновцы: Черновицкий гос. ун-т. 1984. Т. 1. С. 132–133.
8. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 198 с.
9. Голик А. З., Коченюк Н. Я. Измерение скорости распространения и коэффициента поглощения звуковых волн в полимерных волокнах методом бегущих волн в широком интервале температур. 1. Методика измерения // Укр. физ. журн. 1968. Т. 13. № 10. С. 1616–1620.
10. Гродштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971. С. 1108.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
29.12.87
после исправления
10.04.89

M. A. Genina, I. F. Zabashta, A. I. Karnovskaya
AN INVERSE PROBLEM OF SOLID POLYMER ACOUSTICS
AT HIGH TEMPERATURES

A problem of calculation of an energy spectrum of solid polymers defects on the basis of acoustic experimental results is investigated. Energy spectra of defects for oriented polypropylene monofilaments and ones with different structure modifications are determined using a temperature dependence of a Young modulus. Relative concentrations of defects are calculated for the samples investigated.