

УДК 539.67

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ  
В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ**

***B. C. Постников***

ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	Введение	1842
II.	Методы измерения внутреннего трения	1844
	1. Метод свободных и вынужденных колебаний	1844
	2. Метод распространения волн	1848
III.	Экспериментальные результаты	1850
	1. Температурная зависимость	1850
	2. Частотная зависимость	1855
IV.	Теория внутреннего трения	1856
	1. Феноменологическая теория	1857
	2. Молекулярно-кинетическое описание	1865
V.	Сопоставление результатов исследований молекулярного движения в полимерах, полученных разными методами	1871
	1. Механические и диэлектрические потери	1871
	2. Механические потери и ядерный магнитный резонанс	1874

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Различные свойства твердых полимеров решающим образом зависят от характера движения отдельных групп и сегментов молекулярных цепочек, из которых они построены. Поэтому важно как в практическом, так и в теоретическом отношении знать тип молекулярного движения, имеющий место в данном полимере и зависимость типа движения от состава, структуры, молекулярного веса, температуры и других факторов. Одним из наиболее полезных физических методов изучения внутреннего движения полимерных цепочек является метод внутреннего трения, сущность которого заключается в следующем.

При деформировании тела в нем возникают внутренние силы (или напряжения), обусловленные изменением в расположении молекул или атомов. Если напряжения и относительные деформации во все время действия внешних сил сохраняют свою величину и мгновенно спадают до нуля при прекращении действия сил, то мы имеем дело с идеально упругим телом. Изотермическое состояние такого тела, если оно изотропно, как известно<sup>1</sup>, описывается обобщенным законом Гука:

$$\sigma_{ik} = 2G \left( u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right) + K \cdot u_{ll} \cdot \delta_{ik} \quad (1)$$

причем  $u_{ik} = 0$ , если внешние силы неизменны. Здесь  $\sigma_{ik}$  — тензор упругих напряжений,  $u_{ik}$  — тензор деформаций,  $G$  и  $K$  — модуль сдвига и объемной упругости, соответственно.

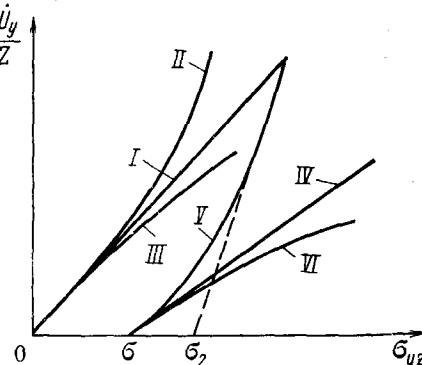
Можно себе представить и другой идеальный случай, когда относительные деформации тела не остаются неизменными при постоянстве внешних сил, а непрерывно увеличиваются с некоторой постоянной скоростью, пропорциональной напряжениям. Поведение такого идеально вязкого изотропного тела описывается<sup>1</sup> обобщенным уравнением Ньютона:

$$\sigma'_{ik} = 2\eta \left( \dot{u}_{ik} + \frac{1}{3} \delta_{ik} \dot{u}_{ll} \right) + \zeta \dot{u}_{ll} \cdot \delta_{ik} \quad (2)$$

где  $\sigma'_{ik}$  — диссипативный тензор напряжений,  $\dot{u}_{ik}$  — производные тензора деформации по времени,  $\eta$  и  $\zeta$  — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости.

Однако ни в одном реальном теле, имеющем определенную структуру, напряжения не могут ни существовать бесконечно долго, ни спадать мгновенно, так как при деформировании структура тела непрерывно (и сложным образом) изменяется с некоторой конечной скоростью, определяющейся природой вещества. Поэтому поведение реального тела будет на самом деле описываться более сложными закономерностями, чем (1) или (2). Характер этих закономерностей легче всего

Рис. 1. Основные виды кривых течения: I — вязкое тело Ньютона; II, III — «квазивязкое» тело; IV — «пластичное тело» Бинггама; V, VI — «квазипластичное тело»,  $\sigma_2$  — условный предел текучести



уяснить на примере идеализированного линейного напряжения состояния. Поскольку в механических задачах, связанных с полимерами и пластмассами, наибольшую важность имеют сдвиговые деформации, рассмотрим однородную деформацию сдвига. Для этого случая

$$u = u_y \text{ и } u_{yz} = \frac{1}{2} \frac{\partial u_y}{\partial z}$$

Из (1) и (2) для неравных нулю компонент тензора напряжений находим:

$$\sigma_{yz} = G \frac{\partial u_y}{\partial z}, \quad \sigma'_{yz} = \eta \frac{\partial \dot{u}_y}{\partial z} \quad (3)$$

Схематически поведение идеально вязкого тела, описываемого уравнением Ньютона (3), можно представить отрезком прямой, проходящей через начало, в координатах  $\frac{\partial u_y}{\partial z}$  и  $\sigma_{yz}$  (рис. 1, I). Прямая пропорциональность градиента скорости течения  $\frac{\partial \dot{u}_y}{\partial z}$  и напряжения  $\sigma_{yz}$  означает, что форма и состояние структурных элементов тела никаких изменений не испытывают и что напряжение сдвига спадает и нарастает мгновенно.

Течение высокополимеров и пластических масс обычно<sup>2</sup> не подчиняется уравнению Ньютона (3). Градиент скорости их течения с увеличением напряжения сдвига может расти либо быстрее (рис. 1, II), либо медленнее (рис. 1, III). Полимеры и пластические массы наряду с текучестью проявляют известную упругость, и потому начало неупругой деформации (течения), как правило, не совпадает с началом координат (рис. 1, IV—VI) кривой  $\frac{\partial \dot{u}_y}{\partial z} = f(\sigma_{yz})$ . Поэтому полную деформацию, возникающую в твердом теле под влиянием внешней механической нагрузки, можно представить суммой двух слагаемых: обратимой\*

\* Если тело проявляет высокоэластические свойства, необходимо учитывать также высокоэластическую деформацию.

ругой) деформации  $u'_y$ , распространяющейся со скоростью звука, и необратимой (пластической) деформации  $u''_y$ . Последняя в реальном веществе приложении внешней постоянной нагрузки не устанавливается мгновенно, а нарастает постепенно. Зависимость ее от времени  $u''_y = \Phi(t)$ , получаемая экспериментом, очень сложна и связана с предысторией образца. Следствием этого (при периодическом изменении внешней нагрузки) будет отставание по фазе полной деформации от напряжения, что повлечет за собой рассеяние энергии при колебаниях. Способность тела преобразовывать энергию механических колебаний в тепло называют механическими потерями или внутренним трением\*. Мерой внутреннего трения может служить величина

$$\delta = \Delta E/E \quad (4)$$

где  $\Delta E$  — энергия, рассеянная за цикл, а  $E$  — энергия колебаний. Физической причиной внутреннего трения является перестройка в твердом теле, происходящая под влиянием механических напряжений и протекающая с конечной скоростью. Известно пять типов подобной перестройки: тепловая (термоупругие эффекты), электрическая (перераспределение электронов, миграция ионов, поворот электрических диполей и другие эффекты), магнитная (магнитомеханический гистерезис, релаксация магнитного потока вследствие появления макро- или микротоков, поворот магнитных диполей и другие эффекты), атомная (упорядочение атомов под напряжением, возникновение, перераспределение и миграция дислокаций и др.) и молекулярная (относительное перемещение групп, сегментов и молекул в целом).

В настоящей работе основное внимание уделено, главным образом, последнему типу, как наименее изученному\*\*. Что касается первых четырех типов внутренней перестройки и связанных с ними механизмов внутреннего трения, то они достаточно подробно рассмотрены в разное время многими исследователями (см. обзоры 7-11).

## II. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

Внутреннее трение может быть измерено различными методами: 1) по изменению температуры тела при деформировании, 2) по изменению угла сдвига фаз между напряжением и деформацией, 3) по амплитудам свободных и вынужденных колебаний при различных частотах; 4) по затуханию упругих волн.

Первый<sup>12, 13</sup> и второй<sup>14-16</sup> методы широкого распространения не получили. Третья и четвертая группа методов измерения внутреннего трения является наиболее употребительной, в связи с чем мы их и рассмотрим, оставляя в стороне методы, разработанные для каучукоподобных материалов (см. например, обзор<sup>17</sup>).

### 1. Методы свободных и вынужденных колебаний

Третью группу методов обычно делят на две части. Первая часть объединяет все низкочастотные методы, вторая — высокочастотные. Рассмотрим кратко каждую часть этой группы в отдельности.

\* В ранних работах<sup>3</sup> внутреннее трение ошибочно отождествляли с вязкостью.

\*\* Частично он освещен в работах<sup>4, 5</sup>. О молекулярном движении в полимерах — в работе<sup>6</sup>.

### *a. Низкочастотные методы*

К низкочастотным методам относятся все известные методы, использующие крутильные, изгибные, продольные и поперечные колебания, лежащие в интервале от  $10^{-3}$  до  $10^2$   $\text{гц}$ . При частоте колебаний выше 2  $\text{гц}$  обычно пользуются автоматической записью зависимости амплитуды от числа колебаний. При меньшей частоте возможно (и очень удобно) и визуальное наблюдение.

Старейшим и наиболее простым из всех низкочастотных методов измерения внутреннего трения является метод крутильного маятника. Еще в 1837 г. Вебер<sup>18</sup> использовал крутильный маятник для решения вопроса о неупругом поведении шелковых нитей, чем положил начало исследованиям внутреннего трения именно этим методом. Метод крутильного маятника в последующие годы получает всеобщее признание. Особенно широкое распространение указанный метод получил за последнее время после весьма успешного его применения<sup>19-21</sup> для изучения вязкого поведения границ зерен в металлах.

Основными недостатками метода крутильных колебаний малой амплитуды, обладающего многими достоинствами<sup>21</sup>, являются неоднородность деформации в образце (относительная амплитуда деформации меняется от максимальной  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  на поверхности образца до нуля на его оси) и наличие постоянно действующей растягивающей нагрузки, создаваемой весом (порядка 30—50 г) инерционной системы, прикрепленной к нижнему концу образца. Крутильный маятник, лишенный последнего недостатка, был предложен в 1954 г. Энгом и Вертом<sup>22</sup> и в том же году Джекелем<sup>23</sup>. Он известен под названием «обратного крутильного маятника». Наиболее удачный его вариант разработал и осуществил в 1960 г. Пигузов<sup>24</sup>.

Эта установка позволяет измерить внутреннее трение и модуль сдвига в интервале температур от 80 до  $770^\circ\text{К}$ . Ее устройство предусматривает возможность облучения образца УФ и рентгеновскими лучами и деформирование образца непосредственно в процессе измерения.

Известны и другие разновидности крутильного маятника, отличающиеся от рассмотренных конструктивными особенностями<sup>25-31</sup>.

Оригинальная установка, позволяющая измерить внутреннее трение полимеров и пластмасс в частотной области от  $10^{-3}$  до  $10^2$   $\text{гц}$  при изгибных колебаниях описана в работе<sup>33</sup>, а при крутильных колебаниях в инфразвуковом диапазоне частот — в работе<sup>34</sup>, см. также<sup>35, 36</sup>. В последней работе описан оригинальный метод измерения механических потерь при частоте  $\sim 1$   $\text{гц}$ .

Простой сдвиговой маятник предложен в работе<sup>37</sup>. Методы, в которых используются продольные колебания<sup>38, 39</sup>, разработаны преимущественно для высокоэластических материалов. Очень интересный метод для тех же материалов с использованием продольных колебаний, возбуждаемых электрическим способом, описан в работе<sup>40</sup>.

Мерой внутреннего трения в изложенном методе служит логарифмический декремент затухания  $\Theta$  или в  $\lambda$  раз меньшая величина  $Q^{-1}$ . Этот символ введен по аналогии с затуханием электромагнитных колебаний в электрических контурах<sup>9</sup>;  $Q$  — добротность системы, в которой возбуждены механические колебания.

Заметим, что при помощи, например, крутильного маятника (безразлично какой конструкции) нельзя изучать материалы с очень малым внутренним трением (порядка  $10^{-5}$ ), так как сказывается затухание вследствие потерь в установке.

### б. Высокочастотные методы

Эти методы характеризуются отсутствием специальной инерционной системы, связанной с образцом. Образец в виде стержня, совершающий крутильные, продольные, поперечные или изгибы колебания, колеблется с одной из собственных частот. Для измерений могут быть использованы установившиеся вынужденные колебания (резонансный метод) и затухание собственных колебаний (метод свободных колебаний).

В первом случае за меру внутреннего трения принимают величину

$$B = \frac{\Delta v}{v_0} \quad (5)$$

где  $\Delta v$  — полуширина резонансного пика.

Во втором случае мерой внутреннего трения, как и в низкочастотном методе, является логарифмический декремент затухания  $\theta$  или величина  $Q^{-1}$ .

Диапазон частот зависит от типа возбуждаемых колебаний, размера и формы образцов. Например, при крутильных, продольных и поперечных колебаниях частота находится обычно между  $\sim 10^2$ — $10^6$  Гц. При изгибных колебаниях частота получается в интервале  $\sim 10^2$ — $10^4$  Гц.

Возбуждение и регистрация высокочастотных колебаний могут быть осуществлены по-разному. Однако большинство исследователей применяет одинаковые методы для возбуждения колебаний и для их регистрации. В зависимости от способа возбуждения колебаний все высокочастотные методы можно разделить на электрические, пьезоэлектрические, электромеханические и электромагнитные.

В электростатическом методе (рис. 2, а) для возбуждения механических колебаний переменное напряжение подается на конденсатор, одной обкладкой которого служит конец образца (покрытый в случае полимеров проводящим слоем), а второй — неподвижная пластина. Для регистрации колебаний можно использовать второй такой же конденсатор на другом конце образца, работающий как емкостный микрофон. Электрический метод пригоден для продольных, изгибных и крутильных колебаний. Впервые этот метод использовали Бенкрафт и Джекобс<sup>4</sup> для возбуждения продольных и изгибных колебаний в металлических стержнях. Затем его применил Парфит<sup>42</sup> для полимеров. Дальнейшее использование и развитие этого метода можно найти в работах<sup>14, 43—49</sup> и др.

В пьезоэлектрическом методе (рис. 2, б) образец из исследуемого материала, имеющий форму стержня, прикреплен цементирующим веществом к торцевой поверхности пьезокварцевого стержня. При наложении переменного напряжения к пьезокварцевому стержню образец и кварц начинают колебаться как единое тело (составной вибратор), совершая продольные или крутильные колебания. По изменению тока, текущего через кварц, измеряемого при помощи лампового вольтметра<sup>9</sup> (или из изменений кривой резонанса) можно определить внутреннее затухание системы, которое дает суммарное внутреннее трение кварца и образца. Внутреннее трение кварца может быть измерено отдельно и учтено. Частота колебаний составного вибратора измеряется по методу биений.

Квимби<sup>50, 51</sup>, а затем Захарьяс<sup>52</sup> первыми использовали указанный метод для измерения внутреннего трения в твердых телах. Метод составного вибратора для исследования полимеров был применен в работах<sup>53—56</sup> и др. Было найдено<sup>57</sup>, что на величину внутреннего трения вследствие различия коэффициентов линейного расширения кварца и образца значительно влияют деформации в цементирующем слое. Ука-

занное влияние будет мало, если образец и кварцевый стержень подобраны с близкими собственными частотами таким образом, чтобы в месте склейки находился узел колебаний. Это требование не всегда можно удовлетворить, вследствие чего этот метод мало пригоден для изучения внутреннего трения в зависимости от температуры. Применяя

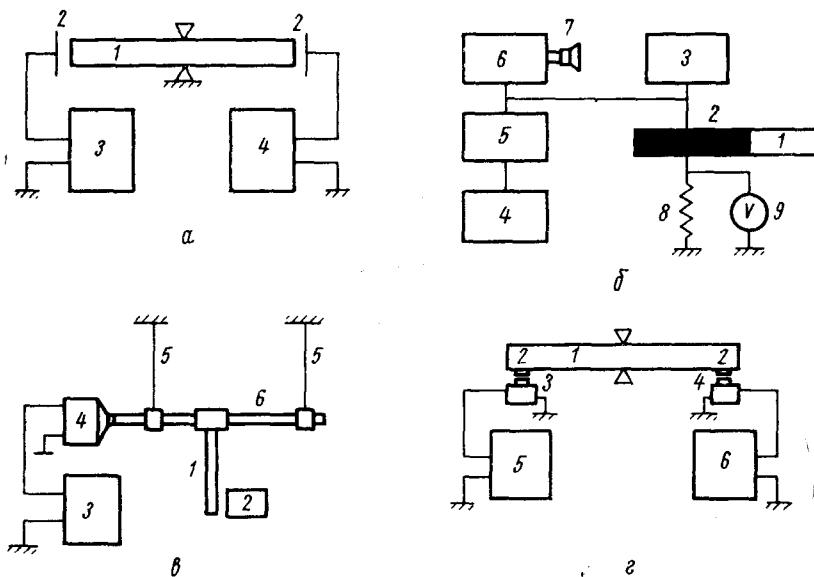


Рис. 2. Схема различных высокочастотных методов измерения внутреннего трения. *а*: 1 — образец, 2,2 — пластины конденсатора, 3 — генератор колебаний, 4 — детектор. *б*: 1 — образец, 2 — кварц, 3 — генератор постоянной амплитуды и переменной частоты, 4 — генератор постоянной частоты, 5 — мультивибратор, 6 — усилитель, 7 — репродуктор (детектор биений), 8 — омическое сопротивление, 9 — ламповый вольтметр. *в*: 1 — образец, 2 — «детектор», 3 — генератор колебаний, 4 — электромеханический датчик; 5,5 — плоские пружины; 6 — соединительный стержень. *г*: 1 — образец, 2,2 — полюсные наконечники, 3,4 — электромагнитный датчик и приемник, 5 — генератор колебаний, 6 — детектор

различные меры предосторожности, авторы работ <sup>54-56</sup> все же сумели исследовать температурную зависимость (в интервале от 100 до 360° К) внутреннего трения некоторых полимеров методом составного вибратора.

В электромеханическом методе колебания образца возбуждаются электромеханическим датчиком специальной конструкции <sup>14, 58, 59</sup> или просто при помощи электродинамика <sup>60, 61</sup>, как показано на рис. 2, в. Амплитуду колебаний образца в первых работах <sup>60, 62</sup> измеряли визуально при помощи микроскопа.

Фотоэлектрический способ регистрации колебаний образца применен в работах <sup>14, 58</sup>. Работа <sup>58</sup> особенно интересна тем, что в ней разработана методика, позволяющая измерять внутреннее трение в интервале температур от 20 до 600° К при частотах колебаний от 10<sup>2</sup> до 10<sup>3</sup> гц.

Емкостный и индуктивный методы регистрации колебаний были использованы в работах <sup>63, 64</sup>. Описан также <sup>61</sup> усовершенствованный емкостный метод измерения амплитуды колебаний в диапазоне частот от 6 до 6000 гц. Температура при этом могла изменяться от -50 до +300°.

В электромагнитном методе (рис. 2, г) к каждому концу образца прикрепляют специальным цементом диск из ферромагнитного материала. Расположенная около одного из концов образца катушка, питаемая от генератора, создает переменное магнитное поле, которое взаимодействует с ферромагнитным диском и приводит в колебательное движение образец. Во второй катушке (около второго диска) наводится э. д. с., которая усиливается и регистрируется. Взаимное расположение катушек и дисков определяет тип колебаний: при соответствующем расположении колебания могут быть продольными<sup>65, 66</sup>, изгибными<sup>22, 67, 68</sup>, а также крутильными<sup>69</sup>. Для измерения малого внутреннего трения этот метод мало пригоден, так как диски в месте крепления могут перемещаться, что ведет к дополнительным потерям энергии. Фостер<sup>70</sup> устранил этот недостаток, видоизменив метод. В его методе колебания образцу передаются через проволочный подвес. Через другой подвес колебания передаются на регистрирующее устройство. Этот метод удобен для измерения внутреннего трения при высокой температуре: проволочки выводятся из печи, и вся электрическая часть находится в условиях комнатной температуры. Клайн<sup>71</sup>, внеся некоторые конструктивные изменения, применил метод Фостера к исследованию внутреннего трения полимеров в интервале температур от 4 до 600° К при частотах от 50 до 5000 гц.

Боровицкая<sup>72</sup> для изучения внутреннего трения высокоэластических материалов в интервале частот от 10<sup>2</sup> до 10<sup>5</sup> гц применила оптический интерференционно-модуляционный метод<sup>73</sup>.

## 2. Метод распространения волн

Этот метод исследования внутреннего трения состоит в измерении затухания волны напряжения во время ее распространения в твердом теле. При определенных условиях<sup>4</sup> оказывается возможным величину этого затухания сопоставить с внутренним трением, определяемым методами, рассмотренными выше. Можно показать, что коэффициент поглощения  $\alpha$  и величина  $\delta$  связаны с длиной волны  $\lambda$  следующим соотношением:

$$\alpha = \frac{1}{2\lambda} \delta \quad (6)$$

Зинер<sup>74, 75</sup>, исходя из случая, когда в твердом теле происходит один релаксационный процесс, характеризуемый одним временем релаксации  $\tau$ , показал, что между рассмотренными выше мерами внутреннего трения существует простая связь\*, независимо от точного механизма рассеяния энергии, если внутреннее трение невелико (например,  $\operatorname{tg} \varphi \leq 0,1$ ). Эта связь имеет следующий вид:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\theta}{\pi} = \frac{\delta}{2\pi} = \frac{B}{\sqrt{3}} = \frac{\lambda \cdot \alpha}{\pi} \quad (7)$$

Имея в виду эту связь, можно выразить коэффициент поглощения через любую меру внутреннего трения. Не следует, однако, забывать

\* Связь (7) нарушается при  $\operatorname{tg} \varphi > 0,1$ ; она зависит от механизма рассеяния энергии<sup>76</sup>. В области очень большого внутреннего трения логарифмический декремент затухания не может служить надежной характеристикой, а в области апериодических движений понятие логарифмического декремента теряет всякий смысл. Поэтому в качестве характеристик внутреннего трения в области апериодичности и примыкающих к ней областей (см. рис. 7, 8, 10) сильного затухания колебаний следует взять другую величину, например, коэффициент поглощения  $\alpha$ <sup>77</sup> или коэффициент механических потерь, который в этом случае связан с  $\operatorname{tg} \delta$  другой зависимостью<sup>78</sup>.

что в действительности ослабление импульса вызывается не только поглощением, но и в значительной степени рассеянием на неоднородностях. Ослабление волн напряжения особенно велико в том случае, если средний размер отдельных неоднородностей сравним с длиной волны. При этих условиях ослабление волн напряжения вызывается не столько поглощением, механизм которого сходен с механизмом внутреннего тре-

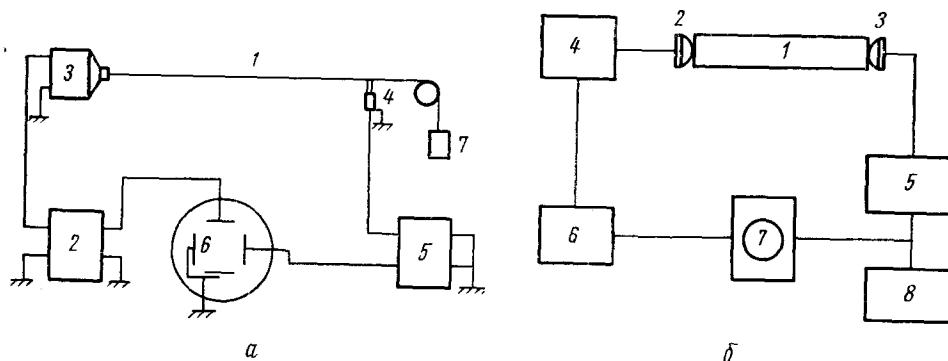


Рис. 3. Схема метода «бегущих волн» и импульсного метода измерения скорости распространения и поглощения колебаний в твердых телах. *а*: 1 — нитевидный образец, 2 — генератор колебаний, 3 — электромеханический датчик, 4 — пьезоэлектрический щуп, 5 — усилитель, 6 — двухлучевой катодный осциллограф. *б*: 1 — образец, 2 — пьезоэлектрический датчик, 3 — пьезоэлектрический приемник, 4 — генератор импульсов, 5 — усилитель, 6 — блок синхронизации, 7 — катодный осциллограф, 8 — катодный вольтметр

ния, сколько диффузным рассеянием волн напряжений на этих неоднородностях.

Метод распространения волн можно разделить на два метода: метод «бегущих волн» и импульсный метод. Методом бегущих волн впервые пользовались Баллоу и Сильверман<sup>79</sup>, а затем Нолле<sup>80</sup>, Кузнецова<sup>81</sup> и др. Теория этого метода и расчет динамических характеристик материала рассмотрены в работах<sup>82-84</sup>. Наиболее полно указанный метод (рис. 3, *а*) разработан Володиным<sup>85</sup>.

Подобный метод измерения  $\alpha$  можно применить только в ограниченном диапазоне частот ( $\sim 10^3$ — $10^5$  Гц) и для материалов, у которых  $\alpha$  не слишком велико и не очень мало<sup>81, 85</sup>.

Импульсный метод (рис. 3, *б*) состоит в возбуждении короткого импульса высокочастотных колебаний ( $v \sim 10^5$ — $5 \cdot 10^8$  Гц) и в измерении времени его распространения и затухания при прохождении через образец. В первых работах<sup>86-88</sup> импульсы имели продолжительность от 1 до 15 мксек с частотой колебаний порядка  $10^8$  Гц. Импульс пробегает туда и обратно внутри жидкости (передающая среда) и вдоль образца 1 и детектируется принимающим кристаллом 3. Относительные амплитуды последовательно определяемых импульсов, измеряемые катодным вольтметром 8, дают меру затухания, а интервалы между ними, фиксируемые осциллографом 7, определяют скорость распространения.

Дальнейшее развитие этого метода можно найти в работах<sup>89-94</sup>. Исследуя собственный пьезоэффект кварца, Меркулов и Яковлев<sup>94</sup> осуществили импульсным методом измерение коэффициента поглощения кварца (для сдвиговых и продольных волн) вплоть до гиперзвуковых частот ( $v \sim 10^9$ ) в интервале температур от  $-200$  до  $+200^\circ$ .

Как было сказано выше, результаты, полученные по импульсному методу, надо истолковывать с некоторой осторожностью. Следует учитывать «размытие» импульса при его распространении в поглощающей среде (из-за дисперсии скорости звука), а также то обстоятельство, что общее ослабление импульса вызывается не только поглощением, но и в значительной степени рассеянием на неоднородностях.

Импульсный метод на гиперзвуковых частотах ( $\sim 10^9$ — $10^{10}$  Гц) описан в работах <sup>95, 96</sup>. Этот метод, являющийся развитием метода Баранского <sup>97</sup>, основан на возбуждении гиперзвука в кварцевом стержне при помощи объемного электромагнитного резонатора.

Исследуемым образцом является кварцевый стержень. Гиперзвук более высоких частот ( $v \sim 10^{12}$ — $10^{13}$  Гц) искусственно возбудить не удается. Заметим, что естественные тепловые гиперзвуковые волны даже в кристаллических веществах ограничены значением порядка  $10^{12}$ — $10^{13}$  Гц. Исследование скорости распространения и поглощения естественного гиперзвука в кристаллах возможно лишь косвенными методами, а именно оптическими <sup>98</sup> и рентгеновскими <sup>99—103</sup>.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Названия твердых полимеров и пластических масс, подвергавшихся исследованиям, перечислены в таблице, где указаны: область исследований, метод исследований и литературные источники, известные автору обзора. Как видно из таблицы, наиболее полно исследованы такие технически важные полимеры, как полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиамиды и полимеры акриловой кислоты. Пластические массы исследованы мало.

Рассмотрим кратко основные результаты исследований температурной и частотной зависимости \* внутреннего трения полимеров и пластических масс от различных факторов: структуры, содержания примесей, термической и механической обработки, облучения и др. на примере технически наиболее важных высокомолекулярных соединений.

#### 1. Температурная зависимость

На рис. 4 а, 4, б и 5 представлена температурная зависимость внутреннего трения полиэтилена, полистирола и полиметилметакрилата технической чистоты при различных частотах. Из результатов видно, что для всех рассмотренных полимеров характерно наличие на кривой  $Q^{-1}(T)$  одного или нескольких максимумов, положение которых на температурной оси (как это видно из рис. 5) может зависеть от частоты колебаний. По мере увеличения частоты, согласно рис. 5, пик внутреннего трения смещается в сторону более высоких температур, вырождается в точку перегиба и, наконец, совсем исчезает. Однако, например, пики на кривой  $Q^{-1}(T)$  у полиэтилена при увеличении частоты от 1 до  $10^6$  Гц не исчезают и мало меняют свое положение на температурной оси, хотя их форма заметным образом изменяется. Она весьма чувствительна к числу метильных  $\text{CH}_3$ -групп в макромолекуле полиэтилена <sup>117</sup>.

\* Для небольших амплитуд деформаций, которые обычно имеют место при измерении величины внутреннего трения, зависимости внутреннего трения от температуры опыта и частоты колебаний являются основополагающими (см. теорию). Различные факторы (обработка, примеси, облучение и т. д.) будут изменять  $Q^{-1}(T)$  и  $Q^{-1}(v)$ . Изучая эти изменения, мы получаем возможность судить о характере молекулярного движения в твердых полимерах.

№ п/п	Полимер	Мономерное звено	Область исследований		Метод	Ссылки на литературу
			температура, °К	частота, гц		
1	Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	140—400	$\sim 1$	Крутильные колеб.	104—108
			85—400	$\sim 1$	Сдвиговые колебания	109
			80—450	$10^2-10^3$	Поперечные колеб.	110—116
			50—550	$10^2-10^3$	То же	117, 118
			170—350	$10^2-10^3$	»	119
			300—425	$10^2-10^3$	Сдвиговые колебания	120, 121
			190—425	$10^3-10^4$	Продольные колеб.	14, 49, 122—127
			110—370	$10^4-10^5$	То же	128—130
			210—340	$\sim 10^6$	Сдвиговые волны	128—130
			275—360	$\sim 10^6$	Продольные волны	55, 92, 128, 130, 131
2	Полиоксиметилен	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}-$	100—450	$\sim 1$	Крутильные колеб.	132—134
3	Поли- $\alpha$ -олефины	$-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-$	80—350	$10^2-10^3$	Поперечные колеб.	135
4	Полипропилен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	50—450	$10^2-10^3$	Поперечные колеб.	136
			190—275		Продольные колеб.	49
			230—400		Продольные волны	137
5	Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110—415	$\sim 1$	Крутильные колеб.	104
			300	$30-5 \cdot 10^3$	Сдвиговые колеб.	138
			230—375	$10^2-10^3$	То же	139
			290	$\sim 10^6$	Продольные волны	92
6	Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	~300	$10^3-10^2$	Изгибные колеб.	33
			125—425	$1-10$	Крутильные колеб.	27, 60, 101, 140
			25—350	$10^2-10^3$	Поперечные колеб.	111
			255—300	$10^2-10^3$	Сдвиговые колеб.	138
			285—375	$10^6$	Продольные волны	55, 92, 141
			175—475	$10^6$	То же	142
7	Поливинилиденхлорид	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}- \\   \\ \text{HO} \end{array}$	110—470	$\sim 1$	Крутильные колеб.	104
8	Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{HO}}{\text{CH}}-$	175—475	$\sim 1$	Крутильные колеб.	142
			290—450	$10^2-10^3$	Поперечные колеб.	143
9	Полиакрилнитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$	110—500	$\sim 1$	Крутильные колеб.	104
10	Полистирол	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	100—210	$\sim 1$	Крутильные колеб.	144
			135—425	$\sim 1$	То же	23, 104, 107 145, 146
			50—500	$10^2-10^3$	Поперечные колеб.	61, 110, 111, 147, 148
			50—300	$10^3-10^4$	Продольные колеб.	49, 149, 150
			210—365	$10^4-10^5$	То же	125, 127
			290	$10^6$	»	92
			175—475	$10^6$	»	142
			210—370	$10^6$	»	58
11	Поливинилстирол	$-\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_2-\text{CH}}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5$	~300	$10^2-10^3$	Сдвиговые колеб.	129
12	Полиметилакрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3\text{O}-\text{C}\equiv\text{O}}{\text{CH}}-$	~345	$10^{-1}-10^3$	Кругл. и попереч. колеб.	151

(продолжение)

№ п/п	Полимер	Мономерное звено	Область исследований		Метод	Ссылки на литературу
			температура, °К	частота, $\text{с}^{-1}$		
13	Полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат	$  \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}  $	220—430	$10^2-10^3$	Попереч. колеб.	152
14	Полиметил-метакрилат	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} 250-350 & 10^{-3}-10^2 \\ 30-300 & 10^3-10^4 \\ 150-435 & \sim 1 \\ 4,2-100 & \sim 1 \\ 190-400 & 1-10^2 \\ 200-400 & 10^2-10^3 \\ 290-370 & 10^2-10^3 \\ 225-385 & 10^3-10^4 \\ 225-355 & 10^4-10^5 \\ 290-380 & \sim 10^6 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} & 10^{-3}-10^2 \\ & 10^3-10^4 \\ & \sim 1 \\ & \sim 1 \\ & 1-10^2 \\ & 10^2-10^3 \\ & 10^2-10^3 \\ & 10^3-10^4 \\ & 10^4-10^5 \\ & \sim 10^6 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} \text{Изгибные колеб.} & 153 \\ \text{То же} & 154 \\ \text{Крутильные колеб.} & 155, 156 \\ \text{То же} & 157 \\ \text{То же} & 28, 158-160 \\ \text{Поперечные колеб.} & 28, 158, 160 \\ \text{Продольные колеб.} & 48 \\ \text{То же} & 49 \\ \text{»} & 125 \\ \text{Продольные волны} & 55, 92, 161, 162 \end{array}  $	
15	Полиэтил-метакрилат	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} 4,2-100 & \sim 1 \\ 225-285 & \sim 1 \\ \sim 315 & 10^{-1}-10^3 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} & \sim 1 \\ & \sim 1 \\ & 10^{-1}-10^3 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} \text{Крутильные колеб.} & 157 \\ \text{То же} & 151 \\ \text{Крутильные и поперечные колеб.} & 151 \end{array}  $	
16	Полицикло-гексил-метакрилат	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}  $	$\sim 315$	$10^{-1}-10^3$	Крутильные и попереч. колеб.	151
17	Полиметил- $\alpha$ -цианакрилат	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \end{array}  $	220—430	$10^2-10^3$	Поперечные колеб.	152
18	Политри-бутилметакрилат	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}  $	$\sim 315$	$10^{-1}-10^3$	Крутильные и попереч. колеб.	151
19	Поливинил-изобутил-эфир	$  \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}= \\   \\ =(\text{CH}_3)_2 \end{array}  $	110—370	$1-10$	Крутильные колеб.	104, 163
20	Поливинил-ацетат	$  \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \qquad   \\ \text{O} \qquad \text{O} \\   \qquad   \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{C}=\text{O} \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}  $	125—460	$2 \cdot 10^6$	Продольные волны	164
21	Поли- <i>p</i> -хлорстирол	$  \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \qquad   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \qquad \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \end{array}  $	100—240	$10^{-1}-1$	Крутильные колеб.	144
22	Поли- <i>p</i> -бромстирол	$  \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \qquad   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \qquad \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \end{array}  $	100—240	$10^{-1}-1$	То же	144
23	Поливинил-карбазол	$  \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}  $	120—525	$\sim 1$	Крутильные колеб.	104, 163
24	Полибутилен	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3- \\   \qquad   \\   \qquad   \end{array}  $	210—285	$10^3-10^4$	Продольные колеб.	49
25	Политетрафторэтилен	$  \begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}_2- \\   \qquad   \\ 125-435 \qquad \sim 1 \\ 20-560 \qquad \sim 1 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} 125-435 & \sim 1 \\ 20-560 & \sim 1 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} & \sim 1 \\ & \sim 1 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} \text{Крутильные колеб.} & 155, 165 \\ \text{То же} & 30, 31, 106, 163, 166 \end{array}  $	
26	Политри-фторхлор-этилен	$  \begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} 150-500 & \sim 1 \\ 110-470 & \sim 1 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} & \sim 1 \\ & \sim 1 \end{array}  $	$  \begin{array}{ll} \text{Поперечные колеб.} & 111, 112 \\ \text{Сдвиговые колеб.} & 120 \\ \text{Крутильные колеб.} & 158 \\ \text{То же} & 104, 163 \end{array}  $	

(продолжение)

№ п/п	Полимер	Мономерное звено	Область исследований		Метод	Ссылки на литературу
			температу- ра, °К	частота, гц		
27	Фенолофор- мальде- гидные смолы		{ 200—360 200—450 290—360	{ 10 <sup>3</sup> —10 <sup>4</sup> 10 <sup>4</sup> —10 <sup>5</sup> 10 <sup>6</sup>	Продольные колеб. То же	49 125, 127 55
28	Полибисор- тотрезол- карбонат		400—540	~1	Крутильные колеб.	167
29	Полиэфир- ные смолы	Полимер сложной структурь	220—520 240—360	~1 10 <sup>4</sup> —10 <sup>5</sup>	Крутильные колеб. Продольные колеб.	104, 163
30	Полиамииды	Полимер сложной структурь	{ 100—485 110—525 50—600 235—535 210—290 265—335	{ ~1 ~1 10 <sup>2</sup> —10 <sup>4</sup> 10 <sup>3</sup> —10 <sup>4</sup> 10 <sup>4</sup> —10 <sup>5</sup> 10 <sup>6</sup>	Крутильные колеб. То же Поперечные колеб. Продольные колеб. То же Продольные и сдвиг. волны	168, 169 104, 106 111, 170, 171 49 125 128
31	Полиэфиры	То же	290—360	10 <sup>6</sup>	Продольные волны	55
32	Полиуретаны	То же	210—525	~1	Крутильные колеб.	27
33	Целлулойд	Пластик	101—425	~1	Крутильные колеб.	23, 106, 172—174
			200—450 300	~1 10 <sup>3</sup> —10 <sup>2</sup>	Изгибы колеба- ния	27 33
34	Эбонит	То же	290—360	10 <sup>6</sup>	Продольные волны	55
			290—450	10 <sup>2</sup> —10 <sup>3</sup>	Поперечные колеб.	175
			290—360	~10 <sup>6</sup>	Продольные волны	53, 55
35	Новолачные пластмассы	»	290—700	~1	Крутильные колеб.	21

Форма пиков существенным образом зависит и от других факторов, и в первую очередь от соотношения аморфной и кристаллической фаз в твердом полимере. Так, низкотемпературный пик  $Q^{-1}(T)$  тефлона по мере увеличения степени кристалличности уменьшается по высоте, в то время как пик в районе 300° К, наоборот, по мере увеличения степени кристалличности увеличивается<sup>31, 165</sup>. Высокотемпературный пик  $Q^{-1}(T)$  тефлона (~400°) изменяется в зависимости от степени кристалличности более сложным образом.

Другим фактором, существенно влияющим на форму пика, являются примеси. На рис. 6, а показано такое влияние на примере полиэтилена, содержащего различное количество атомов хлора. Как видим, у технически чистого полиэтилена около 270° К пик только намечается в виде точки перегиба. С увеличением процентного содержания атомов хлора в полиэтилене этот пик не только четко выявляется, но и очень быстро растет (рис. 6, а'). Высокотемпературный пик (340°) также заметно изменяется при введении атомов хлора в полиэтилен, но изменение высоты пика и его положения имеет более сложный характер. Влияние ато-

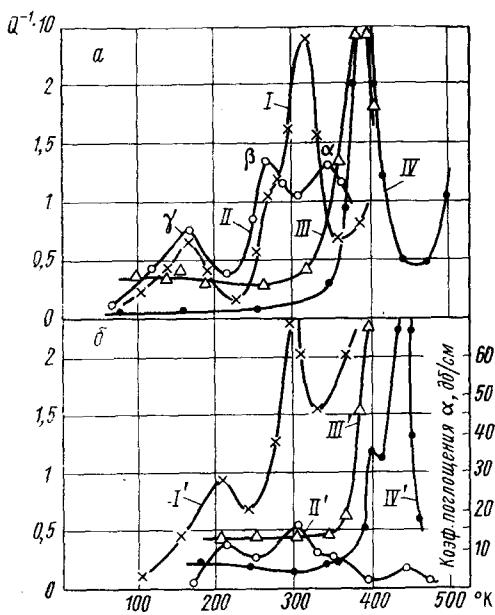


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения и коэффициента поглощения полиэтилена (I, II) и полистирола (III, IV):  $a$  — частоты: I, III = 1 гц; II, III  $\sim 10^3$  гц; га  $^{49}, 158$ ;  $b$  — частоты: I, II  $\sim 10^4$ ; III, IV  $\sim 2 \cdot 10^6$  гц; IV — 200 гц

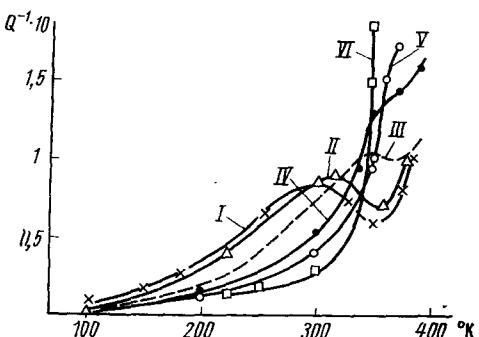


Рис. 5. Температурно-частотная зависимость внутреннего трения полиметилметакрилата: I —  $v=0,4$  гц; II — 2 гц; III — 20 гц; IV —  $2 \cdot 10^6$  гц; V —  $2 \cdot 10^3$  гц; IV — 3  $\cdot 10^4$  гц

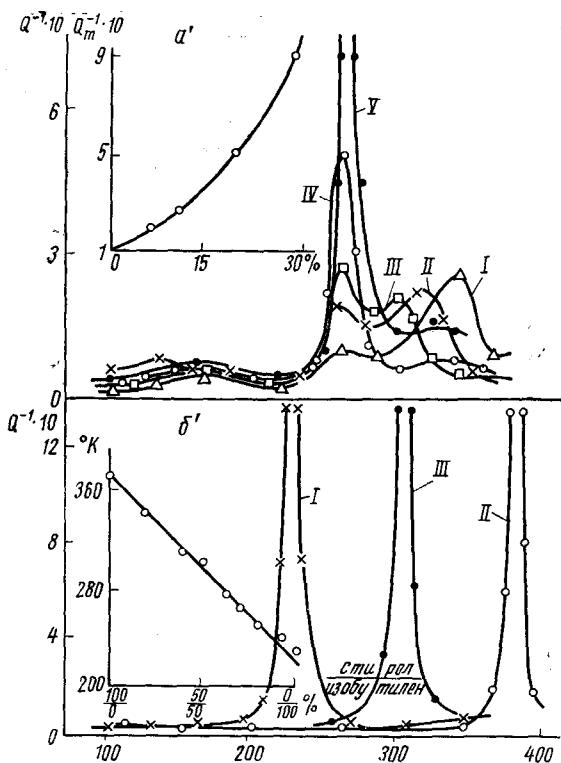


Рис. 6. Влияние хлора на форму кривой  $Q^{-1}(T)$  полиэтилена.  $a$  — частота  $v \sim 1$  гц  $^{104}$ ; I — 0 вес. % Cl; II — 5,8 вес. % Cl; III — 10,4 вес. % Cl; IV — 12,3 вес. % Cl; V — 28,2 вес. % Cl;  $a'$  — зависимость высоты  $270^\circ$  пика  $Q^{-1}(T)$  от содержания хлора;  $b$  — температурная зависимость внутреннего трения смеси полизобутилена с полистиролом  $v \sim 1$  гц  $^{104}$ ; I — полизобутилен; II — полистирол; III — смесь: 50% полистирола + 50% изобутилена;  $b'$  — зависимость температуры максимума  $Q_{III}^{-1}$  от соотношения стирола и изобутилена в смеси

мов хлора на положение и высоту низкотемпературного пика ( $\sim 170^\circ\text{K}$ ) незначительное.

Положение максимума на кривой  $Q^{-1}(T)$  может зависеть и от величины молекулярного веса полимера. Например, для полистирола <sup>104</sup> изменение молекулярного веса от 80 000 до 120 000 вызывает смещение пика (без существенного изменения его высоты) в сторону более высоких температур примерно на  $16^\circ$ , однако такого рода эффект наблюдается не всегда. Так, например, изменение молекулярного веса от 500 000 до 1 750 000 у полиизобутилена не изменяет ни положения, ни высоты пика на кривой <sup>104</sup>.

Согласно рис. 6, б, полиизобутилен и полистирол на кривой  $Q^{-1}(T)$  имеют ярко выраженный максимум. Смесь \* указанных полимеров, оказывается, тоже имеет пик (рис. 6, б, кривая III) на кривой  $Q^{-1}(T)$ , расположение которого по оси температур (рис. 6, б') зависит от соотношения содержания стирола и изобутилена в смеси.

В работе <sup>104</sup> показано влияние температурной обработки на характер кривой  $Q^{-1}(T)$  для смеси поливинилхлорида с поливинилиденхлоридом. Прежде всего авторы обращают внимание на то обстоятельство, что смесь аморфных однородных полимеров, в отличие от чистых аморфных полимеров, у которых на кривой  $Q^{-1}(T)$  нет пиков, имеет пик внутреннего трения примерно при  $300^\circ\text{K}$ . Кристаллизация смеси (в результате термической обработки) приводит к появлению на кривой  $Q^{-1}(T)$  второго пика, высота которого немногого увеличивается по мере увеличения количества кристаллической фазы, в то время как пик, характерный для аморфной фазы, резко уменьшается.

Существенное влияние на форму кривой  $Q^{-1}(T)$  оказывает облучение. Облучение  $\gamma$ -лучами, образующимися при распаде радиоактивных ядер <sup>60</sup>Co, при выбранной дозе ( $\sim 100\text{ mr}$ ) не вызывает заметного изменения <sup>111</sup> формы кривой  $Q^{-1}(T)$  необлученного полиэтилена. Картина резко изменяется, если полиэтилен облучать потоком нейтронов порядка  $10^{18}$  нейтронов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$  <sup>111</sup>, <sup>115</sup>, <sup>118</sup>. Низкотемпературный пик  $\gamma$  с ростом потока нейтронов сначала делается шире и выше, а затем начинает перемещаться в сторону более высоких температур и одновременно уменьшается по величине. Пики  $\beta$  и  $\alpha$  при этом сливаются в один широкий пик, который потом почти полностью исчезает.

Подводя итоги изложенному, можно сказать, что форма кривой  $Q^{-1}(T)$  характеризует данный полимер при конкретных условиях. Каждое изменение в образце, будь то изменение молекулярного веса, состава, степени кристалличности и т. п., отражается характерным изменением формы кривой температурной зависимости внутреннего трения. Теоретическое и экспериментальное изучение этих изменений, как мы увидим ниже, позволяет представить себе особенности механизма некоторых процессов в полимерах.

## 2. Частотная зависимость

Исследование зависимости величины внутреннего трения полимеров от частоты в широком диапазоне изменения последней не производилось. Это объясняется значительными экспериментальными трудностями в осуществлении подобного эксперимента. На рис. 7, а изображена частотная зависимость величины внутреннего трения полиэтилена и полиметилметакрилата при  $30^\circ$ , полученная на основе данных нескольких работ <sup>28, 55, 119, 125, 128, 142, 153, 176</sup>.

\* Более подробно о композициях полимеров см., например, <sup>35</sup>.

Из рассмотрения рис. 6 следует, что в диапазоне частот от  $10^{-3}$  до  $10^6$  гц полиметилметакрилат имеет

на кривой  $Q^{-1}(v)$  один максимум, а полиэтилен — два. О происхождении и природе этих максимумов будет сказано ниже. Здесь же мы обратим внимание на возможную зависимость положения максимумов на частотной оси и их формы от различных факторов.

Результаты исследований, изображенные на рис. 7, б, позволяют нам проследить за влиянием температуры на форму кривой  $Q^{-1}(v)$ . Легко видеть, что увеличение температуры вызывает смещение максимума в область больших частот (см. также рис. 5) и его увеличение.

Введение пластификатора в полимер, как показали исследования<sup>28</sup>, почти не изменяет положение максимума на кривой  $Q^{-1}(v)$  полиметилметакрилата, но несколько увеличивает его высоту. Однако, если молекулярное строение полимера изменилось например, за счет совместной полимеризации, то форма кривой  $Q^{-1}(v)$  может существенно измениться<sup>28</sup>.

Сравнение кривых  $Q^{-1}(v)$  с кривыми  $Q^{-1}(T)$  показывает, что в первом случае для выявления нужно изменить частоту в очень больших пределах (минимум на 5—6 порядков, см. рис. 1), в то время как во втором случае для выявления пиков достаточно изменить температуру менее, чем на 1—2 порядка (см. рис. 4).

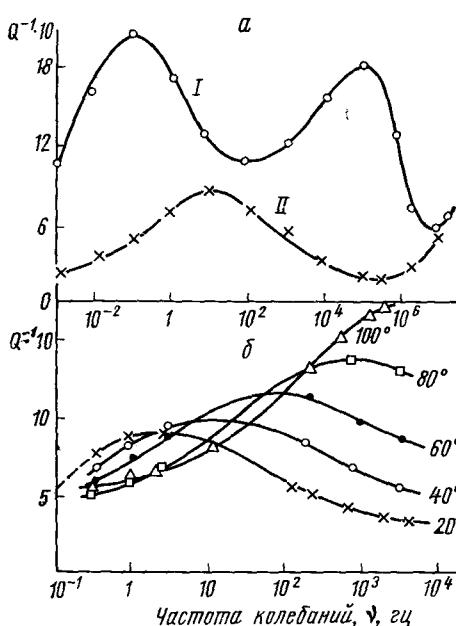


Рис. 7. а — частотная зависимость внутреннего трения полистиlena (I) и полиметилметакрилата (II) при 30°; б — частотно-температурная зависимость внутреннего трения полиметилметакрилата

ных нам максимумов необходимо пределах (минимум на 5—6 порядков, см. рис. 1), в то время как во втором случае для выявления пиков достаточно изменить температуру менее, чем на 1—2 порядка (см. рис. 4).

#### IV. ТЕОРИЯ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

Выше отмечалось, что в реальном твердом теле деформация не следует в точности за напряжением, вызванным в теле внешним усилием, а отстает от него на некоторый угол  $\phi$ . Следствием этого при периодическом деформировании такого тела с частотой  $v$  будет наблюдаться рассеяние упругой энергии колебаний.

Относительная величина энергии, рассеиваемой за цикл (или внутреннее трение), как показывают исследования (см. рис. 4—7), зависит от частоты колебаний и температуры, при которой производился опыт. Характер температурной и частотной зависимости внутреннего трения, в свою очередь, зависит от множества различных факторов, часть из которых была рассмотрена выше.

Теория внутреннего трения должна дать ответ, по крайней мере, на три вопроса: 1) почему на кривых  $Q^{-1}(v)$  и  $Q^{-1}(T)$  имеются максимумы и какова их природа; 2) почему некоторые аморфные вещества на кривой  $Q^{-1}(T)$  не имеют максимумов; 3) каков механизм влияния различных факторов на характер кривых  $Q^{-1}(v)$  и  $Q^{-1}(T)$ . Современная теория внутреннего трения еще не может дать исчерпывающего

ответа на эти вопросы, но многое в поставленных вопросах нам представляется уже достаточно ясным.

Развитие теории идет по двум основным направлениям: по пути феноменологического описания основных закономерностей внутреннего трения и по пути разработки различных его механизмов на основе молекулярно-кинетической теории. Рассмотрим кратко основные результаты теории, полученные на указанных направлениях.

### 1. Феноменологическая теория

Феноменологический подход к решению задачи о рассеянии упругой энергии колеблющимся реальным твердым телом может быть двояким. Можно решать поставленную задачу в рамках термодинамики не обратимых процессов, делая некоторые упрощающие предположения о свойствах реальных тел. Другой подход (чисто формальный) основан на замене реального тела моделью, которая отражает какое-нибудь определенное свойство реального тела.

Беря совокупность моделей, можно более или менее полно описать механические свойства реальных твердых тел, в том числе их внутреннее трение. Поскольку последний метод пользуется известным успехом<sup>177</sup>, в связи с его наглядностью, мы и начнем с него.

#### a. Модельная теория

Рассмотрим тело, которое под действием напряжения упруго деформируется, и в то же время может течь. Общая деформация подобного тела под влиянием, например, напряжения сдвига равна сумме его упругой деформации и течения, т. е.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \text{ или } \dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 \quad (8)$$

где точка означает дифференцирование по времени.

Скорость упругого смещения определяется из закона Гука, а скорость вязкого течения — из закона Ньютона (см. соотношение 3).

Следовательно, на основании (8)

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G} \quad (9)$$

Пусть образец, материал которого подчиняется уравнению Максвелла (9), подвергается деформации  $\varepsilon_0$  и затем удерживается в этом состоянии. В таком случае  $\varepsilon_0 = 0$  и уравнение (9) сводится к следующему:

$$\frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

Решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{G}{\eta} t} \quad (10)$$

Таким образом, ослабление (релаксация) напряжения в образце со временем носит экспоненциальный характер и характеризуется временем релаксации

$$\tau = \eta/G \quad (11)$$

Время релаксации, как будет видно из дальнейшего, является весьма удобной характеристикой скорости релаксационных процессов в случае как простых, так и сложных систем.

Поведение тела, подчиняющегося уравнению Максвелла, может быть представлено механической моделью, изображенной на рис. 8. При наложении напряжения в некоторый момент  $t_1$  пружина мгновенно

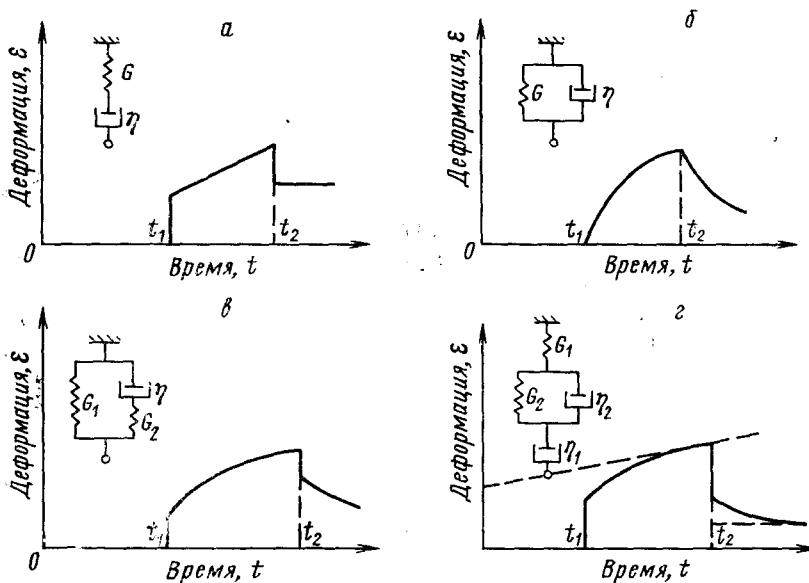


Рис. 8. Зависимость деформации от времени для различных тел (моделей):  
а — тело Максвелла; б — тело Фойгта; в — «стандартное» линейное тело;  
г — тело Алфре — Кобеко

растягивается на величину  $\sigma/G$ , а поршень начинает равномерно перемещаться со скоростью  $\sigma/\eta$ . Когда в некоторый другой момент времени  $t_2$  напряжение прекращается, пружина мгновенно сокращается, но поршень остается в выдвинутом состоянии. В результате движение нижнего конца модели [или деформация  $\epsilon(t)$ ] получается такого вида, как на рис. 8.

Если к телу Максвелла приложить периодически меняющееся напряжение  $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t}$ , то будет наблюдаться рассеяние энергии колебаний. Действительно, подставляя  $\sigma(t)$  в уравнение Максвелла (9) и интегрируя его, найдем

$$\epsilon = I^* \cdot \sigma \quad (12)$$

$$I^* = \frac{1}{i\omega\eta} + \frac{1}{G}$$

где  $I^*$  — обратная величина комплексного модуля  $G^*$  сдвига или податливость.

За меру внутреннего трения принимают

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\operatorname{Im}(G^*)}{\operatorname{Re}(G^*)} = \frac{\operatorname{Im}(I^*)}{\operatorname{Re}(I^*)} \quad (13)$$

Имея в виду (13), найдем

$$Q^{-1} = \frac{1}{\omega\tau} \quad (14)$$

Поскольку, как хорошо известно<sup>2, 177</sup>, коэффициент вязкости аморфных тел с повышением температуры быстро уменьшается, поскольку внутреннее трение максвелловского тела, согласно уравнению (14), будет постоянно возрастать по мере увеличения температуры измерений.

Низкочастотное внутреннее трение некоторых аморфных полимеров (смоля К-18-2), полипропилен и др. действительно монотонно возрастает по мере увеличения температуры опыта, но это вовсе не означает, что тело максвелловское удовлетворительно описывает реальный полимер. Выше предполагалось, что упругая деформация устанавливается мгновенно, т. е. тело обладает идеальной упругостью (наряду с идеальной вязкостью). Реальное тело может обладать запаздывающей упругой реакцией, которая может быть представлена механической моделью, показанной на рис. 8, б. Это устройство отличается от изображенного на рис. 8, а тем, что пружина и поршень соединены параллельно, а не последовательно. Элемент Фойгта существенно отличается от максвелловского. В отличие от максвелловского поведение фойгтовского тела описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\sigma = G \cdot \varepsilon + \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (15)$$

Нетрудно убедиться в том, что время запаздывания (ретардации) определяется тем же временем (11), что и время релаксации.

При периодическом деформировании фойгтовского тела деформация будет некоторой периодической функцией времени, которую можно записать так:

$$\varepsilon = \varepsilon_0^* \cdot e^{i\omega t}, \quad (16)$$

где  $\varepsilon_0^*$  — комплексная амплитуда.

Если в уравнение (15) ввести (16), то получим  $\sigma = G^* \cdot \varepsilon$ , где  $G^* = G + i\omega\eta$  — комплексный модуль сдвига.

На основании (13) находим

$$Q^{-1} = \omega\tau \quad (17)$$

Сравнивая уравнения (14) и (17), мы видим, что для фойгтовского тела зависимость внутреннего трения от температуры [ $\tau = \tau(T)$ ] и от частоты имеет прямо противоположный характер и потому она совсем не соответствует наблюдающейся на опыте зависимости  $Q^{-1}$  от  $T$  и  $\omega$ .

Предположим теперь, что твердое тело представляет собой смесь двух фаз: имеющей вязкую природу [подчиняющейся уравнению (9)] и другой, имеющей чисто упругую природу. Механическая модель, представляющая такое тело, показана на рис. 8, в. Если в ней положить  $G_1 = 0$ , она переходит в модель Максвелла, если же положить  $G_2 = \infty$ , то из нее получается модель Фойгта.

Нетрудно сообразить, что дифференциальное уравнение, соответствующее механической модели, изображенной на рис. 8, в, имеет вид

$$\sigma + \frac{\eta}{G} \dot{\sigma} = G_1 \cdot \varepsilon + \eta \dot{\varepsilon} \quad (18)$$

Так как это самое общее линейное однородное уравнение, связывающее напряжение, деформацию и их первые производные по времени, то твердые тела, подчиняющиеся уравнению (18), называют «стандартными линейными телами».

Если предположить, что  $\dot{\varepsilon}$  равно нулю, то уравнение (18) превращается в уравнение  $\sigma + (\eta/G_2)\dot{\sigma} = G_1 \cdot \varepsilon_0$ , которое имеет решение в виде

$$\sigma(t) = G_1 \cdot \varepsilon_0 + (\varepsilon_0 - G_1 \cdot \varepsilon_0) e^{-t/\tau_\varepsilon}$$

где  $\tau_\varepsilon = \eta/G_2$  есть время релаксации напряжения при условии постоянной деформации.

Если предположить, что  $\dot{\sigma}$  равно нулю, то, рассуждая аналогичным образом, получим из (18) решение:

$$\varepsilon(t) = G_1^{-1} \sigma_0 + (\varepsilon_0 - G_1^{-1} \cdot \sigma_0) e^{-t/\tau_\sigma}$$

где  $\tau_\sigma = \eta/G$  — время ретардации.

Вводя новые постоянные  $\tau_\varepsilon$  и  $\tau_\sigma$  в уравнение (18), получим

$$\sigma + \tau_\varepsilon \cdot \dot{\sigma} = G_1 (\varepsilon + \tau_\sigma \cdot \dot{\varepsilon}) \quad (19)$$

Найдем связь между напряжением и деформацией в стандартных линейных телах, когда эти величины периодически изменяются со временем.

С этой целью подставим в уравнение (19)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \text{ и } \varepsilon = \varepsilon_0^* \cdot e^{i\omega t}$$

В результате получим  $\sigma = G^* \cdot \varepsilon$ , где комплексный модуль  $G^*$  дается выражением

$$G^* = \frac{1 + i\omega\tau_\sigma}{1 + i\omega\tau_\varepsilon} \cdot G_1 \quad (20)$$

Внутреннее трение теперь найдется как

$$Q^{-1} = \frac{\omega(\tau_\sigma - \tau_\varepsilon)}{1 + \omega^2\tau_\varepsilon \cdot \tau_\sigma} \quad (21)$$

Последнее выражение имеет смысл только в том случае, если  $\tau_\varepsilon - \tau_\sigma > 0$ , т. е. когда время ретардации больше времени релаксации. Для реальных твердых тел, как мы увидим ниже, это имеет место.

Чтобы возможно нагляднее представить себе изменение внутреннего трения стандартного линейного тела с угловой частотой, введем среднее геометрическое времени\*  $\tau$  —  $\tau_\varepsilon$  и  $\tau_\sigma$ :  $\tau = (\tau_\varepsilon \cdot \tau_\sigma)^{1/2}$ ; и среднее геометрическое модулей  $G_1$  и  $G_2$ :  $\bar{G} = (G_1 \cdot G_2)^{1/2}$ .

Тогда, используя уравнение

$$\frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon} = \frac{G_2}{G_1} \quad (22)$$

можно преобразовать выражение (21) к следующему виду:

$$Q^{-1} = \frac{G_2 - G_1}{\bar{G}} \cdot \frac{\omega\bar{\tau}}{1 + (\omega\bar{\tau})^2} \quad (23)$$

Формула (23) полностью совпадает с известным выражением для  $Q^{-1}$ , полученным Зинером<sup>75</sup> путем формального обобщения закона Гука, если положить  $G_2 = M_h$  и  $G_1 = M_p$ , где  $M_h$  и  $M_p$  — нерелаксированный и релаксированный модуль\*\* соответственно.

При этом под  $M$  для изотропного тела подразумевается одна из трех величин: модуль упругости  $E$ , модуль сдвига  $G$ , модуль всестороннего

\* Этот искусственный прием был введен Зинером<sup>75</sup>. Как будет видно ниже, реальный смысл имеет именно  $\bar{\tau}$ , так как во многих случаях для описания частотной (или температурной) зависимости затухания достаточно одного усредненного времени релаксации.

\*\* Конечное значение отношения напряжения к деформации, которое достигается после окончания процесса релаксации для выбранного механизма с одним временем релаксации.

сжатия  $K$ . В таком случае первый множитель в правой части (23) будет определять степень релаксации модуля  $M$ . Однако, как мы увидим ниже, при простой экспоненциальной релаксации удобнее оценивать степень релаксации модуля  $M$  величиной

$$\Delta = \frac{M_h - M_p}{M_p} \quad (24)$$

называемой дефектом модуля.

Внутреннее трение, определяемое формулой (23), принимаем максимальное значение, равное

$$Q_{\max}^{-1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{G_h - G_p}{\bar{G}} \quad (25)$$

при

$$\omega\bar{\tau} = 1 \quad (26)$$

т. е. тогда, когда частота колебаний  $\omega$  равна обратной величине времени релаксации  $\bar{\tau}$ . По обе стороны от этого максимума внутреннее трение асимптотически спадает до нуля.

Итак, стандартное линейное тело, т. е. тело, состоящее из упругой матрицы и вкрапленных в нее вязких областей, заметно рассеивает упругую энергию при периодическом деформировании только тогда, когда выполняется соотношение (26). Время релаксации  $\tau$  будет зависеть от физической природы вязкой области, а также от ее размеров и формы. Если в упругую матрицу — основу твердого тела — вкраплены разные аморфные области, то каждая область будет иметь свое время релаксации  $\tau_i$  и поведение такого твердого тела будет определяться всей совокупностью времен релаксации  $\tau_i$ , что и приведет (если времена релаксации достаточно близки друг к другу) к некоторому «размытию» максимума.

Для релаксационных явлений, связанных с атомной и молекулярной перестройкой в поле внутренних сил, вызванном внешними периодическими силами, время релаксации большей частью зависит от температуры, как показывают многочисленные опыты, по закону

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{H/RT} \quad (27)$$

где  $H$  — теплота активации рассматриваемого процесса,  $R$  — газовая постоянная и  $T$  — абсолютная температура.

В силу того, что внутреннее трение  $Q^{-1}$ , согласно формуле (23), зависит от частоты и времени релаксации через параметр  $\omega\bar{\tau}$ , можно оставить неизменной частоту  $\omega$ , но варьировать время релаксации  $\tau$  посредством изменения температуры. При некоторой температуре  $T$  мы удовлетворим равенству (26) и, следовательно, обнаружим на кривой  $Q^{-1}\omega(T)$  максимум внутреннего трения, обусловленный наличием рассматриваемого релаксационного явления.

Итак, рассмотренная реологическая модель позволяет нам объяснить появление пика на кривой  $Q^{-1}(T)$ , но она не объясняет появление фона внутреннего трения, т. е. возрастание величины внутреннего трения после прохождения (при непрерывном повышении температуры) высоко температурного максимума (рис. 4).

Попробуем описать релаксационный пик и фон моделью, представляющей собой последовательное соединение максвелловской модели с моделью Фойгта, т. е. телом Алfreя — Кобеко\* (рис. 6, d).

\* Эту модель иногда называют четырехэлементной.

Дифференциальное уравнение, связывающее  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , можно в этом случае получить из следующих соображений.

Общая деформация тела Алфрея — Кобеко под влиянием, например, напряжения сдвига равна сумме деформаций элемента Максвелла и элемента Фойгта, т. е.  $\varepsilon = \varepsilon_M + \varepsilon_F$  или  $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_M + \dot{\varepsilon}_F$ , где скорость изменения деформации  $\dot{\varepsilon}_M$ , согласно (9), есть

$$\dot{\varepsilon}_M = \frac{\dot{\varepsilon}}{G_1} + \frac{\sigma}{\eta_1}$$

а  $\dot{\varepsilon}_F$ , по (15), определяется уравнением:

$$\dot{\varepsilon}_F = \frac{\sigma}{\eta_2} - \frac{G_2}{\eta_2} \cdot \varepsilon_F \quad (28)$$

Складывая  $\dot{\varepsilon}_M$  и  $\dot{\varepsilon}_F$ , дифференцируя полученное уравнение еще раз по времени, исключая из этих двух уравнений  $\varepsilon_F$  и  $\dot{\varepsilon}_F$ , при помощи (33) получим искомое дифференциальное уравнение в следующем виде:

$$\ddot{\sigma} + \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{G_2 + G_1}{G_2} \cdot \frac{1}{\tau_2} \right) \dot{\sigma} + \frac{\sigma}{\tau_1 \tau_2} = G_1 \ddot{\varepsilon} + \frac{G_1 \dot{\varepsilon}}{\tau_2} \quad (29)$$

где времена релаксации

$$\tau_1 = \eta_1/G_1; \quad \tau_2 = \eta_2/G_2 \quad (30)$$

Подставляя в уравнение (29)

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \varepsilon_0^* \cdot e^{i\omega t}$$

получим

$$\sigma = G^* \cdot \varepsilon,$$

где

$$G^* = \frac{-G_1 \omega^2 + i\omega G_1/G_2}{-\omega^2 + i\omega \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{G_2 + G_1}{G_2} \cdot \frac{1}{\tau_2} \right) + \frac{1}{\tau_1 \tau_2}} \quad (31)$$

Согласно (13)

$$Q^{-1} = \frac{1 + \omega^2 \tau_2^2 + \frac{G_1}{G_2} \omega^2 \tau_1 \tau_2}{\omega \tau_1 \left( \frac{G_2 + G_1}{G_2} + \omega^2 \tau_2^2 \right)} \quad (32)$$

Величина внутреннего трения при постоянной частоте существенно зависит от соотношения между  $\eta_1$ ,  $G_1$  и  $\eta_2$ ,  $G_2$ . Если, например,  $G_2 \gg G_1$ , то деформация тела Алфрея — Кобеко будет определяться в основном деформацией максвелловского элемента, и потому внутреннее трение в этом случае должно вычисляться по формуле, аналогичной (14). Действительно, если  $G_2 = \infty$ , то из (32) следует  $Q^{-1} = \frac{1}{\omega \tau_1}$ , т. е. формула (14).

Если, наоборот,  $G_1 \gg G_2$  и  $\eta_1 \gg \eta_2$ , то деформация тела Алфрея — Кобеко почти полностью будет определяться деформацией элемента Фойгта. В пределе, когда  $G_1 = \infty$  и  $\eta_1 = \infty$ , из уравнения (32) получаем  $Q^{-1} = \omega \tau_2$  т. е. формулу (17), которая справедлива для тела Фойгта.

При другом соотношении между  $G_1$  и  $G_2$ ,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  на кривой  $Q_{\omega}^{-1}(T)$  возможно появление максимума и фона. Рис. 8, а подтверждает сказанное. Среднее время релаксации  $\tau_2$  найдено по данным<sup>178</sup> (рис. 5). Отношение  $G_1/G_2=0,16$  получено из формулы (32) в предположении, что величина максимумов теоретической кривой  $Q^{-1}(T)$  и экспериментальной одинакова.

Тело Алфрея — Кобеко, как мы сейчас убедились, действительно более отображает свойства реальных твердых тел, чем стандартное линейное тело. С его помощью удается качественно\* объяснить характер температурной зависимости некоторых полимеров. Но многие полимеры (рис. 4) имеют на кривой  $Q^{-1}(T)$  не один, а несколько широких и узких максимумов.

Введение большего числа упругих и вязких элементов позволяет создать сложные реологические модели, которым соответствует много времен релаксации и которые лучше аппроксимируют различные свойства реального полимера<sup>2, 5, 177, 180-183</sup>. Одномерная сложная реологическая модель, характеризуемая  $n$  временами релаксации с равновесным напряжением, равным нулю, приводит к появлению ( $n-1$ ) максимумов и кривой фона внутреннего трения. Однако, если элементам тела Алфрея — Кобеко еще можно приписать какой-то определенный физический смысл<sup>177</sup>, то для элементов сложной реологической модели этого сделать не удается\*\*. Кроме того, линейная реологическая модель не дает возможности найти температурный ход квадрата частоты, по которому оценивается температурная зависимость модуля сдвига, а следовательно, не может дать правильного температурного хода внутреннего трения, поскольку оно зависит от частоты.

Менее формальный поход, в известной степени лишенный указанных недостатков и позволяющий с самого начала решать трехмерную задачу о рассеянии энергии упругих колебаний, дает термодинамика необратимых процессов.

### б. Термодинамическая теория

Начало построения термодинамической теории релаксационных явлений в твердых телах (изотермический случай) было предложено Финкельштейном и Фастовым<sup>184</sup>. В дальнейшем эта теория была распространена на случай неизотермических деформаций<sup>185-189</sup>.

В работе<sup>188</sup> для однородного изотропного тела получено следующее выражение тензора напряжений:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & K \cdot \epsilon_{ll} \cdot \sigma_{ik} + 2G \left( \epsilon_{ik} - \frac{1}{3} \epsilon_{ll} \cdot \delta_{ik} \right) + \eta_2 / \tau_2 \int_{-\infty}^t \dot{\epsilon}_{ll}(t') e^{\frac{t-t'}{\tau_2}} dt' + \frac{2\eta_1}{\tau_1} \int_{-\infty}^t [\dot{\epsilon}_{ik}(t') - \\ & - \frac{1}{3} \dot{\epsilon}_{ll}(t') \delta_{ik}] e^{\frac{t-t'}{\tau_1}} dt' - C \cdot \delta_{ik} \cdot C_v \int_{-\infty}^t \dot{T}(t') e^{\frac{t-t'}{\tau_2}} dt' - K \cdot \alpha \cdot \delta_{ik} \int_{-\infty}^t \dot{T}(t') e^{\frac{t-t'}{\tau_3}} dt' \end{aligned} \quad (33)$$

\* Любая модель с одним временем релаксации ни при каких соотношениях между модулями  $G_i$  и вязкостями  $\eta_i$  не сможет хорошо описать реальную кривую  $Q^{-1}(T)$ , так как одним временем релаксации могут обладать только абсолютно жесткие молекулы. Молекулы реального полимера гибкие. Вследствие их гибкости релаксационные процессы в полимерах могут быть описаны только при помощи широкого набора или чепрерывного спектра времен релаксации. Однако, когда максимумы на кривой  $Q^{-1}(T)$  достаточно узкие, можно удовлетворительно их описать и одним усредненным (или наименее вероятным) временем релаксации. См. также<sup>6, 179</sup>.

\*\* О физическом обосновании реологических моделей см. работы<sup>181, 182</sup>.

Здесь  $K$  — изотермический модуль всестороннего сжатия,  $G$  — модуль сдвига,  $\eta_2$  — коэффициент объемной вязкости,  $\tau_1$  — коэффициент сдвиговой релаксации вязкости,  $\tau_2$  и  $\tau_1$  — времена объемной и сдвиговой релаксации вязкости,  $C$  — некоторый постоянный коэффициент,  $C_v$  — теплоемкость единицы объема вещества при постоянном объеме,  $\alpha$  — коэффициент теплопроводности,  $\tau_3$  — время температурной релаксации. Это время определяется выражением:

$$\tau_3 \approx \frac{C_l^2}{\alpha' \omega^2} \quad (34)$$

где  $\alpha'$  — коэффициент температуропроводности,  $C_l$  — скорость звука продольной волны,  $\omega$  — циклическая частота. Зависимость  $\tau_3$  от частоты объясняется тем, что с ростом частоты сокращается размер областей, между которыми происходит релаксация теплового потока. Для полимеров (так же, как и для металлов) температурную релаксацию есть смысл учитывать [как легко видеть из (34)] лишь в области гиперзвуков. В области звуковых и ультразвуковых частот  $\omega \tau_3 \gg 1$ .

Для адиабатического деформирования в этой области частот<sup>188</sup>

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & K^{\text{ад}} \cdot \varepsilon_{ll} \sigma_{ik} + 2G \left( \varepsilon_{ik} - \frac{1}{3} \varepsilon_{ll} \cdot \delta_{ik} \right) + \\ & + \eta_2^{\text{ад}} / \tau_2 \cdot \delta_{ik} \int_{-\infty}^t \dot{\varepsilon}_{ll}(t') e^{\frac{t'-t}{\tau_2}} dt' + \frac{2 \eta_1}{\tau_1} \int_{-\infty}^t \left[ \varepsilon_{ik}(t') - \frac{1}{3} \varepsilon_{ll}(t') \delta_{ik} \right] e^{\frac{t'-t}{\tau_1}} dt', \end{aligned} \quad (35)$$

где

$$K^{\text{ад}} \equiv K + T_0 \alpha^2 \frac{K^2}{C_v} \quad (36)$$

$$\eta_2^{\text{ад}} = \eta_2 + C T_0 \alpha K \cdot \tau_2 \quad (36')$$

Применим найденное выражение (35) для тензора напряжений к расчету внутреннего трения и коэффициента поглощения продольных и поперечных упругих волн.

Для случая чистого сдвига, например, малые крутильные колебания,  $\varepsilon_{ll} = 0$ , и потому

$$\sigma_{ik} = 2G \cdot \varepsilon_{ik} + \frac{2 \eta_1}{\tau_1} \int_{-\infty}^t \varepsilon_{ik}(t') e^{\frac{t'-t}{\tau_1}} dt'$$

Если деформация является периодической функцией времени, то

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik}^{(0)} \cdot e^{i\omega t}$$

обобщенный закон Гука запишется в следующем виде:

$$\sigma_{ik} = G^* \cdot \varepsilon_{ik}$$

где комплексный модуль сдвига

$$G^* = G + \frac{t \omega \eta_1}{1 + i \omega \tau_1}$$

или

$$G^* = G + \frac{(\omega \tau_1)^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \cdot \frac{\eta_1}{\tau_1} + \frac{i \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \cdot \frac{\eta_1}{\tau_1} \quad (37)$$

В качестве динамического модуля обычно принимают вещественную часть комплексного модуля, т. е.

$$G_\omega = G + \frac{(\omega \tau_1)^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \cdot \frac{\eta_1}{\tau_1} \quad (38)$$

Из последнего выражения находим (если пренебречь при гиперзвуковых частотах температурной релаксацией, что мы сделали выше)

$$G_\infty = G + \eta_1 / \tau_1 \quad G_0 = G \quad (39)$$

Учитывая (38) и (39), получим дефект модуля сдвига, определяющий степень релаксации:

$$\Delta'_\omega = \frac{G_\infty - G_\omega}{G_0} = \frac{\Delta'_0}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (40)$$

где

$$\Delta'_0 = \frac{G_\infty - G_0}{G_0}$$

— наибольшая величина дефекта модуля сдвига. Имея ввиду (13), из (37) находим

$$Q^{-1} = \frac{\Delta'_0 \cdot \omega \tau_1}{1 + \frac{G_\infty}{G_0} \cdot \omega^2 \tau_1^2} \quad (41)$$

Выражение (41) совпадает с точностью до множителя  $G_\infty/G_0$  в знаменателе (41) с выражением (23), полученным выше из модельных представлений для стандартного линейного тела, если под  $G_2$  понимать  $G_\infty$ , а под  $G_1$  модуль  $G_0$ . Следовательно, все сказанное выше о формуле (23), относится и к формуле (41). В дополнение можно сказать, что модули  $G_2$  и  $G_1$  теперь приобретают вполне определенный физический смысл, определяемый формулами (39).

Для случая всестороннего сжатия, повторяя вышеупомянутые рассуждения и операции, найдем

$$Q^{-1} = \frac{\Delta''_0 \cdot \omega \cdot \tau_2}{1 + \frac{K_{\infty}^{\text{ад}}}{K_0^{\text{ад}}} \cdot \omega^2 \tau_2^2} \quad (42)$$

где

$$\Delta''_0 = \frac{K_{\infty}^{\text{ад}} - K_0^{\text{ад}}}{K_0^{\text{ад}}} \quad (43)$$

Как видим, характер зависимости  $Q^{-1}$  от параметра  $\omega$  не изменился.

Найдем теперь коэффициент поглощения  $\alpha$ .

Пусть поперечная упругая волна с частотой  $\omega$  имеет волновой вектор  $\vec{k}$  ( $k_x = k$ ,  $k_y = 0$ ,  $k_z = 0$ ), т. е. является плоской и распространяется вдоль оси  $x$ . Будем считать, что волна распространяется в неограниченной релаксирующей среде, описываемой тензором напряжений (35).

Подставляя не равные нулю компоненты  $\sigma_{xy}$  и  $\sigma_{xz}$  в уравнение движения

$$\rho \cdot \frac{\partial^2 e_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (44)$$

найдем

$$\left. \begin{aligned} -\rho\omega^2 A_y &= -k^2 G A_y + i \frac{k^2 A_y \cdot \omega \eta_1}{1 - i\omega\tau_1} \\ -\rho\omega^2 A_z &= -k^2 G A_z + i \frac{k^2 A_z \cdot \omega \eta_1}{1 - i\omega\tau_1} \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Значение квадрата волнового вектора, найденное с помощью уравнений (45), будет равно

$$k^2 = \frac{\rho\omega^2}{G} \frac{1 + 2\omega^2\tau_1^2 + i\omega\tau_1}{1 + 4\omega^2\tau_1^2} \quad (46)$$

В предельном случае малых частот ( $\omega\tau_1 \ll 1$ ), т. е. когда период звуковой волны велик по сравнению со временем релаксации, уравнение (46) дает следующий результат:

$$k = \omega \sqrt{\rho/G} + i \frac{\omega^2\tau_1}{2} \sqrt{\rho/G} \quad (47)$$

т. е. появляется затухание, обусловленное наличием сдвиговой вязкости с коэффициентом

$$\alpha_t' = \frac{\omega^2\tau_1}{2} \sqrt{\rho/G} \quad (48)$$

пропорциональным квадрату частоты, что совпадает с известным выражением для коэффициента поглощения<sup>1</sup>:  $\alpha_t = \frac{\omega^2\eta_1}{2\rho \cdot C_t^3}$ , если положить  $\eta_1 = G \cdot \tau_1$ .

Скорость распространения волны

$$C_t' = \frac{\omega}{\operatorname{Re}(k)} = \sqrt{G/\rho} \quad (49)$$

как и следовало ожидать, от частоты не зависит.

В обратном предельном случае больших частот ( $\omega\tau_1 \gg 1$ ) из выражения (46) для коэффициента поглощения найдем:

$$\alpha_t'' = \frac{1}{4\tau_1} \sqrt{\rho/2G} = \frac{1}{4\tau_1 \cdot C_t''} \quad (50)$$

где скорость звука  $C_t''$  равна

$$C_t'' = \sqrt{\frac{2G}{\rho}} \quad (51)$$

Как коэффициент поглощения, так и скорость звука для больших частот в первом приближении не зависит от частоты. Во втором приближении для обеих величин учет частотной зависимости обеспечивается сомножителем  $\left(1 - \frac{1}{8\omega^2\tau_1^2}\right)$ , причем для  $\alpha_t''$  следует брать первое выражение в (50).

Рассмотрим теперь распространение продольной звуковой волны в неограниченной релаксирующей среде.

Единственные отличные от нуля — составляющая вектора смещения  $\varepsilon_x$  и компонента тензора деформаций  $\varepsilon_{xx} = ik\varepsilon_x$  дают следующее выражение для соответствующей компоненты тензора напряжений (33)

$$\sigma_{xx} = ik\varepsilon_x \cdot K + \frac{4}{3} i G \cdot K \cdot \varepsilon_x + \frac{k\omega\eta_2^{\text{ад}}}{1 - i\omega\tau_2} \cdot \varepsilon_x + \frac{4}{3} \frac{k\omega\eta_1}{1 - i\omega\tau_1} \cdot \varepsilon_x + \frac{k\omega\chi}{1 - i\omega\tau_3} \cdot \varepsilon_x, \quad (52)$$

где переход от изменения температуры к деформации сделан с помощью выражения, приведенного в (1), и где через  $\chi$  обозначено

$$\chi \equiv \tau_3 \cdot \alpha^2 K T_0 / C_v \quad (53)$$

Подставляя выражение (52) в уравнение движения (44), найдем квадрат волнового числа

$$k^2 = \rho \omega^2 \left[ K + \frac{4}{3} G - i \left( \frac{\omega \eta_2^{\text{ад}}}{1 - i \omega \tau_2} + \frac{4}{3} \frac{\omega \eta_1}{1 - i \omega \tau_1} + \frac{\omega \chi}{1 - i \omega \tau_3} \right) \right] \quad (54)$$

В случае низких частот  $\omega \tau_1$  и  $\omega \tau_2 \ll 1$ , а также в соответствии с отмеченным ранее  $\omega \tau_3 \gg 1$ .

Учитывая это, получим следующее выражение для волнового числа

$$k \cong \sqrt{\frac{\rho \omega^2}{K^{\text{ад}} + \frac{4}{3} G}} \left( 1 + \frac{i \omega}{2} \frac{\frac{4}{3} \eta_1 + \eta_2^{\text{ад}} + \chi / \omega^2 \tau_3^2}{\frac{4}{3} G + K^{\text{ад}}} \right) \quad (55)$$

По действительной части этого выражения находим скорость распространения продольных волн

$$C_l' = \sqrt{\frac{K^{\text{ад}} + \frac{4}{3} G}{\rho}} \quad (56)$$

Минимая часть выражения (55) дает коэффициент поглощения продольных волн

$$\alpha_l' = \frac{\omega^2}{2} \frac{\sqrt{\rho}}{(K^{\text{ад}} + \frac{4}{3} G)^{3/2}} \left( \frac{4}{3} \eta_1 + \eta_2^{\text{ад}} + \frac{\chi}{\omega^2 \tau_3^2} \right) \quad (57)$$

В области больших, но не гиперзвуковых частот для всех времен релаксации выполняется условие  $\omega \tau_1 \gg 1$ . В этом случае из (54) получим

$$k \cong \frac{\omega \sqrt{\rho} + \frac{i \sqrt{\rho}}{2} (\eta_2^{\text{ад}} / \tau_2^2 + \frac{4}{3} \eta_1 / \tau_1 + \chi / \tau_3^2)}{[K^{\text{ад}} + \eta_2^{\text{ад}} / \tau_2 + \frac{4}{3} (G + \eta_1 / \tau_1)]^{1/2}} \quad (58)$$

откуда

$$C_l'' = \frac{1}{\sqrt{\rho}} [K^{\text{ад}} + \eta_2^{\text{ад}} / \tau_2 + \frac{4}{3} (G + \eta_1 / \tau_1)]^{1/2} \quad (59)$$

и

$$\alpha_l'' = \frac{1}{2 (C_l'')^3} \left( \eta_2^{\text{ад}} / \tau_2^2 + \frac{4}{3} \eta_1 / \tau_2 + \frac{\alpha^2 K^2 T_0 \chi'}{C_v (C_l'')^2} \omega^2 \right) \quad (60)$$

Таким образом, вязкостная часть коэффициента поглощения в первом приближении дает константу, а слагаемое, обусловленное основной теплопроводностью — квадратичную по частоте зависимость, не отличающуюся от соответствующей добавки в выражение  $\alpha_l'$ , ибо в обоих случаях выполняется условие  $\omega \tau_3 \gg 1$ .

Подводя итоги изложенному, можно сказать, что для частот от  $10^{-3}$  до  $10^8$  Гц, которые были нами рассмотрены выше (см. рис. 4, 5), существенное значение имеет вязкостная релаксация (сдвиговая или объемная), которая в случае однородных изотропных твердых тел характеризуется одним временем релаксации.

Следовательно, для однородного изотропного тела, согласно (41) и (42), характерно наличие на кривой  $Q^{-1}(\omega \tau)$  пика и отсутствие фона. Фон  $Q^{-1}$  может появиться лишь в том случае, если тело будет неоднородным, т. е. будет обладать двумя (или больше) временами релакса-

ции. Примером такого тела является смесь аморфных полимеров, частично кристаллические полимеры, сшитые полимеры, полимер, содержащий примеси, и др.

Термодинамическое рассмотрение задачи для случая неоднородного тела, обладающего двумя временами релаксации осуществлено в работе<sup>190</sup>. Результаты теории рассматриваются на примере поликристаллического алюминия. Характер кривой  $Q^{-1}(T)$  для алюминия аналогичен характеру кривой  $Q^{-1}(T)$ , полученному нами для полиметилметакрилата из модельных представлений (рис. 9, а).

В условиях циклического деформирования релаксационные процес-

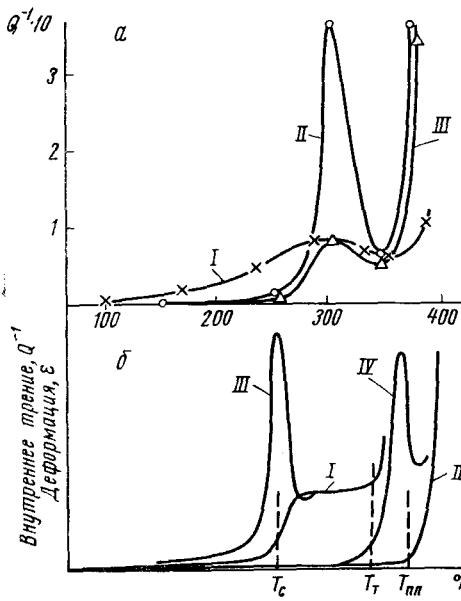


Рис. 9. а. Температурная зависимость внутреннего трения полиметилметакрилата: I — экспериментальная кривая<sup>18</sup>  $v=0,4$  г/с, II — теоретические кривые: II —  $\frac{G_1}{G_2}=1$ , III —  $\frac{G_1}{G_2}=0,16$ .  $\tau_1=100$   $\tau_2, v=0,4$  г/с. б. Схематическое изображение зависимости деформации (I, II) и внутреннего трения (III, IV) полимеров от температуры; I, III — аморфный; II, IV — кристаллический

сы протекают в разных местах неоднородного полимера с различной скоростью, и потому поведение его описывается целым спектром (дискретным или сплошным) времен релаксаций. Однако спектр времен релаксаций в твердом полимере может быть обусловлен не только разной скоростью протекания данного релаксационного механизма в различных участках неоднородного тела, но и силу гибкости молекул наличием различных релаксационных механизмов<sup>2, 7-11, 75</sup>. Если в полимере одновременно происходит несколько независимых релаксационных процессов, каждый из которых характеризуется своим особым временем релаксации  $\tau_i$ , то его внутреннее трение, например при сдвиговых колебаниях, определяется выражением<sup>8, 9, 75</sup>:

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i^{(0)} \cdot \omega \tau_i}{1 + \left( \frac{G_\infty}{G_0} \right)_i (\omega \tau_i)^2} \quad (61)$$

Наконец, в случае непрерывного распределения релаксационных постоянных, как это часто имеет место для неоднородных тел, внутреннее трение определяется выражением<sup>9, 75</sup>:

$$Q^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi(\tau) \omega \tau}{1 + \left( \frac{G_\infty}{G_0} \right)_{cp} \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \quad (62)$$

где  $\psi(\tau)$  — неизвестная (трудноопределяемая на опыте) функция распределения. Ее можно найти из условия

$$(\Delta_0)_{cp} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\tau) d(\ln \tau) \quad (63)$$

где  $(\Delta_0)_{\text{ср}}$  — известный из опыта средний дефект модуля; при этом требуется операция обращения интеграла, вносящая значительную неточность в окончательный результат.

Из всего изложенного видно, что феноменологическая теория достаточно полно описывает характер частотной и температурной зависимости внутреннего трения однородных и неоднородных изотропных твердых тел. Что касается теории внутреннего трения в анизотропных средах, то она только начинает создаваться. Например, в работе<sup>191</sup> получено выражение для тензора напряжений в однородном анизотропном кристалле и показано, что компоненты тензора напряжений  $\sigma_{ik}$  релаксируют к своим равновесным значениям  $\bar{\sigma}_{ik}$ , причем релаксация не следует простому экспоненциальному убыванию до равновесного значения, как это имеет место для изотропной среды, а определяется всей совокупностью времен релаксации  $\tau_{ik}$ . В общем случае (кристаллы триклинической системы) релаксация напряжений изотропной среды определяется шестью временами релаксации  $\tau_{ik}$  соответствующими шести независимым компонентам тензора напряжений.

## 2. Молекулярно-кинетическое описание

Молекулярно-кинетическая теория внутреннего трения в отличие от феноменологической теории, которая не входит в детальное рассмотрение процессов, обусловливающих рассеяние энергии колеблющимся телом, должна объяснить основные закономерности температурно-частотной зависимости внутреннего трения твердых тел [и влияние различных факторов на характер  $Q^{-1}(T, v)$ ] путем детального разбора тех молекулярных процессов, которые лежат в их основе. Однако чрезвычайно сложное строение молекул полимеров, большое разнообразие возможных типов полимеров, обладающих одним и тем же химическим составом и молекулярным весом, и другие отличительные особенности по сравнению с низкомолекулярными соединениями и металлами в значительной степени затруднили разработку молекулярно-кинетической теории внутреннего трения.

Отправным пунктом молекулярно-кинетического описания релаксационных явлений являются представления о строении молекулы и о существовании полимеров в различных физических состояниях — трех аморфных и одном кристаллическом. Наглядное представление об этих физических состояниях мы получим, если изобразим зависимость деформации полимера (развивающейся за определенное время при данной температуре и заданной величине напряжения) от температуры опыта. Такой график<sup>2</sup>, получивший название термомеханической кривой, в случае аморфного вещества будет иметь вид, схематически изображенный на рис. 9, б, кривой I. Две вертикальные пунктирные линии, соответствующие температурам  $T_c$  и  $T_t$ , расчленяют кривую I на три части. Первая часть (от  $0^\circ\text{K}$  до  $T_c$ ) соответствует твердому стеклообразному состоянию вещества, вторая — высокоэластичному и третья — вязкотекучему состоянию.

В связи с тем, что при охлаждении полимеры отвердеваются (застеклевываются) в области температур, условно отмеченной температурой  $T_c$ , последняя получила название температуры стеклования. При температурах, значительно ниже  $T_c$ , молекулы полимера не могут изменять свою форму и взаимное расположение. Конформация молекулярной цепочки оказывается «замороженной». Ниже  $T_c$  сохраняют подвижность отдельные группы атомов, которые чаще всего входят в состав боковой цепи, а могут быть связаны и с главной цепью<sup>192-195</sup>.

Вблизи температуры  $T_c$  и выше нее (но ниже  $T_t$ ) наблюдается изменение формы молекул, но не взаимное перемещение их, последнее возможно вблизи температуры текучести  $T_t$  и выше нее. Область температур между  $T_c$  и  $T_t$ , в которой полимер является высокоэластичным материалом, тем больше, чем выше молекулярный вес полимера.

Заметим, что один и тот же аморфный полимер при одной и той же температуре способен проявлять свойства стеклообразных, высокоэластичных и вязко-текучих материалов в зависимости от того, с какой скоростью производится деформирование. Поэтому температуры  $T_c$  и  $T_t$  не являются физическими константами, а зависят от скорости деформирования или частоты изменения деформации. При малой скорости деформирования ( $v \sim 1$  гц) температура  $T_c$ , например, для полиметилметакрилата<sup>177</sup>  $\sim 315$  °К. Примерно на эту температуру (рис. 9, a) и приходится максимум внутреннего трения полиметилметакрилата. Такая же закономерность (схематически изображенная на рис. 9, б, кривой III) наблюдается и у других аморфных полимеров. Это обстоятельство позволило высказать<sup>104, 107, 117, 119</sup> предположение о том, что высокотемпературный максимум ( $\alpha$ -пик) внутреннего трения аморфных полимеров обусловлен изменением сегментальной подвижности\* молекулы.

Аналогично, первый пик внутреннего трения (или резкий подъем кривой  $Q^{-1}(T)$  вблизи  $T_{\text{пл}}$ ) кристаллических полимеров (рис. 4 и схематический рис. 9, б, IV) связывают<sup>104, 117, 145</sup> с возрастанием сегментной подвижности молекулы полимера при плавлении отдельных кристаллитов.

Природа остальных пиков  $Q^{-1}(T)$ , лежащих на температурной оси ниже первого, может быть весьма разнообразна. Так, например, второй пик ( $\beta$ -пик) на кривой  $Q^{-1}(T)$  полиметилметакрилата считается<sup>152, 158</sup> обусловленным вращением  $\text{O}=\text{C}-\text{OCN}_3$  боковых групп между положениями относительной устойчивости через энергетический барьер, отражающий стерические препятствия, налагаемые метильными группами на тех же атомах цепи. Изучение сополимеров переменного состава<sup>158</sup> показывает, что устранение стерических препятствий путем замены метакрилата на акрилат вызывает исчезновение этого механизма потерь; к такому же эффекту приводит замещение метилэфирной группы на какую-либо жесткую эфирную группу большого объема, что объясняется препятствиями, создаваемыми вращением этих групп. С другой стороны, замещение на более гибкую эфирную группу сдвигает проявление этого механизма в область более высоких частот с увеличением крутизны кривых. Хотя стерические препятствия, связанные с существованием двух замещенных атомов цепи, по-видимому, ответственны за второй пик полиметакрилатов, вторичные механизмы потерь наблюдаются также для полимеров, цепи которых содержат монозамещенные атомы, но обычно они проявляются при более высоких частотах или при более низких температурах и имеют несколько меньший максимум. Например, второй пик в тефлоне и в поливинилхлориде связывают с аморфной фазой<sup>31</sup> с конформационными изменениями в аморфной фазе относительно коротких полярных цепочек<sup>111</sup>. Природа этого локального движения неясна.

Второй пик для полиэтилена ( $\beta$ -пик) связан либо с содержанием аморфной фазы, либо с разветвленностью молекул полиэтилена<sup>107, 117, 126</sup>.

Третий пик ( $\gamma$ -пик) для полиэтилена приписывают перестройке смежных групп<sup>5</sup>  $\text{CH}_2$ .

Движением метильных  $\text{CH}_3$ -групп обусловлен пик  $Q^{-1}(T)$  ( $\sim 13$  °К) в полипропилене<sup>197</sup>. Известны и другие примеры, когда боковые группы

\* В некоторых случаях он может представлять собой сумму вклада  $Q_\alpha^{-1}$  и  $Q_\beta^{-1}$ , обусловленного движением боковых групп<sup>196</sup>.

могут участвовать в движении при низких температурах, тогда как основной скелет молекулы остается малоподвижным, и тем самым обуславливать появление пиков на кривой  $Q^{-1}(T)$ <sup>104, 192, 198</sup>.

Рассмотренные случаи позволяют утверждать, что наблюдаемые максимумы на кривой  $Q^{-1}(T)$  твердого полимера можно разделить на две группы: группу так называемого главного максимума (пик  $\alpha$  в полиэтилене и других полимерах) и группу побочных максимумов (пик  $\beta$ ,  $\gamma$ ...)\*. Главный максимум обусловлен изменением подвижности боковых групп или отдельных мелких атомных групп главной цепи или боковых, которые участвуют в тепловом движении как независимые элементы. На положении главного максимума объем боковых групп оказывает существенное влияние. Показано<sup>104</sup>, что с увеличением объема боковых групп подвижность главной молекулярной цепи уменьшается, и главный максимум в связи с этим при постоянной частоте смещается в область высоких температур. В условиях постоянной температуры он будет обнаруживаться при более низких частотах.

Все это убеждает в том, что характер температурно-частотной зависимости внутреннего трения действительно определяется типом молекулярного движения. Тип молекулярного движения в свою очередь будет зависеть от состава и структуры полимера, а также от внешних факторов (температура, давление, излучение, среда, окружающая полимер, и т. п.). Поэтому, исследуя влияние состава, структуры и указанных факторов на характер температурно-частотной зависимости внутреннего трения авторы работ<sup>31, 104, 107, 111, 117, 119, 197, 198</sup> и получили возможность сделать те заключения, о которых шла речь выше. Однако даже для такой сравнительно простой молекулярной системы, как полиэтилен, нет возможности дать однозначную интерпретацию полученных результатов. Тоже самое имеет место и для других исследованных полимеров<sup>31, 104, 111</sup>. Этую неоднозначность можно в какой-то мере устранить путем сопоставления результатов исследований механических и диэлектрических потерь с результатами, полученными при помощи ЯМР.

## V. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

### 1. Механические и диэлектрические потери

Первой работой, в которой исследование механических свойств было проведено с целью сопоставления этих свойств с электрическими, является работа Михайлова и Кирилиной<sup>200</sup>, выполненная свыше 25 лет назад. В этой работе было установлено, что на частоте  $\sim 500$  Гц максимумы и  $Q^{-1}$  и  $\operatorname{tg} \phi_e$  эбонита по температурной шкале примерно совпадают. Такой же результат получен для эбонита, резины, полизобутилена в работах<sup>175, 201</sup>. Сопоставление результатов этих работ, полученных при малых амплитудах деформации, указывает на прямую связь между механической и электрической релаксациями (см. также<sup>164, 202, 203</sup>).

На рис. 10 приведены результаты исследования температурной зависимости механических и диэлектрических потерь для полиэтилена<sup>131</sup> и для поливинилхлорида<sup>204</sup>. Как видим, кривые  $Q^{-1}(T)$  и  $\operatorname{tg} \phi_e(T)$  имеют аналогичный вид. Аналогичный, но не тождественный, так как даже

\* Такое же деление имеет место и для каучукоподобных полимеров<sup>59, 199</sup>.

при одних и тех же частотах (рис. 10, б) имеется ощутимая разница в расположении максимумов  $Q^{-1}$  и  $\operatorname{tg} \varphi_e$  по температурной оси<sup>164</sup>. На частоте  $2 \cdot 10^6$  Гц максимум  $\operatorname{tg} \varphi_e$  лежит (на рис. 10, б не показано) на  $27^\circ$  ниже<sup>204</sup> максимума  $\operatorname{tg} \varphi_e$ . Для частоты  $3 \cdot 10^5$  Гц температурная разница составляет  $11^\circ$ , а для частоты в  $10^3$  Гц — всего  $8^\circ$ . Для эбонита при частоте 500 Гц эта разница составляет  $3^\circ$ . Столь незначительная разница дает возможность утверждать, что при малых амплитудах деформации (когда мы имеем дело в основном только с ориентационной релаксацией) имеет место общность механизма электрической и механической релаксации. Механические и диэлектрические потери связаны, по-видимому, с одной и той же формой теплового движения в полимере<sup>6</sup>. Об этом свидетельствует и совпадение энергий активации, а также и времен релаксации<sup>175, 200, 201, 204, 205</sup>.

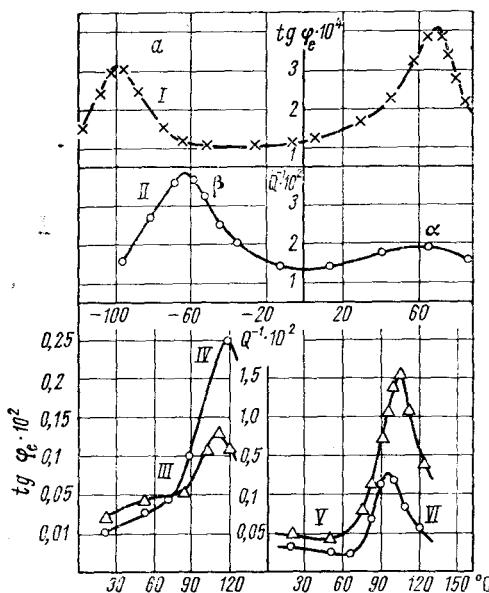
Нетрудно видеть (см. рис. 10, б), что для высоких частот (выше  $10^4$  Гц) величина максимума диэлектрических потерь больше, чем для механических, а для низких (ниже  $10^4$  Гц) наоборот. Противоположный характер изменения высоты максимумов  $Q^{-1}$  и  $\operatorname{tg} \varphi_e$  при варьировании частоты обусловлены тем, что величина максимума диэлектрических потерь определяется полярностью колеблющихся боковых групп или радикалов, а высота максимума механических потерь — их массой.

Полярность боковых групп определяет не только высоту, но и положение максимума на температурной оси. С увеличением дипольного момента групп максимум  $\operatorname{tg} \varphi_e$  смещается в сторону высоких температур, что соответствует уменьшению подвижности с увеличением полярности<sup>205</sup>. Влияние длины радикалов, химически связанных с основной цепью, при практически равном дипольном моменте сказывается в смещении максимума  $\operatorname{tg} \varphi_e$  к низким температурам с увеличением длины<sup>206</sup>.

Рис. 10. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (I, IV, VI) и внутреннего трения (II, III, V) для полиэтилена низкого давления (a) и поливинилхлорида (б): I —  $v \sim 5 \cdot 10^3$  Гц; II —  $v = 2 \cdot 10^6$  Гц; III — IV —  $v = 3 \cdot 10^5$  Гц; V, VI —  $v = 10^3$  Гц

пературной оси. С увеличением дипольного момента групп максимум  $\operatorname{tg} \varphi_e$  смещается в сторону высоких температур, что соответствует уменьшению подвижности с увеличением полярности<sup>205</sup>. Влияние длины радикалов, химически связанных с основной цепью, при практически равном дипольном моменте сказывается в смещении максимума  $\operatorname{tg} \varphi_e$  к низким температурам с увеличением длины<sup>206</sup>.

Молекулярная релаксация, наблюдаемая методом диэлектрических потерь, может быть (как и механическая релаксация, рассмотренная выше) разделена на два основных типа: релаксацию полярных групп и релаксацию тех же полярных групп вместе с участками главной цепи, т. е. релаксацию сегментов<sup>6, 193, 207, 208</sup>. Это установлено для полимеров самого разнообразного строения (линейных и разветвленных, содержащих циклы в цепи, частично закристаллизованных и полностью аморфных<sup>6, 193, 203, 208</sup>). Потери, обусловленные первым типом релаксации, называют дипольно-радикальными, а потери, обусловленные вторым типом — дипольно-эластическими потерями. Обычно потери первого типа наблюдаются в определенном интервале температур, соответствующем стеклообразному состоянию полимера, тогда как второй тип потерь —



выше температуры стеклования  $T_c$ \*. Однако дипольно-радикальные потери не являются особенностью релаксации стеклообразного состояния полимеров, а могут наблюдаться в каучукообразном состоянии, если период приложенного электрического поля сравним со временем релаксации данного вида потерь при выбранной температуре<sup>193</sup>.

Таким образом, дипольно-радикальные потери отображают тот процесс молекулярной релаксации, который обусловлен движением боковых полярных групп, когда основная цепь остается неподвижной в течение времени, сравнимого с периодом колебаний приложенного электрического поля. Если период приложенного поля достаточно велик, то при определенных температурах можно наблюдать дипольно-эластические потери, которые обусловлены перемещением сегментов вместе с полярными привесками. В случае линейных полимеров сегмент может состоять из 2–4 метиленовых групп<sup>209, 210</sup>.

Сказанным и определяются закономерности, характерные для потерь первого и второго видов. Например, температурно-частотное положение максимума  $\text{tg } \phi_e$  дипольно-радикальных потерь не зависит от присутствия низкомолекулярных примесей<sup>211</sup>, а для дипольно-эластических потерь, наоборот, сильно зависит. При этом времена релаксации соответствующего процесса уменьшаются. В обратном направлении действует поперечная сшивка макромолекул, затрудняющая их движение и увеличивающая время релаксации дипольно-эластических потерь<sup>212, 213</sup>. Растижение образцов полимеров, ведущее к ориентации главных цепей, по некоторым данным, имеющимся в литературе, увеличивает время релаксации дипольно-эластических потерь и не влияет на время релаксации дипольно-радикальных потерь<sup>214</sup>. На потери обоих видов оказывает существенное влияние изменение химического строения мономерного звена полимерной цепи. Влияние оказывают и полярные и неполярные группы, которые могут быть присоединены как непосредственно к главной цепи, так и к боковому радикалу. Например, при сравнительном изучении механических и диэлектрических потерь показано<sup>152</sup> (см. таблицу, пункты 13 и 17), что замена метильной группы в  $\alpha$ -положении в полиметилметакрилате на такую полярную группу как  $\text{CCl}$ , занимающую примерно тот же объем, в значительной мере тормозит сегментальное движение макромолекул. Эффекты полярности усиливаются при замене групп  $\text{CH}_3$  на  $\text{CN}$ . Сравнительное исследование температурной зависимости  $Q^{-1}$  и  $\text{tg } \phi_e$  для полиэтилена низкого давления (рис. 9, а), проведенное в работах<sup>56, 131, 193</sup>, позволяет предварительно утверждать, что низкотемпературный максимум  $\beta$  обусловлен «размораживанием» сегментного движения, а высокотемпературный максимум  $\alpha$  — начинаяющимся плавлением плохо сформированных кристаллов. Природа максимумов, изображенных на рис. 10, б и подробно описанных в работе<sup>204</sup>, недостаточно ясна. Максимум  $\text{tg } \phi_e$  обусловлен дипольно-эластическими потерями, т. е. движением сегментов. Однако количество молекулярных звеньев в сегменте остается неизвестным. Такое же положение мы имеем и в объяснении максимума  $\gamma$  на кривой  $Q^{-1}(T)$  полиэтилена высокого давления, имеющего значительно большую разветвленность макромолекул, чем полиэтилена низкого давления. Диэлектрический метод не дал нужных нам сведений относительно природы этого максимума. В работах<sup>215–217</sup> этот максимум просто связывается с тепловым движением частей макромолекул, составляющих аморфные области полимера.

Как мы упоминали выше, метод ЯМР является весьма подходящим для изучения молекулярных движений. При помощи этого метода было

\* Иногда наблюдается «вырождение» дипольно-эластических процессов при высоких температурах<sup>6</sup>.

дано одно из первых прямых доказательств вращения вокруг групп связей в цепях полимеров<sup>248</sup>. Имея это в виду, попытаемся с его помощью решить неясные вопросы относительно природы максимумов  $Q^{-1}$ , например, для полиэтилена высокого давления и поливинилхлорида.

## 2. Механические потери и ядерный магнитный резонанс

Применение ЯМР для изучения молекулярных движений основано на наблюдении измерений ширины линии поглощения, сужающейся при увеличении интенсивности молекулярного движения<sup>219-222</sup>. При помощи ЯМР<sup>223</sup> можно определить как природу подвижной группы в полимере, так и характер и скорость ее движения.

Первое сопоставление данных ЯМР с данными, полученными методом внутреннего трения, было выполнено для каучука<sup>224</sup> вскоре после открытия явления ЯМР. В работе<sup>225-229</sup> рассматривается связь между данными ЯМР и внутренним трением полизобутилена, полиметилметакрилата, поливинилхлорида, полиэтилена и других полимеров. Обсуждению связи между величинами механического диэлектрического и ядерного резонансного поглощения во многих полимерах посвящено большое число работ (см., например, <sup>224, 225</sup>).

На рис. 11 представлены результаты исследований температурной зависимости внутреннего трения<sup>104, 117, 119, 230</sup> и ширины линии ядерного резонансного поглощения<sup>231, 232</sup> полиэтилена высокого давления и поливинилхлорида<sup>104, 231</sup>. Как мы видим (рис. 11, б), ширина  $\Delta H$  линии поглощения изменяется с температурой аналогично модулю сдвига  $G$ . В области 350—360° К, соответствующей температуре стеклования поливинилхлорида, наблюдается резкое изменение  $G$ ,  $\Delta H$  и

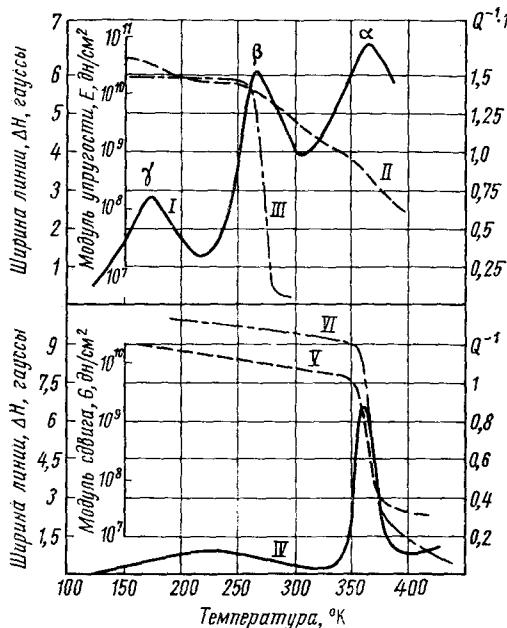


Рис. 11. Температурная зависимость внутреннего трения (I, IV), модуля упругости (II), ширины линии поглощения (III, VI), модуля сдвига (V) для полиэтилена высокого давления (a) и поливинилхлорида (б); I, II —  $v \sim 10^3$  cps; IV, V —  $v \sim 1$  cps

хорошо выраженный максимум  $Q^{-1}$ . Резкое изменение  $\Delta H$  происходит вблизи температуры превращений, наблюдаемых с помощью рефрактометрических исследований<sup>233, 234</sup> и измерений теплоемкости<sup>235</sup>. Корреляция между переходами, наблюдаемыми другими методами, позволяет связать эти переходы с началом движения сегментов главной цепи<sup>194</sup>. Однако количество мономерных единиц в сегменте определено недостаточно точно. Заметим, что совпадение температур переходов, фиксируемых методом ЯМР и методом внутреннего трения не может, по-видимому, служить доказательством того, что при этом действует один и тот же молекулярный механизм. Трудно представить себе, что существует какая-либо близкая связь между молекулярными движениями, ответственными за максимум  $Q^{-1}$  по-

являющийся в поливинилхлориде при температуре 330° К и частотах порядка 1  $\text{гц}$ , и движениями, ответственными за сужение линии при ЯМР, которое появляется в том же диапазоне температур, но при частотах магнитного поля порядка 10<sup>5</sup>  $\text{гц}$ <sup>\*</sup>. Тем не менее указанное соответствие между переходами наблюдается очень часто<sup>194, 195</sup> и потому нет оснований утверждать, что эта корреляция является случайной.

На кривой  $Q^{-1}(T)$  поливинилхлорида при ~240° К ясно виден второй пологий максимум. Он существует на кривой  $\text{tg } \varphi$ <sup>237</sup>. Однако в районе этой температуры нет никаких существенных изменений ширины линии ЯМР. Второй пологий максимум  $Q^{-1}$  обусловлен, по-видимому, небольшими колебаниями метиленовых групп в главной цепи<sup>194</sup>.

Появление низкотемпературного максимума внутреннего трения ( $\gamma$ -пик), как видно из рис. 11, *a*, не сопровождается резким изменением ширины резонансной линии ЯМР. Зато второй максимум ( $\beta$ -пик) хорошо коррелирует с изменением ширины линии поглощения. Переход при ~265° К был сначала обнаружен при помощи метода внутреннего трения<sup>104, 114, 117, 230</sup>, однако его природа была выяснена с помощью метода ЯМР. Он обусловлен вращением боковых  $\text{CH}_2$ -групп.

Сопоставления второго момента линии поглощения с данными внутреннего трения позволяют думать, что  $\gamma$ -пик обусловлен переориентацией  $\text{CH}_2$ -групп<sup>108, 194</sup>. Высказано также предположение<sup>238</sup>, что  $\gamma$ -пик обусловлен изменением характера стереорегулярности в результате кооперативных транс-цис переходов в полимерных цепях. О высокотемпературном максимуме  $Q^{-1}$  ( $\alpha$ -пик) мы говорили выше. Он связан с переходом от состояния, когда основная цепь «заморожена», в состояние, когда возможна ее деформация. При этом сужение линии ЯМР почти незаметно<sup>194</sup>. Исследование молекулярного движения в полимерах при этих температурах можно лучше выполнить при помощи методов внутреннего трения и диэлектрических потерь. Метод внутреннего трения предпочтительнее также при обнаружении вторичных переходов в аморфных областях, связанных с движением отдельных атомных групп, например, низкотемпературных переходов в полимерах<sup>49, 55, 104, 106, 114, 125, 128, 169–171, 202</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

- Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1953.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
- В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. 4, Изд. Полиграфиздат, Томск, 1947.
- Г. Кольский, Волны напряжений в твердых телах, ГИИТЛ, 1955.
- Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, ИЛ, М., 1963.
- Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Усп. физ. наук, 83, 63 (1964).
- K. Mišek, Cs. Čas. Fys., 2, 65 (1952).
- A. S. Nowick, Progress in Metal Physics, London, Pergamon Press, 4, 1 (1953).
- В. С. Постников, Усп. физ. наук, 53, 87 (1954); 66, 43 (1958). Сб. тр. Релаксационные явления в металлах и сплавах, Металлургиздат, стр. 15, 1963.
- G. Löschner, Technik, 11, 299 (1956).
- Б. Н. Финкельштейн, Сб. тр. Релаксационные явления в металлах и сплавах, Металлургиздат, 1960.
- В. Норкинсон, G. T. Williams, Proc. Roy. Soc. A., 87, 502 (1912).
- O. Föppl, J. Iron & Steel Inst., 134, 393 (1956).
- H. S. Sack, J. Motz, H. L. Raub, R. N. Work, J. Appl. Phys., 18, 450 (1947).
- T. S. Ke, M. Ross, Rev. Sci. Instr., 20, 795 (1949).
- Ch. Boulanger, Rev. Met., 46, 321 (1949).
- Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, Ю. В. Зеленев, Вест. ТЭИ НИИТЭХИМ, 6, 28 (1962).

\* Более подробно см. <sup>236</sup>.

18. W. Weber, *Pogg. Ann.*, **34**, 29 (1837).
19. T. S. Ké, *Phys. Rev.*, **71**, 533 (1947).
20. В. С. Постников, Ю. В. Пигузов, Ин-т техникоэкономической информации (ИТЭИН) АН СССР, 1955, Приборы и стенды, ПС-55-448.
21. В. С. Постников, Пласт. массы, **1960**, № 11, 60.
22. C. Amg, C. Wert, *J. Appl. Phys.*, **25**, 1061 (1954).
23. E. Jenckel, *Kolloid-Ztschr.*, **136**, 142 (1954).
24. Ю. В. Пигузов, ИТЭИН АН СССР, 1961, Приборы и стенды, ПС-61-87/13.
25. В. С. Постников, И. В. Золотухин, Рефераты докл. научн. конф., посвящ. 30-летию Воронежского технол. ин-та, Воронежское книжное изд., 1961.
26. L. E. Nielsen, *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 690 (1951).
27. K. Schmieder, K. Wolf, *Kolloid-Ztschr.*, **127**, 65 (1952).
28. J. Heijboer, P. Dekking, A. J. Staverman, *Proc. 2-th Internat. congr. Rheology*, 1954, стр. 123.
29. S. L. Blum, *J. Ceramic Soc.*, **38**, 205 (1955).
30. K. M. Sinnott, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1433 (1958).
31. N. G. McCrum, *J. Polymer Sci.*, **34**, 355 (1959).
32. W. A. Hewett, F. E. Weir, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1239 (1963).
33. B. Maxwell, *Amer. Soc. Testing Materials Bull.*, **215**, 76 (1956).
34. K. Illers, H. Вгениег, *Kolloid-Ztschr.*, **176**, 110 (1960).
35. Г. И. Бартенев, Ю. В. Зеленев, А. П. Айзиков, Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-та, **147**, Общая физика, 1965, вып. 8, 129.
36. K. H. Illers, *Reol. acta*, **3**, 185 (1964).
37. H. C. Rorden, A. Grieaco, *J. Appl. Phys.*, **22**, 842 (1951).
38. Ю. С. Лазуркин, *ЖТФ*, **9**, 1261 (1939).
39. G. Sawaragi, H. Tokumaru, *Proc. 4-th Japan. Nat. Congr. Appl. Mech.*, **1954**, 399, 1955.
40. A. Q. Hutton, A. W. Nolle, *J. Appl. Phys.*, **25**, 350 (1954).
41. D. Bancroft, R. B. Jacobs, *Rev. Sci. Instr.*, **9**, 279 (1938).
42. G. G. Parfitt, *Nature*, **164**, 489 (1949).
43. P. G. Bordon, *Nuovo Cimento*, **4**, 177 (1947).
44. I. Barducci, G. Pasqualini, Там же, **5**, 416 (1948).
45. P. G. Bordon, M. Nuovo, *Ric. Scient.*, **24**, 560 (1954).
46. K. Mišek, *Cs. čas. fys.*, **4**, 67 (1954).
47. R. Cabarat, *Congr. Internat. Aluminium*, **1**, 271 (1954).
48. L. Verdini, *Nuovo Cimento*, **14**, 648 (1957).
49. M. Baccaredda, E. Butta, *Chim. e Ind.*, **40**, 6 (1958).
50. S. L. Quimby, *Phys. Rev.*, **25**, 558 (1925).
51. S. Siegel, S. L. Quimby, Там же, **49**, 663 (1936).
52. J. Zacharias, Там же, **44**, 116 (1933).
53. М. Корнфельд, *ЖЭТФ*, **13**, 116 (1943).
54. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, *Акуст. ж.*, **1**, 343 (1955).
55. Y. Wada, K. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 887 (1956).
56. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, *Акуст. ж.*, **3**, 65 (1957).
57. C. A. Wert, *J. Appl. Phys.*, **20**, 29 (1949).
58. D. W. Robinson, *Sci. Instr.*, **32**, 2 (1955).
59. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишин, Зав. лаб., **7**, 868 (1963).
60. L. E. Nielsen, *Amer. Soc. Testing Materials Bull.*, **165**, 48 (1950).
61. S. Newmark, *J. Appl. Phys.*, **2**, 333 (1959).
62. A. W. Nolle, Там же, **19**, 753 (1948).
63. C. S. Duckwald, *Modern Plast.*, **33**, 143 (1956).
64. S. Srella, *Amer. Soc. Testing Materials Bull.*, **214**, 57 (1956).
65. E. Ptacník, *Acta Phys. Austriaca*, **8**, 28 (1953).
66. C. Zener, R. H. Randall, *Trans. AIME*, **137**, 41 (1949).
67. T. S. Ké, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1226, (1949).
68. E. Fukada, *J. Phys. Soc. Japan*, **5**, 321 (1950).
69. R. L. Wegel, H. Walther, *Physica*, **6**, 141 (1935).
70. F. Forster, *Ztschr. Metallic.*, **29**, 109 (1937).
71. D. E. Kline, *J. Polymer Sci.*, **22**, 449 (1956).
72. Н. М. Боровицкая, ДАН, **109**, 923 (1956); *ЖТФ*, **28**, 2689 (1958).
73. Г. С. Горелик, ДАН, **83**, 549 (1952).
74. C. Zener, *J. Appl. Phys.*, **18**, 1022 (1947).
75. К. Зинер, Сб. Упругость и неупругость металлов, ГИИЛ, М., 1954.
76. С. И. Мешков, В. С. Постников, Т. Д. Шермергор, Изв. АН СССР. Механика и машиностр., **1964**, № 3, 104.
77. С. И. Мешков, Т. Д. Шермергор, В. С. Постников, Сб. Рассеяние энергии при колебаниях упругих систем, Изд. АН СССР, **4**, 357 (1963).
78. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, *Каучук и резина*, **8**, 18 (1960).

79. J. W. Ballow, J. Silverman, J. Acoust. Soc. Amer., **16**, 113 (1944).
80. A. W. Nolle, Там же, **19**, 194 (1947).
81. Б. А. Кузнецов, Каучук и резина, **3**, 20 (1961).
82. K. W. Heller, H. Kolsky, Proc. Phys. Soc. B, **62**, 111 (1949).
83. K. W. Heller, Там же, **62**, 701 (1949).
84. J. W. Ballow, J. C. Smith, J. Appl. Phys., **20**, 481 (1949).
85. В. П. Володин, ПТЭ, **3**, 142 (1961).
86. W. P. Mason, H. J. McSkimin, J. Acoust. Soc. Amer., **19**, 464 (1947); J. Appl. Phys., **19**, 940 (1948).
87. W. J. Roth, J. Appl. Phys., **19**, 901 (1948).
88. D. G. Ivey, B. A. Mrowka, E. Smith, Там же, **20**, 486 (1949).
89. P. Hatfield, Brit. J. Appl. Phys., **1**, 252 (1950).
90. T. A. Litovitz, T. Lyon, L. Peselnick, J. Acoust. Soc. Amer., **26**, 566 (1954).
91. С. П. Кабин, ЖТФ, **26**, 2628 (1956).
92. И. В. Бушуев, Сб. Применение ультразвука к исследованию веществ, Моск. обл. пед. ин-т, 1957, в. 5, 101.
93. M. Auberger, J. S. Rinehart, J. Appl. Phys., **32**, 219 (1961).
94. Л. Г. Меркулов, Л. А. Яковлев, Акуст. ж., **5**, 374 (1959).
95. E. H. Jacobsen, Phys. Rev. Letters, **2**, 249 (1959).
96. H. E. Bommel, K. Drausfeld, Там же, **2**, 298 (1959); Phys. Rev., **117**, 1245 (1960).
97. К. Н. Баранский, ДАН, **114**, 517 (1957).
98. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, ГИИТЛ, М.—Л., 1951.
99. G. N. Ramachandran, W. A. Wooster, Acta cryst., **4**, 335, 431 (1951).
100. E. Prince, W. A. Wooster, Там же, **6**, 450 (1953).
101. W. P. Binnie, A. M. Liebsehutz, Proc. Conf. Nucl. Engng., E-26, 1953.
102. S. C. Prasad, W. A. Wooster, Acta cryst., **8**, 361, 507, 614, 682 (1955).
103. S. Annaka, J. Phys. Soc. Japan, **11**, 937 (1956).
104. K. Schmieder, K. Wolff, Kolloid-Ztschr., **134**, 149 (1953).
105. L. E. Nielsen, J. Appl. Phys., **25**, 1209 (1954).
106. K. H. Hellweye, R. Kaiser, K. Kuphal, Kolloid-Ztschr., **157**, 27 (1958).
107. L. E. Nielsen, SPE J., **16**, 525 (1960).
108. H. A. Flocke, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymer, **180**, 118 (1962).
109. K. H. Illers, Rheol. acta, **3**, 202 (1964).
110. J. A. Sauer, D. E. Kline, J. Polymer Sci., **18**, 491 (1955).
111. J. A. Sauer, D. E. Kline, Actes IX Congr. Internat. mechan. appl., Bruxelles, **5**, 368 (1957).
112. R. Kubo, K. Tomito, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954); **12**, 1082 (1957).
113. J. A. Sauer, N. Fuschillo, C. W. Deely, A. A. Woodward, Low Temperat. Phys. and Chem., Madison, 1958, стр. 608.
114. C. W. Deely, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Appl. Phys., **29**, 1415 (1958).
115. L. J. Merrill, J. A. Sauer, A. E. Woodward, Polymer, **1**, 351 (1960).
116. W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymer, **189**, 13 (1963).
117. D. E. Kline, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., **22**, 455 (1956).
118. N. Fuschillo, J. A. Sauer, J. Appl. Phys., **28**, 1073 (1957).
119. W. G. Oakes, D. W. Robinson, J. Polymer Sci., **14**, 505 (1954).
120. E. R. Fitzgerald, J. Chem. Phys., **27**, 1180 (1957).
121. E. R. Fitzgerald, M. T. Watson, J. Acoust. Soc. Amer., **32**, 584 (1960).
122. E. Butta, J. Polymer Sci., **25**, 239 (1957).
123. E. Butta, A. Charlesby, Там же, **35**, 119 (1958).
124. M. Vaccagno, E. Butta, Там же, **22**, 217 (1956).
125. K. Yamamoto, Y. Wada, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 374 (1957).
126. Б. А. Соловьев, Вестн. Ленингр. ун-та, **4**, 30 (1958).
127. Y. Wada, H. Hirose, J. Appl. Phys. Japan, **27**, 652 (1958).
128. W. P. Mason, H. J. McSkimin, Bell System Techn. J., **31**, 122 (1952).
129. С. П. Кабин, Высокомол. соед., **1**, 829 (1959).
130. H. J. McSkimin, J. Acoust. Soc. Amer., **23**, 429 (1951).
131. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Т. А. Крылова, ЖТФ, **27**, 2050 (1957).
132. N. G. McCrum, J. Polymer Sci., **54**, 561 (1961).
133. B. E. Read, G. Williams, Polymer, **2**, 239 (1961).
134. L. Bohn, Kolloid-Ztschr., **201**, 20 (1965).
135. A. E. Woodward, J. A. Sauer, R. A. Wall, J. Polymer Sci., **50**, 117 (1961).
136. J. A. Sauer, R. A. Wall, N. Fuschillo, A. E. Woodward, J. Appl. Phys., **29**, 1385 (1958).
137. Б. И. Сажин, В. С. Скурихина, Ю. А. Ильин, Высокомол. соед., **1**, 1383 (1959).
138. E. R. Fitzgerald, J. D. Ferry, J. Colloid. Sci., **8**, 1 (1953).

139. E. R. Fitzgerald, L. D. Grandine, J. D. Ferry, *J. Appl. Phys.*, **24**, 650 (1953).
140. S. Wintergerst, *Kunststoffe*, **50**, 277 (1960).
141. Y. J. Maeda, *J. Polymer Sci.*, **18**, 87 (1955).
142. H. Thurn, *Ztschr. Angew. Phys.*, **7**, 44 (1955).
143. N. Tokita, H. Kawai, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 367 (1951).
144. K. H. Illers, E. Jenckel, *J. Polymer Sci.*, **46**, 528 (1959).
145. K. H. Illers, E. Jenckel, *Kolloid-Ztschr.*, **165**, 73 (1959).
146. G. Adam, *Tam же*, **172**, 132 (1960).
147. C. Schuerch, *J. Polymer Sci.*, **35**, 351 (1959).
148. R. A. Wall, J. A. Sauer, A. E. Woodward, *Tam же*, **35**, 281 (1959).
149. S. G. Turly, *Tam же*, **C1**, 101 (1963).
150. M. Baccaredda, E. Butta, V. Frosini, *Tam же*, **B3**, 189 (1965).
151. J. Heijboer, *Makromolek. Chem.*, **35A**, 87 (1960).
152. K. Deutsch, E. A. W. Hoff, W. Reddish, *J. Polymer Sci.*, **13**, 565 (1954).
153. B. Maxwell, *Tam же*, **20**, 551 (1956).
154. P. G. Bondoni, M. Nuovo, L. Verdini, *Nuovo Cimento*, **20**, 667 (1961).
155. A. K. Schulz, *J. chim. Phys. et phys.-chim. biol.*, **53**, 93 (1956).
156. W. G. Gall, N. G. McCrum, *J. Polymer Sci.*, **50**, 489 (1961).
157. K. M. Sinnott, *Tam же*, **35**, 273 (1959).
158. J. Heijboer, *Kolloid-Ztschr.*, **148**, 36 (1956).
159. E. Fukada, *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 254 (1951).
160. E. Fukada, *Tam же*, **9**, 786 (1954).
161. Y. Wada, *J. Appl. Phys. Japan*, **24**, 159 (1955).
162. P. Hatfield, *Nature*, **174**, 1186 (1954).
163. K. H. Illers, E. Jenckel, *Kolloid-Ztschr.*, **165**, 84 (1959).
164. H. Turn, K. Wolf, *Tam же*, **148**, 16 (1956).
165. K. H. Illers, E. Jenckel, *Tam же*, **160**, 87 (1958).
166. N. G. McCrum, *Makromolek. Chem.*, **34**, 50 (1959).
167. F. P. Reding, J. A. Faucher, R. D. Whitman, *J. Polymer Sci.*, **54**, 56 (1961).
168. K. H. Illers, R. Kosfeld, *Makromolek. Chem.*, **42**, 44 (1960).
169. K. D. Lawson, J. A. Sauer, A. E. Woodward, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2492 (1963).
170. E. A. Woodward, J. M. Crissman, J. A. Sauer, *J. Polymer Sci.*, **44**, 23 (1960).
171. C. W. Deely, A. E. Woodward, J. A. Sauer, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1124 (1957).
172. H. Jacobs, E. Jenckel, *Makromolek. Chem.*, **43**, 132 (1961).
173. J. Herbert, E. Jenckel, *Tam же*, **47**, 72 (1961).
174. H. A. Flocke, *Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymer*, **188**, 114 (1963).
175. Л. Т. Пономарев, *ЖТФ*, **10**, 588 (1940).
176. P. Hatfield, *Research*, **9**, 388 (1956).
177. Т. Алфрей, *Механические свойства полимеров*, ИЛ, М., 1952.
178. A. W. Nolle, P. W. Sieck, S. C. Mowry, S. C. Mowry, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **20**, 432 (1948).
179. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, *Высокомол. соед.*, **4**, 66 (1962).
180. В. Л. Акулов, Ю. В. Зеленев, И. Г. Новикова, *Изв. ВУЗов, Технол. легк. пром-сти*, 1961, № 2, 154.
181. Ю. В. Зеленев, *Высокомол. соед.*, **4**, 1486 (1962).
182. Ю. В. Зеленев, А. Г. Молотков, *Ученые зап. Моск. обл. пед. ин-та*, **147**, Общая физика, вып. 8, 151 (1965).
183. М. Рейнер, *Реология*, «Наука», М., 1965.
184. Б. Н. Финкельштейн, Н. С. Фастов, *ДАН*, **71**, 875 (1950).
185. Н. С. Фастов, *Проблемы металловедения и физики металлов*, **5**, 550 (1958).
186. Т. Д. Шермергор, *ЖТФ*, **28**, 647 (1958).
187. Н. С. Фастов, *ДАН*, **130**, 541 (1960).
188. Т. Д. Шермергор, В. С. Постников, Сб. тр. Релаксационные явления в металлах и сплавах, Металлургиздат, 1963, стр. 27.
189. Н. С. Фастов, *Физ. металлов и металловед.*, **12**, 431 (1961).
190. Т. Д. Шермергор, С. И. Мешков, см.<sup>188</sup>, стр. 46.
191. Т. Д. Шермергор, *Изв. ВУЗов, сер. физ.*, **1**, 78 (1958).
192. E. A. W. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Wilbourn, *J. Polymer Sci.*, **18**, 161 (1955).
193. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, *Усп. химии*, **30**, 895 (1961).
194. J. A. Sauer, A. E. Woodward, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 88 (1960).
195. A. E. Woodward, *Trans. N. (4) Acad. Sci.*, **24**, 250 (1962).
196. W. C. Child, J. D. Ferry, *J. Colloid. Sci.*, **12**, 327 (1957).
197. L. T. Muns, N. G. McCrum, F. C. McGraw, *Soc. Plastics Eng.*, **15**, 368 (1959).
198. L. E. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1435 (1953).
199. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, *ДАН*, **154**, 661 (1964).

200. Г. П. Михайлов, В. Н. Кирилина, ЖТФ, 8, 1723 (1937).
201. Е. И. Чуйкин, ЖТФ, 25, 595 (1955).
202. Y. Ishida, H. Ito, M. Takayanagi, J. Polymer Sci., B3, 87 (1965).
203. H. G. Kiliar, H. Linz, F. H. Müller, H. Ringsdorf, Kolloid-Ztschr., 202, 108 (1965).
204. J. Koppelmann, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymer., 189, 1 (1963).
205. W. Zeil, Angew. Chem., 8, 271 (1962).
206. B. L. Funt, Th. Sutherland, Canad. J. Chem., 30, 940 (1952); Th. Sutherland, B. L. Funt, J. Polymer Sci., 11, 177 (1953).
207. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
208. M. Matsuo, G. Ishida, K. Gamaishi, M. Tokayanagi, F. Irie, Kolloid-Ztschr., 201, 89 (1965).
209. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., 54, 717 (1958).
210. W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerner, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymer., 189, 14 (1963).
211. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитриченко, ЖТФ, 26, 1924 (1956).
212. К. А. Андриянов, Г. Е. Голубков, ЖТФ, 26, 1963 (1956).
213. П. Феселовский, Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 399 (1956).
214. Г. П. Михайлов, ЖТФ, 21, 11 (1951).
215. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, ЖТФ, 23, 2160 (1953).
216. Г. П. Михайлов, А. И. Лобанов, Б. И. Санин, ЖТФ, 24, 1553 (1954).
217. Г. П. Михайлов, С. П. Кабин, Б. И. Санин, ЖТФ, 25, 590 (1955).
218. L. V. Hoegouud, B. A. Mrowca, E. Guth, Phys. Rev., 79, 1026 (1950).
219. Э. Эндрю, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1957.
220. У. Слихтер, Сб. Физика полимеров, ИЛ, М., 1960, стр. 171.
221. В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ, М., 1962.
222. И. Я. Слоним, Усп. химии, 31, 609 (1962).
223. J. G. Powles, Arch. Sc. (Geneva), 9, 182 (1956).
224. N. L. Alpert, Phys. Rev., 72, 637 (1947).
225. N. Fuschillo, J. A. Sauer, J. Appl. Phys., 28, 1073 (1957).
226. R. C. Rempel, H. E. Waver, R. H. Sands, R. L. Miller, Там же, 28, 1082 (1957).
227. M. J. Herring, J. A. S. Smith, J. Chem. Soc., 1, 273 (1960).
228. K. H. Illers, R. Kostfeld, Makromolek. Chem., 42, 44 (1960).
229. A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., part C, Polymer Symposia, 1965, № 8.
230. C. W. Deely, D. E. Kline, J. A. Sauer, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., 28, 109 (1958).
231. A. Odajima, J. Sohma, M. Koike, J. Phys. Soc. Japan., 12, 272 (1957).
232. N. Fuschillo, J. A. Sauer, Bull. Amer. Phys. Soc., 4, 187 (1959).
233. R. H. Wiley, G. M. Brauer, J. Polymer Sci., 3, 544 (1948).
234. W. Knappe, A. Schulz, Kunststoffe, 41, 321 (1951).
235. S. Alford, M. Dole, J. Ann. Chem. Soc., 77, 4774 (1955).
236. Релаксационные явления в металлах и сплавах, тр. 3-й Всес. конф. под ред. В. С. Постникова, Металлургиздат, 1963.
237. R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., 63, 369 (1941).
238. L. Bonn, Rheol. acta, 3, 212 (1964).