

PARAMETRLƏRİ PERİODİK DƏYİŞƏN AMORF POLİMERLƏRDƏ RELAKSASIYA

N.F.ƏHMƏDOV, N.Ə.HƏNİFƏYEVA, S.X.SADIXOVA, F.A.ƏHMƏDOV

Bakı Dövlət Universiteti
AZ1148, Bakı, Z.Xəlilov, 23

Seqmentlərinin sayı periodik dəyişən mikrobloklardan təşkil olunmuş xətti amorf polimerdə deformasiyanın relaksasiya xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Baxılan mikroblokun onu əhatə edən mikrobloqlarla qarşılıqlı təsirini nəzərə alaraq hərəkət tənliyi qurulmuş və alınan qeyri-xətti tənlik Van-der-Pol və ardıcıl yaxınlaşma üsulları ilə həll edilmişdir. Həllər müqayisəli təhlil edilmiş və göstərilmişdir ki, ikinci halda alınmış həll sönən rəqslərin tezliyinin zamandan və mikrobloka daxil olan seqmentlərin sayının dəyişməsinə asılılığını daha düzgün əks etdirir. Amplitudların tezliyə görə paylanması tapmaq üçün relaksasiya müddətləri spektrini ifadə edən funksiya hesablanmışdır. Udulan enerjinin artması və maksimumların yaranma mexanizmi molekulyar quruluş baxımından izah edilmişdir.

Yüksək çevikliyə malik olan zəncirvari polimer makromolekulların hissələri müxtəlif ölçülü və formalı quruluşlar yarada bilərlər [1,4]. Bu işdə iki quruluş elementindən—seqmentlərdən və onlardan təşkil olunmuş mikrobloklardan ibarət modelə baxılmışdır. Mikroblokların ölçüləri makromolekul zəncirinin kontur uzunluğundan çox kiçikdir. Mikrobloklara müxtəlif zəncirlərin seqmentləri daxil ola bilər. Mikrobloklar bir-birilə sərbəst seqmentlərlə bağlıdırlar və verilmiş həcmdə xaotik paylanmışlar. Baxılan modeldə qəbul edilir ki, polimerin deformasiyası və deformasiyanın bərpası zamanı mikrobloklar dağıla bilər və yenidən yarana bilər, yəni mikrobloka daxil olan seqmentlərin sayı periodik dəyişə bilər. Məlumdur ki, polimerlərin özlüelastik xassələri, o cümlədən relaksasiya prosesinin gedışı onu təşkil edən quruluş elementlərinin müxtəlifliyindən asılıdır [2,3]. Quruluş elementlərinin dəyişməsi makroparametrlərin dəyişməsinə gətirir [4]. Makroparametr olaraq özlülük və sərtlik əmsalları götürülür. Mikrobloklara daxil olan seqmentlərin sayı o qədər böyükdür ki, seqmentlərin tək-tək ayrılmasını və ya oraya birləşməsinə kəsilməz proses kimi fərz etmək olar. Onda makroparametrlərin də seqmentlərin sayından asılılığını kəsilməz funksiya kimi götürmək olar. Bu halda mikroblokların kütləsinin $m_0 n = m_0(1 + n_0 \nu \cos^2 \varphi)$, daxili sürtünməni xarakterizə edən əmsalın $b = b_0 n = b_0(1 + n_0 \nu \cos^2 \varphi)$ kimi dəyişdiyini, yəni seqmentlərin sayı ilə mütənasib olduğunu qəbul etmək olar. Mikroblokların sərtliyinin seqmentlərin sayı ilə deyil, onların kvadrat kökü ilə mütənasib olduğunu fərz edək, yəni $k = k_0 \sqrt{n} = k_0 \sqrt{1 + n_0 \nu \cos^2 \varphi} = k_0(1 + \frac{3}{8} n_0 \nu \cos^2 \varphi)$ kimi yazsaq. Onda tarazlıqdan çıxarılmış polimerdə mikroblokun seqmentlərinin hərəkət tənliyi aşağıdakı kimi olar

$$m_0(1 + n_0 \nu \cos^2 \varphi) \ddot{x} + b_0(1 + n_0 \nu \cos^2 \varphi) \dot{x} + k_0(1 + \frac{3}{8} n_0 \nu \cos^2 \varphi) x = 0, \quad (1)$$

burada m_0, b_0, k_0 uyğun olaraq, bir seqmentin kütləsi, özlülüüyü və sərtliyi, n_0 -tarazlıq halında bir mikrobloka daxil olan seqmentlərin sayı, ν -isə koordinasiya ədədidir.

Mikrobloklara daxil olan seqmentlərin sayı $\cos^2 \varphi$ qanunu ilə 1-dən $(1 + n_0 \nu)$ -yə qədər dəyişə bilər. Qəbul edək ki, deformasiyanın qiyməti seqmentin uzunluğuna bərabər olduqda mikroblokdan bir seqment ayrılır və ya ona əlavə olunur. Bu şərt daxilində

$\varphi = 2\pi \frac{x}{Nl}$ yazmaq olar. Burada l - seqmentin uzunluğu, N -isə sayıdır. Tənliyin bütün

hədlərini sıfırdan fərqli olan $m_0(1 + n_0 \nu \cos^2 \varphi)$ vuruğuna bölək və $\frac{b_0}{m_0} = 2\gamma$,

$$\frac{1 + \frac{3}{8}n_0v \cos^2 \varphi}{1 + n_0v \cos^2 \varphi} = 1 + 0,4n_0v \cos^2 \varphi$$
 və $\frac{k_0}{m_0} = \omega_0^2$ qəbul edək. Onda hərəkət tənliyi aşağıdakı şəkildə düşər

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + 0,4\omega_0^2 n_0 v \cos^2 2\pi \frac{x}{Nl} = 0 \quad (2)$$

Tənliyin axırıncı həddindəki vuruğu

$$\cos^2 2\pi \frac{x}{Nl} = 1 - p^2 x^2 + \frac{1}{3} p^4 x^4$$

sırası şəkildə götürək, burada $p = \frac{2\pi}{Nl}$ əvəzləməsi edilmişdir. Sıranı tənlikdə nəzərə alsaq

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -2\gamma\dot{x} - 0,4\omega_0^2 n_0 v x + 0,4\omega_0^2 n_0 v p^2 x^3 - \frac{0,4}{3}\omega_0^2 n_0 v p^4 x^5 \quad (3)$$

olar.

Alınmış qeyri-xətti tənliyi Van-der-Pol üsulu ilə həll edərək [5] $t=0$ -da $x = x_0$ və $\dot{x} = \frac{x_0}{\tau_{\min}}$ başlanğıc şərtləri qəbul etsək mikroblokların yerdəyişməsi üçün aşağıdakı asılılığı tapırıq

$$\begin{aligned}
 x = x_0 e^{-\gamma t} & \sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}} \sin\left\{\omega_0\left(1 + \frac{n_0 v}{2}\right)t + \frac{0,1}{4\gamma} x_0^2 \omega_0 n_0 v p^2 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}\right) \times\right. \\
 & \left. \times (e^{-2\gamma t} - 1)\left[3 - \frac{5}{4} x_0^2 p^2 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}\right)(e^{-2\gamma t} + 1)\right] + \arcsin \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}}}\right\}
 \end{aligned} \quad (4)$$

Tapılmış həll göstərir ki, mikrobloklardan təşkil olunmuş sistemin relaksasiyası sönən rəqs kimi baş verir, lakin onun fazası mürəkkəb qanunla dəyişir. Relaksasiyanın ilk anında, yəni $t=0$ olduqda faza sıfıra bərabər olur. İfadədən görünür ki, rəqslər $\omega = \omega_0\left(1 + \frac{n_0 v}{2}\right)$ tezliyi ilə baş verir. Əgər mikrobloklar tək-cə bir seqmentdən ibarət olsa idi, onda $\omega = \omega_0$ olardı.

Aydındır ki, $(e^{-2\gamma t} - 1)$ vuruğu t -nin sıfırdan fərqli bütün qiymətlərində mənfidir. Deməli fazanın işarəsi kvadratik mütərizənin işarəsindən asılıdır. Əgər

$$3 > \frac{5}{4} x_0^2 p^2 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}\right) (1 + e^{-2\gamma t}) \quad \text{və} \quad \tau_{\min} \omega_0 = 1, \quad (1 + e^{-2\gamma t}) \cong 1$$

olarsa, $x_0^2 p^2 < 2,4$ olar. Buradan $x_0 < \sqrt{2,4} \frac{Nl}{2\pi}$ və ya $x_0 < \frac{Nl}{4}$ olar. Bu isə o deməkdir ki,

mikroblokların yerdəyişməsi polimer zəncirin kontur uzunluğundan dörd dəfə kiçik olduqda, deformasiyanın relaksasiyası ona uyğun gərginlikdən daha çox geri qalır.

Alınan nəticələr parametrləri periodik dəyişən polimerin özlüelastik xassələrini ümumi halda izah etməyə imkan verir. Mikrobloklara daxil olan seqmentlərin sayı artdıqca, gərginliklə deformasiya arasındakı fazalar fərqi artır. Bu gerilmə mikroblokların ətalətliyinin artması, onların mütəhərriqliyinin azalması, kinetik vahidlər arasındakı korrelyasiyanın daha böyük məsafələrdə özünü göstərməsi və ümumiyyətlə, qarşılıqlı təsirin intensivliyinin yüksəlməsi ilə əlaqədardır. Bütün deyilənlər polimer blokunda nizamlılıq dərəcəsinin artması nəticəsində yaranır. Fazalar fərqi başlanğıc deformasiyanın kvadratı və dördüncü dərəcəsi ilə mütənasib olması yuxarıda deyilənləri bir daha təsdiq edir [2,7,8].

(2) tənliyində axırıncı vuruğu sıraya ayırmadan onu Van-der-Pol üsulu ilə həll etsək, bu halda

$$\dot{a} = -\gamma a \frac{0,4\omega_0^2 n_0 v}{2\pi\omega_0} \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} a \sin \psi \cos \psi d\psi - \frac{0,4\omega_0^2 n_0 v}{2\pi\omega_0} \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \cos\left(\frac{4\pi}{Nl} a \sin \psi\right) \cos \psi d\psi = -\gamma a$$

$$a = c_1 e^{-\gamma t}$$

$$\dot{\alpha} = \frac{3\omega_0 n_0 v}{5} + \frac{2\omega_0 n_0 v}{15} \left(\frac{2\pi a}{Nl}\right)^4 \quad \text{və ya} \quad \dot{\alpha} = \frac{3\omega_0 n_0 v}{5} + \frac{2\omega_0 n_0 v}{15} \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^4 c_1^4 e^{-4\gamma t} \text{ olar.}$$

Burada a -nın ifadəsini yerinə yazıb inteqrallasaq

$$\alpha = \frac{3\omega_0 n_0 v}{5} t - \frac{2\omega_0 n_0 v}{15} \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^4 c_1^4 \frac{1}{4\gamma} e^{-4\gamma t} + c_2$$

olduğunu tapırıq.

Tapılmış a və α -ni (4) və (5)-də yerinə yazsaq. Onda

$$x = c_1 e^{-\gamma t} \sin\left[\omega_0 \left(\frac{3n_0 v}{5} t - \frac{\omega_0 n_0 v}{30\gamma} \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^4 c_1^4 e^{-4\gamma t} + c_2\right)\right]$$

$$\dot{x} = \omega_0 c_1 e^{-\gamma t} \cos\left[\omega_0 \left(\frac{3n_0 v}{5} t - \frac{\omega_0 n_0 v}{30\gamma} \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^4 c_1^4 e^{-4\gamma t} + c_2\right)\right]$$

alarıq.

Bu ifadələrdə başlanğıc şərtlərini nəzərə alsaq

$$x_0 = c_1 \sin\left[-\frac{\omega_0 n_0 v}{30\gamma} \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^4 c_1^4 + c_2\right]$$

$$\frac{x_0}{\tau_{\min}} = \omega_0 c_1 \cos\left[-\frac{\omega_0 n_0 v}{30\gamma} \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^4 c_1^4 + c_2\right]$$

olar. Buradan

$$c_1 = x_0 \sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}}$$

$$c_2 = \frac{\omega_0 n_0 v}{30\gamma} \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^4 x_0^4 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}\right)^4 + \arcsin \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}}}$$

kimi tapılır. Bu ifadələri tənliyin həllində yerinə yazsaq

$$x = x_0 \sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}} e^{-\gamma t} \sin\left[\omega_0 \left(1 + \frac{3n_0 v}{5}\right) t + \frac{\omega_0 n_0 v}{30\gamma} \left(\frac{2\pi x_0}{Nl}\right)^4 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}\right)^4 (1 - e^{-4\gamma t}) + \arcsin \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}}}\right] \quad (5)$$

alarıq.

Axırıncı həllin (4) ifadəsi ilə müqayisəsi göstərir ki, hər iki halda deformasiyanın relaksasiyası eyni qanunla baş verir, lakin tezlik və başlanğıc faza fərqli olur: ikinci halda tezlik təqribən 1,17, başlanğıc faza isə 1,3 dəfə böyük olur. Tezlik və başlanğıc fazanın fərqlənməsi birinci həlldə $\cos^2\left(\frac{2\pi}{Nl} x\right)$ -in sıraya ayrılışında ilk iki həddlə kifayətlənməkdən irəli gəlir. Hesablama göstərir ki, sıraya ayrılışda üçüncü hədd də nəzərə alınarsa, onda hər iki halda tapılmış həllər eyni olur.

Bununla belə alınan nəticə amplitudun dəyişməsinə daha real əks etdirmir; amplitud eksponensial qanunla monoton olaraq azalır. Bu ondan irəli gəlmişdir ki, (1) tənliyi zəif qeyri-xəttiliyə malikdir. Bu tənlikdə daxili sürtünmə qüvvəsinin Nyuton qanununa tabe olduğu qəbul edilmişdir. Real polimerlərdə bu qüvvə sürətin yuxarı dərəcələri ilə mütənasib dəyişir. Tutaq ki, sürtünmə qüvvəsi deformasiya sürətinin həm də kvadratı ilə mütənasibdir [5]. Bu halda həlli aşağıdakı kimi tapmış olarıq:

$$x = \frac{x_0 \sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2} e^{-\gamma_1 t}}}{\sqrt{1 + x_0^2 \lambda^2 (1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}) (1 - e^{-2\gamma_1 t})}} \sin \left\{ \omega_0 \left(1 + \frac{7}{10} n_0 v \right) t - \frac{\omega_0 n_0 v \left(\frac{2\pi}{Nl} \right)^2}{15 \gamma_1 \lambda^4} \times \right. \\
 \left. \times \left[\ln \left| 1 + \lambda^2 x_0^2 \left(1 + \frac{1}{\omega_0^2 \tau_{\min}^2} \right) (1 - e^{-2\gamma_1 t}) \right| + \left(\frac{1 + \lambda^2 x_0^2 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2} \right) e^{2\gamma_1 t}}{1 + \lambda^2 x_0^2 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2} \right) (e^{2\gamma_1 t} - 1)} - \right. \right. \right. \\
 \left. \left. \left. - \lambda^2 x_0^2 \left(1 + \frac{1}{\omega_0^2 \tau_{\min}^2} \right) - 1 \right] + \arcsin \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2}}} \right\} \quad (6)$$

Axırcıncı ifadədən görünür ki, bu halda sönən rəqslərin tezliyi əvvəlki hallardakı tezliyə təqribən bərabər olur. Lakin amplitud daha böyük sürətlə azalır. Azalma əvvəlki hallardan fərqli olaraq həm də məxrəcin zaman keçdikcə artması hesabına baş verir. Doğrudan da (5) həllinə uyğun amplitudun e dəfə azalması üçün keçən müddət

$$e^{2\gamma_1 t} = \left(1 + \frac{1}{\omega_0^2 \tau_{\min}^2} \right) e^2 \text{ olduğu halda, (6)-ə uyğun həmin müddət } e^{2\gamma_1 t_2} = \frac{\left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2} \right) (e^2 + x_0^2 \lambda^2)}{1 + \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2} \right) x_0^2 \lambda^2} - yə$$

bərabərdir. Birinci ifadənin ikinciyə nisbətinin vahiddən böyük olması şərtindən $1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2} > \frac{1}{e^2}$ alınır.

Bu bərabərsizlik τ_{\min} və ω_0 -in ixtiyari qiymətlərində ödənilir, çünki onlar həqiqi və müsbət kəmiyyətlərdir. Beləliklə görünür ki, daxili sürtünmə qüvvəsi deformasiyanın sürətindən qeyri-xətti asılı olduqda relaksasiya prosesi daha sürətli gedir.

Yuxarıda baxılan bütün hallarda başlanğıc şərt olaraq $t=0$ anında relaksasiya prosesinin sürəti ən böyük qəbul edilmişdir. Təcrübələrdən məlumdur ki, doğrudan da ilk anda deformasiya kəskin azalır. Relaksasiya müddətləri spektrində ən kiçik relaksasiya müddəti τ_{\min} ilə göstərilmişdir. Zəif qeyri-xətti qarşılıqlı təsirə uyğun (4) və (9)

$$\text{həllərindən } \tau_{\min}(1) = \frac{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma_1^2}}{\gamma_1 \omega_0}, \quad (6) \text{ həllinə uyğun } \tau_{\min}(2) = x_0 \sqrt{\frac{3\gamma_3}{8\gamma_1 - 3\gamma_3 \omega_0^2 x_0^2}} \text{ olur.}$$

Göstərmək olar ki, $\tau_{\min}(1)$ -in $\tau_{\min}(2)$ -yə nisbəti vahiddən böyükdür. Bu nisbəti

$$\frac{\tau_{\min}^2(1)}{\tau_{\min}^2(2)} = \left(\frac{8\gamma_1}{3\gamma_3 \omega_0^2 x_0^2} - 1 \right) \left(\frac{\omega_0^2}{\gamma_1^2} - 1 \right)$$

kimi yazmaq olar. Buradan $0,5\omega_0 < \gamma_1 < 0,8\omega_0$ olduğu alınır.

İndi isə sürtünmə qüvvəsi hesabına yaranan enerji itgisinin prosesin hansı anında daha böyük olduğuna baxaq. Məlumdur ki, enerji itgisi o vaxt ən böyük olur ki, fazalar fərqi maksimum olsun. (4) ifadəsindən fazalar fərqi maksimumunu tapsaq

$$t = \frac{1}{2\gamma_1} \ln \frac{5}{6} x_0^2 p^2 \left(1 + \frac{1}{\tau_{\min}^2 \omega_0^2} \right) \text{ olar. Burada } p = \left(\frac{2\pi}{Nl} \right) \text{ və } \tau_{\min} = \frac{\sqrt{\omega_0^2 - \gamma_1^2}}{\gamma_1 \omega_0} \text{ olduğunu nəzərə}$$

alsaq $t = \frac{1}{2\gamma_1} \ln \frac{5}{6} x_0^2 \left(\frac{2\pi}{Nl} \right)^2 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \gamma_1^2}$ kimi təyin olunur. Göründüyü kimi bu müddət x_0 və ω_0 -

ın verilmiş qiymətlərində yalnız özlülük əmsalından və seqmentlərin sayından asılıdır; özlülük əmsalı böyük olduqda sönmə daha sürətlə baş verir. Bu təbii nəticə yuxarıda

amplitudun azalmasını araşdırdıqda alınan nəticənin qanunauyğun olduğunu bir daha təsdiq edir. Enerji itgisinin maksimumuna uyğun olan müddəti x_0 -ın və γ_1 -in ala biləcək qiymətlərinə görə tapmaq olar. Yuxarıda qeyd edilmişdir ki, x_0 (başlanğıc deformasiya) l ilə $\frac{Nl}{4}$, γ_1 -isə $0,5\omega_0$ ilə $0,8\omega_0$ arasında qiymət ala bilər. Əgər t -nin ifadəsində $x_0 = \frac{Nl}{4}$ və

$$\gamma_1 = 0,79\omega_0 \text{ yazsaq } t \cong \frac{0,465}{\omega_0}, \gamma_1 = 0,51\omega_0 \text{ yazdıqda isə } t \cong \frac{0,052}{\omega_0} \text{ alınar. Bu müddətlər bir-}$$

birindən təqribən 9 dəfə fərqlənirlər. Buradan görünür ki, enerji itgisinin maksimumuna uyğun gələn müddət x_0 və ω_0 -in verilmiş qiymətlərində $\omega_0^2 - \gamma_1^2$ fərqi o qədər də güclü asılı deyildir. Bu ondan irəli gəlir ki, göstərilən fərq loqarifmanın altına daxildir.

Yuxarıda baxılan modelin hərəkət tənliyi Van-der-Pol üsulu ilə həll edilmişdir. Məlumdur ki, bu üsul zəif qeyri-xəttiliyə malik olan tənliklərin həlli üçün yararlıdır. Bu üsulda ikinci tərtibdən olan qeyri-xətti diferensial tənlik bir tərtibli iki qeyri-xətti tənliklərə ekvivalent qəbul edilir və onların inteqralları 0-la 2π arasında orta qiymətlə əvəz edilir. Ona görə də amplitudun zamandan asılılığında təqribilik böyük olur, tezliyin amplituddan asılılığı isə ümumiyyətlə görünür.

Göstərilən asılılıqları daha aydın şəkildə tapmaq üçün ardıcıl yaxınlaşma üsulundan istifadə edək [5]. (3) tənliyinin həllini

$$x = x_0 + \alpha x_1 + \alpha^2 x_2 + \dots$$

sırası şəkildə axtaraq. Aydındır ki, bu halda hərəkətin $\omega'_0 = \omega_0(1 + 0,4n_0v)$ tezliyinə malik olması başa düşülür. Lakin məlumdur ki, qeyri-xətti proseslərdə rəqslər qeyri-izoxron olurlar. Ona görə də tezliyi:

$$\omega^2 = \omega_0'^2 - \alpha g - \alpha^2 g_1 + \dots$$

kimi qəbul etmək doğru olardı. Bu ifadələrdə $\alpha = P^2 = \frac{2\pi}{Nl}$ olub, kiçik parametrdir.

Burada

$$\omega = \frac{\omega'_0}{\sqrt{1 - 0,3n_0v a_0^2 \left(\frac{2\pi}{Nl}\right)^2 e^{-2\gamma t}}} \quad (7)$$

və $\lambda = 2\sqrt{\omega^2 - \gamma^2}$ -dir.

Tezliyin və həllin ifadələrindən görünür ki, mikrobloklara daxil olan seqmentlərin sayı deformasiyanın qiymətindən asılı olaraq periodik dəyişdikdə, sistemdə yaranan rəqslər qeyri-izoxron olur [5,10]: rəqslərin periodikliyi pozulur, ω -tezliyi ilə yanaşı

$\frac{1}{2}\sqrt{\omega^2 - \gamma^2}$ tezliyi yaranır. Amplitudu a_0 -a (a_0 -başlanğıc amplitud l -dən n_0vl -ə qədər

qiymətlər ala bilər) bərabər rəqslər (7) düsturu ilə təyin olunan tezliklə, $\frac{2\gamma}{\lambda} a_0 \left(1 + \frac{1}{2\tau_{\min}\gamma}\right)$,

$\frac{0,4\gamma}{\lambda} \frac{n_0v\omega^2 a_0^2}{\omega^2 + 3\gamma^2} p^2$ və $0,1p^2 \frac{n_0v\omega^2 a_0^2}{\omega^2 + 3\gamma^2}$ amplitudlu rəqslər isə $\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ tezliyi ilə baş verir,

zamandan asılı olaraq amplitudlar $e^{-\gamma t}$ qanunu ilə azalır, ikinci hədə isə axırıncı iki amplitud $e^{-2\gamma t}$ qanunu ilə dəyişir.

Tezliyin (14) ifadəsinin maksimumunun tərs qiyməti ən kiçik relaksasiya müddətinə bərabərdir, yəni

$$\tau_{\min} = \frac{\sqrt{1 - 0,3n_0v\left(\frac{2\pi a_0}{Nl}\right)^2}}{\omega_0}$$

kimi hesablanır. Bu ifadədən istifadə edərək $\cos\left(\frac{2\pi}{Nl}x\right)$ funksiyasının “oberton”larının

maksimum sayı üçün $\alpha = \frac{\beta}{2\pi} \sqrt{\frac{10n_0}{v}}$ alarıq. Burada $\beta = \frac{N}{n_0}$ olub N sayda seqmentlərdən

təşkil olunmuş polimerdə olan makroblokların sayıdır. Bu ifadədən görünür ki, koordinasiya ədədi, yəni baxılan mikrobloku əhatə edən mikroblokların miqdarı böyük olduqda eyni sayda mikrobloklardan təşkil olunmuş polimerdə “obertonlar” çoxluğu “kasıblaşır”.

Bu çoxluq relaksasiya müddətləri spektrini xarakterizə edir. Relaksasiya müddətləri spektrini tapmaq üçün Laplas inteqralından istifadə edək [6]:

$$f\left(\frac{1}{\tau}\right) = \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} F(t) dt$$

Burada $F(t) = \frac{dx(t)}{dt}$, τ relaksasiya müddətidir. Relaksasiya müddətlərinin spektrini tapmaq üçün əlverişli funksiya (16) tənliyi ilə verilmiş asılılıqdır. Bu tənlikdən zamana görə törəmə alıb Laplas inteqralında yerinə yazaraq onu inteqrallasaq

$$f\left(\frac{1}{\tau}\right) = a_0 \left[-\frac{\gamma\left(\gamma + \frac{1}{\tau}\right) + \omega^2}{\left(\gamma + \frac{1}{\tau}\right)^2 + \omega^2} + \frac{\lambda A}{2\tau} - \frac{3\gamma B}{2\tau} + \frac{5\lambda^2 B}{8} - \frac{\lambda^2 B}{8} \frac{1}{\left(2\gamma + \frac{1}{\tau}\right)^2 + \frac{\lambda^2}{4}} \right] \quad (8)$$

alarıq, burada $A = \frac{2\gamma}{\lambda} \left(1 + \frac{1}{2\tau_{\min}\gamma}\right)$, $B = 0,2p^2 \frac{n_0 v \omega^2 a_0^2}{\omega^2 + 3\gamma^2}$ -dir.

Sönmə dekrementinin kiçik qiymətlərində bu ifadəni

$$f\left(\frac{1}{\tau}\right) = a_0 \frac{\frac{1}{\tau} \left(\frac{\lambda A}{2} - \frac{3\gamma B}{2} - \gamma \right) - \omega^2 + \frac{\lambda^2 B}{2}}{\frac{1}{\tau^2} + \omega^2} \quad (9)$$

şəklində yazmaq olar. Spektral funksiyanın ifadəsi göstərir ki, o, monoton dəyişən funksiya deyildir. Bu funksiya müəyyən təqribiliklə relaksasiya müddətlərinin

$$\tau_1 = \frac{8\omega^2 + 4\lambda^2 B + 2\omega A(\lambda - \gamma B)}{2\omega^2(\lambda A - 3\gamma B - 2\gamma)} \quad \text{və} \quad \tau_2 = \frac{\omega A(\lambda - \gamma B)}{\omega^2(\lambda A - 3\gamma B - 2\gamma)}$$

qiymətlərində maksimumdan keçir. Burada qeyd etmək lazımdır ki, $\lambda > \gamma B$ və $\lambda A > 3\gamma B + 2\gamma$ şərtləri ödənməlidir. Nəzərə alsaq ki, γ -nın kiçik qiymətlərində $\lambda = 2\omega$ -dir

və γB hasılı 2ω -dan kiçikdir, onda $\tau_1 = \frac{2(2 + 4B + A)}{\omega A}$, $\tau_2 = \frac{1}{\omega}$ alınır. Görünür ki, spektral

funksiyanın maksimumlarına uyğun olan relaksasiya müddətləri bir-birindən $\frac{4B + A + 2}{A}$

dəfə fərqlənirlər. τ_2 müddəti sönmə dekrementinin kiçik qiymətlərində rəqslərin amplitudundan asılı deyildir. Bu yaxınlaşmada onu xarakteristik relaksasiya müddəti kimi qəbul etmək olar.

Görünür ki, spektral funksiyanın aşkar şəkildə tapılması parametrləri deformasiyanın qiymətindən asılı olaraq periodik dəyişən polimerin relaksasiya xüsusiyyətlərini araşdırmağa imkan verir [9]. Spektral funksiyanın (8) və (9) ifadələrindən görünür ki,

$\tau = 0$ olduqda, yəni ani relaksasiya yarandıqda $f\left(\frac{1}{\tau}\right) = 0$ olur, heç bir spektral funksiya

ehtiyac olmur, $\tau \rightarrow \infty$ olduqda isə [(9)-dən] $f\left(\frac{1}{\tau}\right) = \frac{\lambda^2 B - \omega^2}{\omega^2} \cong \frac{2B-1}{2}$ olur. Bu isə o

deməkdir ki, τ -nün qiymətləri artdıqca spektral funksiyanın ümumi fonu yüksəlir, həm də bu yüksəlmə başlanğıc amplitudun və tezliyin kvadratı ilə artır, seqmentlərin sayının kvadratı ilə azalır. Bu asılılıqların cəmi təqribən zəif xətti asılılıq kimi özünü göstərir. Relaksasiya müddətlərinin böyük qiymətlərinə doğru fonun yüksəlməsi daxili qarşılıqlı təsirin sürtünmə xarakterli olmasını göstərir və bu da öz növbəsində sürtünmə qüvvəsinə qarşı görülən işin artmasına səbəb olur.

Beləliklə aparılan araşdırmalar aşağıdakı nəticələri söyləməyə imkan verir:

-Seqmentlərinin sayı periodik dəyişən mikrobloklardan təşkil olunmuş amorf xətti polimeri tarazlıqdan çıxardıqdan sonra orada gedən relaksasiya prosesi sönən rəqslər kimi baş verir, lakin onun fazası mürəkkəb qanunla dəyişir; prosesin ilk anında faza sıfıra bərabər olur, başlanğıc deformasiyanın böyük qiymətlərində zaman keçdikcə faza sürüşməsi daha böyük qiymət alır. Rəqslərin hər yarımperiodunda seqmentlərin aktivləşmə enerjisi maksimum dəyişir, onların baxılan mikroblokdan ayrılması və ya ona birləşməsi baş verir. Hər periodda həyəcanlaşma enerjisinin bir hissəsi bu prosesə sərf olunur və ona görə də yaranan rəqslər sönən xarakter daşıyır.

- Baxılan mikrobloka daxil olan seqmentlərin sayı artdıqca, enerjinin akkumulyasiya (yığılma) müddəti (sönən rəqslərin periodu), deformasiyanın gərginlikdən geri qalmasını ifadə edən fazalar fərqi artır. Bu gerilmə mikroblokların ətalətliyinin yüksəlməsi, mütəhərriqliyinin azalması, kinetik vahidlər (quruluş elementləri) arasındakı korrielyasiyanın daha böyük məsafələrdə özünü göstərməsi və ümumiyyətlə, qarşılıqlı təsirin intensivliyinin yüksəlməsi ilə əlaqədardır.
- Sürtünmə qüvvəsi deformasiya sürətindən qeyri-xətti asılı olduqda, relaksasiya prosesi ilk anlarda daha böyük sürətlə gedir, prosesin başa çatması üçün lazım olan müddət qısalır, zaman keçdikcə relaksasiya sürəti kəskin azalır.
- Relaksasiya müddətlərinin spektri iki maksimuma malik olur. Onlardan biri sönmə dekrementinin kiçik qiymətlərində xarakteristik relaksasiya müddətinə, digəri isə amplitud və tezlikdən asılı olan relaksasiya müddətinə uyğun gəlir. Başlanğıc amplitud böyük olduqda bu müddətlər bir-birindən kəskin fərqlənirlər. Relaksasiya müddətinin sonsuz böyük qiymətlərində spektrin fonunun sonlu olması göstərir ki, həyəcanlaşma enerjisinin rezonans udulması ilə yanaşı lokal enerji itgisi də yaranır. Bu itginin artması relaksasiya müddətindən asılı olaraq zəif xətti qanuna tabe olur və zamanın böyük qiymətlərində qarşılıqlı təsirin sürtünmə qüvvəsi xarakterli olması ilə izah olunur.

1. В.И.Иржак, *Успехи химии*, **74** (2005) 1025; **75** (2006) 1018; **77** (2008) 1153.
2. А.М.Сталевич, Б.М.Гинзбург, *Теоретическая и математическая физика*, **74** №11 (2004) 58.
3. Н.Г.Рамбиди, *Структура полимеров – от молекул до наноансамблей*, М. МГУ, (2009) 264.
4. В.А.Каргин, *Избранные труды. Проблемы науки о полимерах*, М.«Наука», (1986) 277.
5. В.В.Мигулин, В.И.Медведев, Е.Р.Мустель, В.Н.Парыгин, *Основы теории колебаний*, М. «Наука», (1978) 391.
6. Г.Дёч, *Руководство к практическому применению преобразования Лапласа*, М.«Наука», (1971), 288.

7. А.М.Сталевич, *Механика твердого тела*, **6** (2008) 66.
8. А.В.Демидов, А.Г.Макаров, А.М.Сталевич, *Механика твердого тела*, №1 (2009) 143.
9. Д.А.Маркелов, Ю.Я.Готлиб, А.А.Даринский, А.В.Люлин, С.В.Люлин, *Высокомол. соединения, серия А*, **51** (2009) 469.
10. Н.К.Балабаев, И.П.Бородин, Т.Н.Хазанович, *Высокомол. соединения, серия А*, **50** (2008) 2132.

RELAXATION IN AMORPHIC POLYMERS WITH PERIODICALLY VARIATING PARAMETERS

N.F. AKHMEDOV, N.A.HANIFAEVA, S.Kh.SADIKHOVA, F.A.AKHMEDOV

The features of deformations relaxation in linear amorphous polymer consists from microcomponent cells with periodically changing segments number has been investigated. It has been prepared the microcomponent cells motion equation with subject to interaction with neighboring microcomponent cells. This nonlinear differential equation has decided with Van-der-Pols methods and approximation. It has been made the comparative analysis of these solutions and identified that getting in second case solution rightly reproduce the dependence of decaying oscillations frequency from time and varying of segment numbers. To determine the distribution of amplitude by frequency has been calculated the function about spectre of relaxation time. The absorbing energy increasing mechanisms and appearance of specters maximums starting from molecular structure of polymers has been identified.

РЕЛАКСАЦИЯ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ С ПЕРИОДИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ

Н.Ф.АХМЕДОВ, Н.А.ГАНИФАЕВА, С.Х.САДЫХОВА, Ф.А.АХМЕДОВ

Были исследованы особенности релаксации деформации в линейном аморфном полимере, состоящем из микроблоков с периодически изменяющимся числом сегментов. Было построено уравнение движения микроблока с учетом взаимодействия с окружающими его микроблоками и полученное нелинейное дифференциальное уравнение решено методами Ван-дер-Поля и последовательного приближения. Произведен сравнительный анализ найденных решений и установлено, что полученное во втором случае решение более правильно отражает зависимость частоты затухающих колебаний от времени и изменения числа сегментов, входящих в микроблоки. Для определения распределения амплитуд по частотам была вычислена функция, выражающая спектр времен релаксации. Были установлены механизмы увеличения поглощенной энергии и появления максимумов в спектре исходя из молекулярного строения полимера.

Редактор: С.Мехтиева