

УДК 678.(742+744):678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СПЕКТРОВ
ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ
КРУГОВЫХ ДИАГРАММ**

C. П. Кабин, Е. В. Кувшинский, В. Л. Гордин

При изучении влияния температуры на вязкоупругие свойства полимеров важно знать аналитическое выражение для спектров времен запаздывания. К сожалению, часто ограничиваются определением приближенными методами графического вида спектров [1, 2]. Для этого частотные (или временные) зависимости соответствующих механических характеристик предварительно подвергают дополнительной обработке — редуцированию. Все это, естественно, отрицательно сказывается на точности и достоверности полученных данных.

Аналитическое выражение спектра автоматически устанавливается, когда зависимость сдвиговой податливости от частоты описывается соотношением Кол-Кола [3]

$$J(\omega) = J_\infty + \frac{J_0 - J_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где $J_\infty - J$ при $\omega = \infty$; $J_0 - J$ при $\omega = 0$; τ_0 — наивероятнейшее время запаздывания; α — параметр ширины распределения времен запаздывания.

В этом случае зависимость $J''(\omega)$ от $J'(\omega)$ передается дугой окружности, отсекающей от оси абсцисс отрезки J_0 и J_∞ . Легко показать, что при этом зависимость логарифма частоты f от логарифма Z

$$Z = \frac{(J_0 - J')^2 + J''^2}{(J' - J_\infty)^2 + J''^2} \quad (2)$$

представляет собой прямую линию, отсекающую от оси ординат отрезки $\lg 2\pi f = -\lg \tau_0$, α — параметр, определяющий ширину спектра, можно рассчитать из соотношения:

$$\alpha = (2 \operatorname{tg} \beta - 1) / 2 \operatorname{tg} \beta, \quad (3)$$

где β — угол наклона прямой.

Сама функция распределения времен запаздывания имеет колоколообразный вид и передается выражением:

$$(1 + i\omega\tau) \tau \frac{\partial J}{\partial \tau} = F\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha \pi}{\operatorname{ch}\left[(1 - \alpha)\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right] - \cos \alpha \pi}. \quad (4)$$

Логарифм полуширины распределения времен запаздывания равен:

$$\lg\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right) = 0,836 \frac{\operatorname{arcch}(2 - \cos \alpha \pi)}{1 - \alpha}. \quad (5)$$

В данной работе было изучено влияние температуры на спектр распределения времен запаздывания полизобутилена (ПИБ, мол. вес $M = 1,35 \cdot 10^6$) и полибутилметакрилата (ПБМА, $M = 4,5 \cdot 10^6$), а также сделана попытка молекулярной интерпретации полученных результатов.

На рис. 1 точками отмечены измеренные нами податливость J' и J'' ПБМА в диапазоне частот от 0,01 до 100 гц при температурах от 34 до 60°.

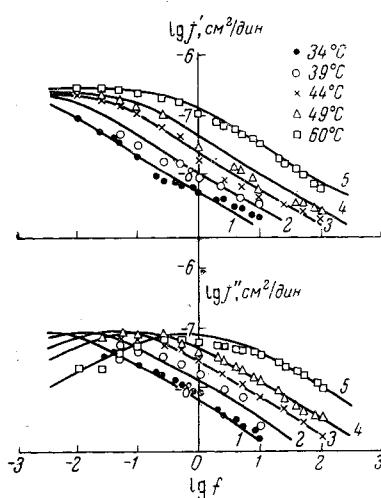


Рис. 1. Зависимости податливостей J' и J'' от $\lg f$ ПБМА
Температура опыта, °С: 1 — 34; 2 — 39; 3 — 44; 4 — 49; 5 — 60

всего $J_\infty = 7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{дин}$, что для обоих полимеров при самых низких частотах величина J заметно не отклоняется от общей закономерности и монотонно стремится к J_0 . Поэтому можно считать, что в указанной области температур и частот данные полимеры ведут себя как сплошные, и их механическое поведение можно интерпретировать, основываясь на результатах молекулярных теорий сплошных полимеров. Кинетическая теория [5] упругости резин определяет статическую сдвиговую податливость как

$$J_0 = 1 / \nu k T. \quad (7)$$

Бики [6], предложивший теорию динамического поведения пространственных полимеров, для этой величины дает близкое выражение

$$J_0 = 8 / \pi^2 \nu k T, \quad (8)$$

где ν — число узлов в 1 см^3 ; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Зная J_0 из соотношения (8), можно рассчитать N — число мономерных звеньев между двумя узлами. В ПБМА оказывается $N = 80$, а в ПИБ $N = 250$. Молекулярный вес цепи макромолекулы, находящейся между

Податливость была отнесена к температуре редукции $T_p = 60^\circ$. Для этого величины податливости умножали на редукционный множитель, предложенный Ферри:

$$J_p = \frac{T}{T_p} J. \quad (6)$$

О полезности такой коррекции свидетельствует увеличение кучности точек на круговой диаграмме $J_p'' \rightarrow J_p'$. На рис. 2, а представлена указанная зависимость для ПБМА. Видно, что она представляет собой дугообразную кривую, отсекающую на оси абсцисс отрезки $J_\infty = 2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$ и $J_0 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{дин}$.

На рис. 2, б представлена аналогичная зависимость для ПИБ, полученная из данных Фишджеральда, Грандина и Ферри [4] на частотах от 30 до 5100 гц и температурах от $-44,6$ до $99,9^\circ$. Величины J'' и J' ПИБ были нами проредуцированы к $T_p = 25^\circ$. Из рис. 2, б видно, что зависимость J_p'' от J_p' ПИБ также представляет собой дугообразную кривую, которой соот-

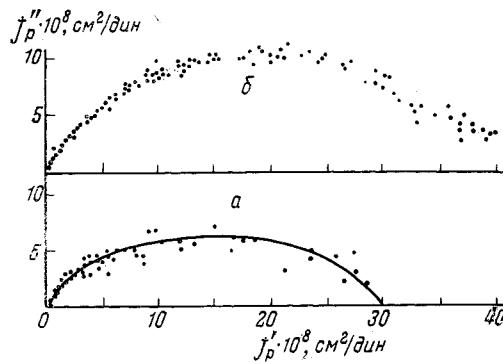


Рис. 2. Круговая диаграмма $J_p'' - J_p'$ для ПБМА (а) и ПИБ (б) по данным [4] на частотах от 30 до 5100 гц и температурах от $-44,6$ до $99,9^\circ$

двуя узлами, равен $M_0 \approx N \cdot m$, где m — молекулярный вес мономерного звена. Очевидно, что в полимерах с молекулярным весом $M \leq M_0$ механические характеристики должны более резко зависеть от молекулярного веса. В ПИБ $M_0 \approx 14\,000$. В работе Мак Скимина [7] показано, что в ПИБ, начиная с $M < 10\,000$, модуль сдвига резко уменьшается с уменьшением молекулярного веса.

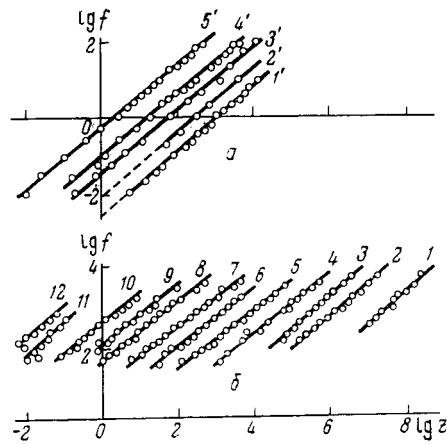


Рис. 3. Зависимость $\lg f - \lg Z$ для ПБМА (а) и ПИБ (б) при разных температурах, °С:

$1' = 34$; $2' = 39$; $3' = 44$; $4' = 49$; $5' = 60$;
 $1 = -44,6$; $2 = -34,7$; $3 = -29,8$; $4 = -19,9$;
 $5 = -9,9$; $6 = -0,1$; $7 = 9,8$; $8 = 25$; $9 = 34,9$;
 $10 = 50$; $11 = 80$; $12 = 99,9$

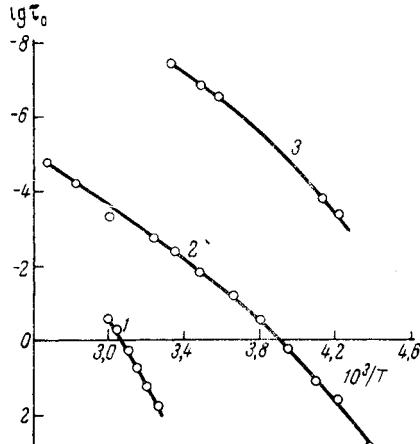


Рис. 4. Зависимость $\lg \tau_0$ от $1/T$ для ПБМА (1) и ПИБ (2, 3), рассчитанные из значений $\lg f$ при $\lg Z = 0$:

1, 2 — в области низкочастотной механической дисперсии; 3 — в области высокочастотной механической дисперсии

На рис. 3, а и б представлена зависимость $\lg f$ от $\lg Z$ для ПБМА и ПИБ. Из рис. 3 видно, что эти зависимости при различных температурах представляют собой отрезки прямых с одинаковым наклоном. Последнее свидетельствует о том, что в изученной области механической дисперсии параметр распределения времен запаздывания, а следовательно, и ширина их распределения не зависит от температуры. Из наклона прямых мы определили для ПИБ $a = 0,384$ и для ПБМА — $a = 0,418$. Согласно соотношению (5), полуширина распределения времен запаздывания ПИБ при этом составляет 1,5 декады, а для ПБМА — 1,7. На рис. 4 сплошными линиями показаны зависимости J'' и J' от $\lg f$ ПБМА, вычисленные из соотношения (1) при вышеуказанных значениях J_0 , J_∞ и a . Видно, что эти зависимости достаточно удовлетворительно воспроизводят экспериментальные зависимости J'' и J' , полученные при различных частотах и температурах. На рис. 4 (кривые 1 и 2) представлена зависимость $\lg \tau_0$ от $1/T$ для ПБМА и ПИБ, рассчитанные из значений $\lg f$ при $\lg Z = 0$. Видно, что все зависимости представляют собой слегка искривленные линии. Средняя энергия активации для ПБМА в интервале температур от 34 до 60° имеет величину $\bar{U} = 40$ ккал/моль, для ПИБ в интервале температур от -35 до 25° $\bar{U} = 20$ ккал/моль (см. рис. 4, кривая 2).

В работе [8] показано, что кроме рассмотренной низкочастотной области дисперсии в каучукоподобном ПИБ при более высоких частотах проявляется вторая область механической дисперсии. На ультразвуковых частотах от 0,5 до 5 мгц эта область дисперсии проявляется в интервале температур от -20 до 40°. На рис. 4 (кривая 3) представлена зависимость $\lg \tau_0$ от $1/T$ для этой (высокочастотной) области дисперсии в ПИБ, построенная на основании данных работ [8] и [4]. Видно, что эта температурная зависимость представляет собой также искривленную линию. Сред-

ная энергия активации в интервале температур от -35 до 25° для высокочастотной области дисперсии имеет величину $\bar{U} = 19$ ккал/моль. Таким образом, она довольно близка к величине средней энергии активации низкочастотной области дисперсии ПИБ.

Как видно из рис. 4, величины наивероятнейших времен запаздывания высокочастотной области дисперсии ПИБ примерно на 5 порядков больше, чем низкочастотной области дисперсии. В работе [9] показано, что в ПБМА на ультразвуковых частотах наблюдается область дисперсии, в которой наивероятнейшие времена запаздывания также на 4—5 порядков меньше, чем в рассмотренной нами низкочастотной области дисперсии (кривая I, рис. 4). Не исключена возможность, что наличие аналогичных областей механической дисперсии имеет место во всех линейных каучукоподобных полимерах с $M \gg M_0$. Теория Бики не предсказывает наличия высокочастотной области механической дисперсии. По-видимому, представления, положенные в основу данной теории, не дают возможности выявить формы молекулярного движения, характеризующиеся малыми временами запаздывания.

Выводы

1. В полибутилметакрилате (ПБМА) и полизобутилене (ПИБ) ширина распределения времен запаздывания низкочастотной области механической дисперсии не зависит от температуры.

2. Оба линейных каучукоподобных полимера: ПБМА и ПИБ $M \gg M_0$ ведут себя как сплющенные, и их поведение в области низкочастотной механической дисперсии качественно может быть описано молекулярной теорией Бики.

3. В исследованных каучукоподобных полимерах $M \gg M_0$ имеется вторая (высокочастотная) область механической дисперсии, наивероятнейшие времена запаздывания которой на 4—5 порядков меньше, чем низкочастотной.

4. Теория Бики не учитывает наличия высокочастотной области механической дисперсии.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
16 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
- А. Тобольский, Структура и свойства полимеров, изд-во «Химия», 1964.
- K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 9, 34, 1941.
- E. R. Fitzgerald, L. D. Grandine, J. D. Ferry, J. Appl. Phys., 24, 650, 1953.
- Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
- F. Bueche, J. Chem. Phys., 22, 603, 1954.
- W. P. Mason, N. O. Backer, H. T. McSkimin, J. H. Heiss, Phys. Rev., 75, 936, 1949.
- С. П. Кабин, Г. П. Михайлов, Ж. техн. физики, 26, 511, 1956.
- К. Руусuke, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1580, 1961.

STUDY VISCOELASTIC SPECTRA OF POLYBUTYLMETHACRYLATE AND POLYISOBUTENE BY MEANS OF CIRCULAR DIAGRAMMS

S. P. Kabin, E. V. Kuvshinskii, V. L. Gordin

Summary

Dependence of complex shear pliability j on frequency for linear rubber-like polybutylmethacrylate (PBMA) $M = 4.5 \cdot 10^6$ and polyisobutene (PIB) $M = 1.35 \cdot 10^6$ has been studied by drawing and analysis of diagramms in plain $J_p'' \rightarrow J_p'$. For PBMA at frequencies 0,01—100°C at temperatures 34—60°C and for PIB at frequencies 30—5100 c at temperatures —44,6—99,9°C (low frequency region of dispersion) the dependence of $J(w)$ is obeyed to Cole—Cole's equation. Width of distribution of lag times in this region of dispersion does not depend on temperature. The studied polymers behave in this region as crosslinked and can be qualitatively described with Bueche's molecular theory. In the polymers there is also the second (high frequency) region of mechanical dispersion with the most probable times by 4—5 orders less than low frequency one. Bueche's theory does not allow for high frequency region of mechanical dispersion.