8. А. И. Слепакова, Диссертация, 1964.
9. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, В. А. Каргин, Химич. волокна, 1962, № 4, 51.
10. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1156, 1963.
11. P. Kassenbeck. M. Leaven, Bull. Inst Textill de France, 67, 7, 1957.
12. Е. М. Белавцева, Высокомолек. соед., 5, 1847, 1963.
13. R. Franklin, F. Anderson, J. Appl. Phys., 34, 2371, 1963.
14. В. А. Марихин, А. П. Романова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 5, 1795, 1963.

TO THE TECHNIQUE OF PREPARATION OF POLYMERIC SAMPLES FOR ELECTRON MICROSCOPY

Zh. G. Vasilenko, N. V. Mikhailov, V. A. Berestnev

Summary

Technique for preparation of replica from rapture surfaces of monofibers which is valuable addition to the existing methods of preparation of fibers to electron microscopy has been offered. Microphotographs from rapture surfaces of polyethylene monofibers drawn by 5 times at 70 and 100° C and characterized with bead-like (70° C) and homogeneous (100° C) structure of fibrills are given.

УДК 678.01:53

СПОСОБЫ ПЕРЕСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю. В. Зеленев, В. И. Абрамова, О. И. Гроссман, Л. М. Электрова

Исходя из представлений о полимерах, рассматриваемых в виде набора элементов Максвелла с временами релаксации τ, отличающимися по величине, но имеющими аналогичную температурную зависимость ($\tau_T = \tau_0 \cdot a_T$), Ферри [1] было дано относительно строгое математическое описание связи между значениями комплексного динамического модуля в различных температурно-частотных областях. Такое представление возможно, если значения G^*, E^* и $\operatorname{tg}\delta$ обусловлены молекулярными процессами, которые характеризуются одним средним коэффициентом трения. Это условие не выполняется в переходных областях (между физическими состояниями полимера). Область температур, в которой указанные предположения действительны, оценивается Ферри как: $T_c \leqslant T \leqslant T_c + 100°$, где T — любая температура из данного интервала, а T_c — температура стеклования* данного полимера. Полученные при условии справедливости указанных предположений формулы Ферри имеют вид:

$$G' = T\rho\bar{G}'(fa_T) = T\rho F'(\lg f + \lg a_T),$$
$$G'' = T\rho\bar{G}''(fa_T) = T\rho F''(\lg f + \lg a_T), \qquad (1)$$
$$\operatorname{tg}\delta = G''/G' = F(\lg f + \lg a_T),$$

где ρ — плотность полимера при температуре T, f — частота возбуждения образца, $\bar{G}'$, $\bar{G}''$, F' и F'' — некоторые функции, конкретный вид которых несуществен для графического способа, но должен устанавливаться при выполнении пересчетов аналитическим методом. Из уравнений (1) следует, что кривые

$$\lg f + \lg a_T = \text{const} \qquad (2)$$

являются линиями равных значений тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ и редуцированных значений реальной $\bar{G}'$ и мнимой $\bar{G}''$ частей комплексного модуля.

* При периодическом режиме воздействия под T_c следует понимать температуру механического стеклования $T_c^{\text{мех}}$, которая обычно выше температуры структурного стеклования $T_c^{\text{стр}}$.

Из соотношения (2) в свою очередь вытекает, что расстояния между двумя кривыми, изображающими изотермические зависимости G', G'' или $\operatorname{tg}\delta$ от $\lg f$ (рис. 1, *а*), в направлении оси частот одинаковы и при сдвиге их в этом направлении одна изотерма должна совместиться с другой. Если имеются экспериментальные данные для G', G'' и $\operatorname{tg}\delta$ в некоторой области частот $f_1 \leqslant f \leqslant f_2$ и температур $T_1 \leqslant T \leqslant T_2$ (прямоугольник $ABCД$ на рис. 1, *б*), то, сдвигая вправо и влево изотермы, можно расширить область известных значений динамических механических характеристик полимерного материала до получения криволинейного четырехугольника $AB'CD'$.

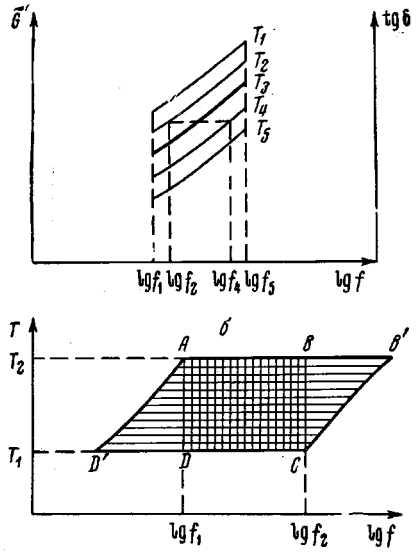

Рис. 1. *а* — Схематическое изображение частотных зависимостей динамических характеристик полимеров при различных температурах, *б* — иллюстрация расширения рабочего частотного диапазона при пересчете динамических характеристик

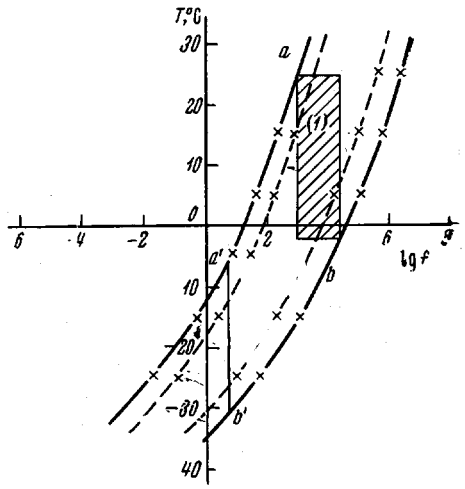

Рис. 2. Изображение на плоскости $T - \lg f$ линий равных значений динамических характеристик, рассчитанных по формуле Вильямса — Ландела — Ферри и включающих в себя температурно-частотный диапазон установки «резонансные стержни»

При этом необходимо, чтобы экспериментальные данные могли быть представлены графически в виде изотерм, температурные интервалы между которыми должны быть достаточно малы, чтобы обеспечить при сдвиге перекрытие соседних изотерм. Очевидно, что графический метод пересчета позволяет расширить частотный, но не температурный диапазон изменения значений G', G'' и $\operatorname{tg}\delta$.

Другой способ (аналитический) расширения области изменения динамических механических характеристик полимеров предусматривает использование формулы Вильямса — Ландела — Ферри, дающей конкретное выражение функции a_T в формулах (1). При этом предполагается, что в интервале температур $T_c \leqslant T \leqslant T_c + 100°$:

$$\lg a_T = -\frac{C_1(T - T_c)}{C_2 + T - T_c}, \qquad (3)$$

где C_1 и C_2 — некоторые, не зависящие ни от типа полимера, ни от температуры постоянные, определяемые экспериментально. Следует иметь в виду, что измерения, позволяющие подсчитать величину $\lg a_T$, основаны на использовании эмпирического уравнения (2), а не на данных о значении молекулярного коэффициента трения, которые позволили бы определить эту величину однозначно. Под $\lg a_T$ в (2) можно понимать любую величину, отличающуюся от правой части (3) на произвольную аддитивную постоянную.

Можно показать, что равенства

$$\lg a_T = -\frac{C_1(T - T_1)}{C_2 + T - T_1}, \qquad \lg a_T = -\frac{C_1'(T - T_1')}{C_2' + T - T_1'} \qquad (4)$$

являются эквивалентными с точностью до некоторого постоянного слагаемого, если C_1 или C_2 связаны с C_1' и C_2' соотношениями

$$C_1 = \frac{C_1'C_2'}{C_2' - T_1' + T_1}, \qquad C_2 = C_2' - T_1' + T_1 \qquad (5)$$

Отсюда следует, что равенства (4) могут быть сделаны эквивалентными (3) при любом заданном значении T_1 с помощью надлежащего выбора постоянных C_1 и C_2. В частности, для определения значений этих коэффициентов обычно полагают в (4)

$$T_1 = T_s = T_c + 50°,$$

(где T_s — характеристическая температура для данного полимера), поскольку измерения в середине интервалов $f_1 \leqslant f \leqslant f_2$ и $T_c \leqslant T \leqslant T_c + 100°$ производить удобнее, чем на его краях. При этом определяются соответствующие коэффициенты C_1^s и C_2^s, экспериментальные значения которых для разных полимеров равны $C_1^s = 8{,}86$ и $C_2^s = 101{,}6°$.

Используя соотношения (2) и подставив в него (3) с соответствующими коэффициентами C_1^s и C_2^s, получим:

$$\lg f - \frac{8{,}86(T - T_s)}{101{,}6 + T - T_s} = \lg f_1 - \frac{8{,}86(T_1 - T_s)}{101{,}6 + T_1 - T_s}, \qquad (6)$$

где T и T_1, f и f_1 — соответственно, любые температуры и частоты из разных диапазонов, для которых производится пересчет. Рассмотренный аналитический метод пересчета дает возможность, зная динамические механические характеристики полимера в одной единственной точке на плоскости $f - T$ (например, в точке f_1 T_1), получить их значения на всей кривой, описываемой уравнением (6). Для получения значений этих характеристик в заданной области температур и частот, представляющей собой прямоугольник (1) в плоскости $f - T$ (рис. 2), достаточно измерить их значения в любом температурном диапазоне между aa' и bb' (например, в диапазоне $a'b'$).

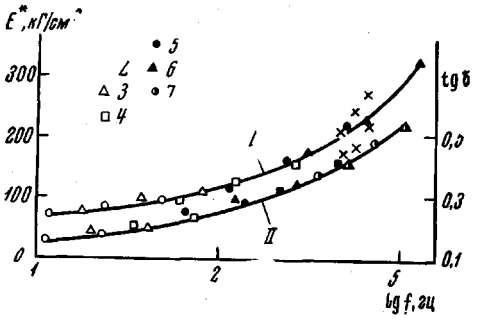

Рис. 3. Обобщенные кривые модуля $E^*(\lg f)$ (*I*) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta(\lg f)$ (*II*) при 10°:

1 — точки, полученные на установке «резонансные стержни» для резины Р-5 на основе каучука СКМС-30 при 10°; *2* — 10, *3* — 20, *4* — 30, *5* — 40, *6* — 50, *7* — 60°

Сравнительное рассмотрение графического и аналитического методов пересчета позволяет сделать вывод, что графический метод является более строгим, ибо он основывается лишь на предположении о наличии единого коэффициента трения для всех молекулярных процессов, протекающих в полимере при периодическом воздействии внешней силы.

Аналитический метод является менее трудоемким и более эффективным, но не имеет достаточного теоретического обоснования, так как в нем используется еще дополнительное предположение (3). Экспериментальная проверка этих методов пересчета является, по-существу, выяснением вопроса удовлетворяет ли рассматриваемый полимер лежащим в основе данного метода предположениям. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет считать, что рассмотренные методы вполне применимы к аморфным линейным [2, 3] и сеточным [4, 5] полимерам.

Нами были исследованы наполненные резины (о редуцировании и пересчете динамических характеристик которых сведения отсутствуют), аморфные твердые полимеры и полимерные композиции. Расширение частотного диапазона оказалось возможным осуществить для наполненных гомогенных систем на основе различных каучуков, а также для твердых аморфных полимерных систем (органического стекла на основе полиметилметакрилата и компаунда *).

Результаты графического редуцирования для одной из наполненных резин на основе каучука СКМС-10 и твердых аморфных полимерных систем приведены на рис. 3 и 4. Измерения проводили на частотном релаксометре в ограниченном диапазоне частот (от 0,17 до 17 *гц*), но в весьма широком температурном интервале (—70—100°). Графическое редуцирование позволило расширить частотный диапазон на четыре порядка в сторону высоких частот. На графики зависимостей динамических характеристик от частоты при температуре редукции были нанесены точки, соответствующие значениям этих величин, полученным экспериментально на более высоких частотах. Сравнение результатов графического редуцирования с данными непосредственных измерений на установке «Резонансные стержни» [6] при частотах 1, 10, 15 и 20 *кгц* дает удовлетворительное совпадение в пределах ошибки эксперимента (рис. 3). Для других наполненных резин также оказалось возможным применение

* Композиция, состоящая из полиэтиленполиамина, эпоксидной смолы ЭД-5 и тиокола 30.

Экспериментальная проверка и сравнение разных методов пересчета

Образец	Температура стеклования, T_c °С	Данные измерений на установке «Резонансные стержни»				Данные измерений на «Язычковом вибраторе» (НИИРП)								Расхождения при пересчетах			
						пересчет по формуле Лазуркина				пересчет по формуле Вильямса — Ландела — Ферри				по формуле Лазуркина		по формуле Вильямса — Ландела — Ферри	
		f, *Гц*	T, °С	$G' \cdot 10^{-8}$, *дин/см²*	tg δ	f_1, *гц*	T° С	$G' \cdot 10^{-8}$, *дин/см²*	tg δ	f_1, *гц*	T, °С	$G' \cdot 10^{-8}$, *дин/см²*	tg δ	$\frac{\Delta G'}{G'}$, %	$\frac{\Delta \text{tg}\,\delta}{\text{tg}\,\delta}$, %	$\frac{\Delta G'}{G'}$, %	$\frac{\Delta \text{tg}\,\delta}{\text{tg}\,\delta}$, %
Резина на основе СКБ	—48	10	20	0,97	0,58	76	3	0,63	0,36	95	6	1,00	0,66	43,0	46,9	3,0	12,8
		4	10	1,20	0,80	88	—3	0,86	0,57	100	8	1,19	0,73	134,0	34,0	1,0	7,0
Резина на основе СКМС-10	—68	15	10	0,74	0,48	68	—19	0,58	0,25	74	—26	0,72	0,38	24,0	62,5	2,7	23,3
		24	10	0,81	0,52	65	—10	0,54	0,16	72	—24	0,68	0,46	40,0	106,0	17,4	12,2
Резина на основе СКИ-3	—63,6	10	20	0,58	0,26	50	15	0,45	0,09	60	—16	0,64	0,20	25,0	100,0	10,0	26,0
Резина на основе СКИ-3	—60	10	20	0,30	0,17	25	3	0,34	0,09	28	16	0,47	0,23	44,0	61,0	12,5	30,0
Резина на основе СКМС-30 АРКМ-15	—51	10	18	1,03	0,50	65	2	0,52	0,37	71	9	0,72	0,60	65.0	30,0	35,6	18,0

метода редуцирования в высокоэластическом физическом состоянии. При этом общий ход зависимостей динамического модуля и тангенса угла механических потерь от частоты у наполненных резин остается неизменным, а лишь происходит увеличение динамического модуля [7]. Вполне удовлетворительными являются также результаты графического редуцирования для твердых аморфных полимерных систем (рис. 4).

Поскольку графическое редуцирование возможно лишь при наличии экспериментальных данных, полученных в довольно широком интервале температур, а также является трудоемким процессом, связанным с построением соответствующих зависимостей и сдвигом их для получения обобщенных кривых вдоль оси частот, очень важное значение для предсказания поведения полимерных материалов в других тем-

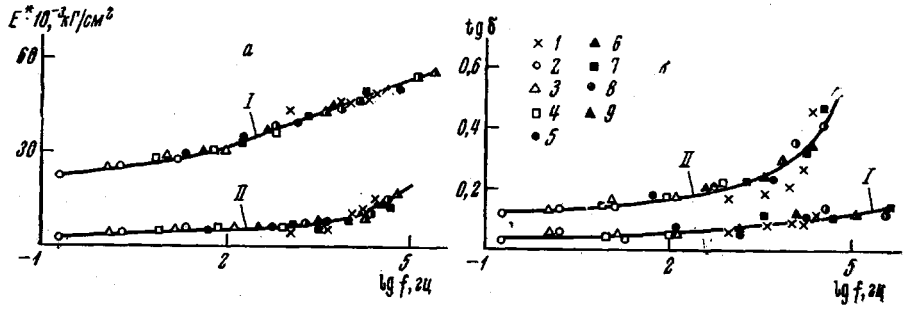

Рис. 4. Обобщенные кривые $E^*(\lg f)$ (*а*) и $\operatorname{tg}\delta(\lg f)$ (*б*):

I — ПММА; *II* — компаунд; *1* — значения, полученные на установке «резонансные стержни» при 21° для ПММА и 19° для компаунда; *2* — 20, *3* — 30, *4* — 40, *5* — 50, *6* — 60, *7* — 70, *8* — 80, *9* — 90°

пературно-частотных диапазонах приобретает пересчет динамических механических характеристик из одного диапазона в другой.

Такой пересчет, произведенный аналитическим методом, основанным на использовании эмпирической формулы (3), из экспериментальных данных НИИРПа (полученных на «Язычковом вибраторе») был выполнен для наполненных резин на основе каучуков СКБ, СКИ-3, СКМС-10 и СКМС-30. Сравнение результатов пересчета аналитическим методом, выполненного для различных наполненных резин, как видно из таблицы, в большинстве случаев дает вполне удовлетворительное согласие с экспериментом. Приведенные в таблице величины модуля сдвига G' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$, рассчитанные по формуле Лазуркина вида $T = T_1 + 8(\lg f - \lg f_1)$ (являющейся частным случаем соотношения (3) при $\lg a_T - \lg a_{T_1} = \frac{T - T_1}{8}$) дают существенно большее отклонение от значений этих величин, полученных экспериментально.

Авторы выражают признательность Г. М. Бартеневу за внимание к работе и плодотворное обсуждение ее результатов.

Выводы

1. Проведено сравнение графического метода редуцирования с аналитическим, основанным на использовании соотношения Вильямса — Ландела — Ферри.
2. Показано, что применение графического метода с целью предсказания характера изменения динамического модуля и фактора механических потерь при частотах, отличающихся на несколько порядков от рабочих, может производиться как для различных наполненных резин, так и для твердых аморфных полимерных систем.
3. Установлена возможность оценки аналитическим методом значений динамических механических характеристик наполненных резин в различных температурно-частотных диапазонах по данным измерений в каком-либо ограниченном диапазоне частот, но при разных температурах.
4. Сравнение результатов пересчета рассмотренным аналитическим методом показывает их лучшее согласие с экспериментом, чем дает пересчет, выполненный по эмпирической формуле Лазуркина.

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина
Центральный научно-исследовательский институт им. А. Н. Крылова

Поступила в редакцию
19 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1261, 1939.
3. H. Leaderman. Text. Res. J., 11, 171, 1941; Elastic and creep of Filamentous materials. The Text Foundation Washington, S.I.C. 1943, pp. 16, 30, 76, 100.
4. M. L. Williams, J. Phys. Chem., 59, 95, 1955.
5. Ю. В. Зеленев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., 5, 1717, 1963.
6. И. И. Клюкин, А. Е. Колесников, Акустические измерения в судостроении, изд-во «Судостроение», 1966.
7. A. R. Payne, Engeniering design with rubber, New York — London, 1966.

EVALUATION OF TEMPERATURE-FREQUENCY DEPENDENCES OF DYNAMIC-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYMER MATERIALS

Yu. V. Zelenev, V. I. Abramova, O. I. Grossman, L. M. Elektrova

Summary

Method of evaluation based on Ferri's method has been considered. The results are compared with empirical formula of Lazurkin. Comparison of graphical method of reproduction with experimental data for filled rubbers and solid amorphous polymers shows satisfactory agreement.