

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 4

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.01:53

О СРАВНЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПЕРЕСЧЕТА ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОДНОГО ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНОГО ДИАПАЗОНА В ДРУГОЙ

Ю. В. Зеленев, В. И. Абрамова

Так как ни один экспериментальный метод определения динамических механических характеристик полимеров не может обеспечить перекрытие достаточно широкого частотного диапазона, обычно проводят измерения в широком интервале температур. При этом для предсказания поведения полимерных материалов в областях частот, недоступных непосредственным измерениям, используется принцип температурно-временной суперпозиции, разработанный Ферри с сотр. [1]. Ввиду эквивалентности влияния на вязко-упругие характеристики полимеров температуры и частоты находят применение различные методы пересчета, позволяющие устанавливать соотношения между частотой f и температурой T для полимеров различных классов, отличающихся по своему строению и свойствам. Эти соотношения дают возможность оценить величины динамических механических характеристик полимеров в интересующих нас частотных диапазонах при заданных температурах.

Формула

$$\lg \frac{t_2}{t_1} = B \left(\frac{10^3}{T_2} - \frac{10^3}{T_1} \right), \quad (1)$$

предложенная Лазуркиным [2], справедлива в ограниченном диапазоне времен, а специфика разных полимеров учитывается значением константы. Здесь T_1 , T_2 и t_1 , t_2 — соответственно, температуры половинной деформации и времена из различных температурно-временных диапазонов, а B — константа, равная $8,2 \pm 0,3^\circ$ (для резин).

Для пересчетов может быть также использована формула:

$$T_2 = T_1 + \frac{T_1 T_2}{B \cdot 10^3} (\lg f_2 - \lg f_1) = T_1 + B' (\lg f_2 - \lg f_1), \quad (1a)$$

полученная из формулы (1) и представляющая собой уравнения линий равных значений динамических механических характеристик (E , G , $\tan \delta$, E_r) полимеров. В этой формуле значения коэффициента B' в зависимости от экспериментального температурного интервала можно принять равными $8-11^\circ$.

Существуют также эмпирические формулы, позволяющие оценивать сдвиг основного максимума тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ в координатах $T_m - \lg \omega$ [3]. Как показывает анализ различных экспериментальных данных, в зависимости от того, как изменяется величина температуры T_m максимума $\tan \delta$ с частотой (рис. 1, 2), большинство полимерных материалов может быть разбито на две группы. К первой группе относятся полимеры с сильным межмолекулярным взаимодействием, стericкими препятствиями и некоторые вулканизаты каучуков с густой пространственной сеткой (рис. 1, кривая 1).

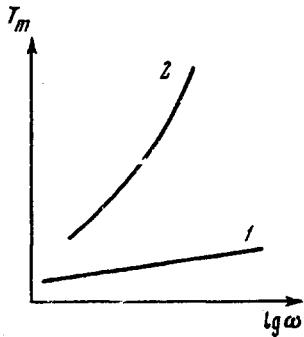


Рис. 1

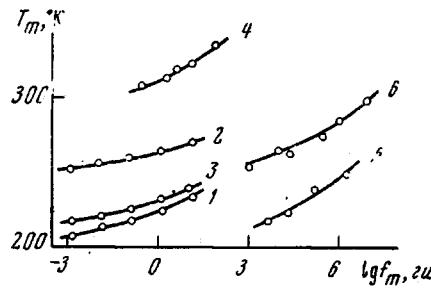


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение зависимости температуры главного максимума от логарифма круговой частоты для различных материалов с сильным (1) и со слабым (2) межмолекулярным взаимодействием

Рис. 2. Экспериментальные температурно-частотные зависимости, полученные для разных полимеров:

1 — НК; 2 — СКН-40; 3 — СКС-30 [10]; 4 — полибутилметакрилат (ПБМА);
5 — политетрафторэтилен (ПТФЭ); 6 — найрит [11]

Для них температура максимума механических потерь T_m мало изменяется с частотой. Сильная зависимость T_m от частоты (рис. 1, кривая 2) характерна для полимеров второй группы — пластифицированных высокомолекулярных веществ и полимеров со слабым межмолекулярным взаимодействием. Существуют также полимерные материалы, для которых сдвиг температуры T_m с частотой не подчиняется какому-либо определенному соотношению: в настоящей работе мы не останавливаемся на случаях, в которых требуется специальное объяснение природы аномального сдвига. Следует иметь в виду, что искривление указанных зависимостей в координатах $T_m - \lg \omega$ может быть связано с наличием температурной зависимости энергии активации данного релаксационного процесса.

Учитывая принадлежность данного полимера к той или иной из указанных выше групп, для пересчета его механических характеристик, по мнению авторов работы [3], могут быть использованы соответственно формулы, учитывающие различную кривизну зависимостей $T_m - \lg \omega$:

$$\Delta T = 0,85 \frac{1280 - 2T_m(\omega_0)}{T_m(\omega_0)} \cdot \frac{(\ln \omega_0)^{1/2}}{16,38} (\ln \omega_2 - \ln \omega_0)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\Delta T = 2,68 (\ln \omega_2 - \ln \omega_0)^{1/4} \quad (3)$$

Здесь T_m и ω_0 , T_2 и ω_2 — температуры и частоты максимумов механических потерь в разных температурно-частотных диапазонах, а $\Delta T = T_2 - T_1$ — сдвиг по шкале температур при изменении частоты. Зная величины ω_1 и ω_2 и обозначив $T_m = T_1$ и $\omega_0 = \omega_1$, можно определить сдвиг максимума механических потерь по температурной шкале. Таким образом, формулы (2) и (3) получены для определенной группы полимеров, для других полимеров изменяется и вид формул и значения констант.

Эмпирический характер указанных зависимостей для отдельных классов полимеров свидетельствует об известной ограниченности подобных подходов.

Для указанных соотношений характерен также недостаток, заключающийся в резком их отличии для полимеров, физические свойства которых отличаются не столь существенно. Учитывая это, представляет интерес подход, применяемый Вильямсом, Ланделем и Ферри [1], которые используют универсальную эмпирическую формулу:

$$\lg a_T = \lg \frac{(\tau)_T}{(\tau)_{T_0}} = - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}, \quad (4)$$

где $(\tau)_T$ и $(\tau)_{T_0}$ — соответственно, времена релаксации при температурах T и T_0 ; C_1 и C_2 — константы, зависящие от вида полимера. Для коэффициента редукции $a_T(\lambda, \gamma)$ может быть записано соотношением вида:

$$\lg a_T = - \frac{0,434\lambda}{R} \left(1 + \frac{1}{\gamma T} \right) \frac{T - T_c}{T - T_c + 1/\gamma}, \quad (4a)$$

где значения величин λ и γ введены в работе [9] (см. ниже), T_c — температура стеклования. При этом, используя формулу (4), можно записать следующее соотношение [4]:

$$\lg f_2 = \lg f_1 - \frac{C_1'(T_2 - T_s)}{C_2' + T_2 - T_s}, \quad (5)$$

где f_1 и f_2 — значения частот из разных диапазонов; T_s — характеристическая температура полимера.

В температурно-частотных диапазонах, где динамические механические характеристики претерпевают лишь небольшие изменения, при пересчетах успешно может применяться универсальная зависимость (5), в которой фигурирует температура T_s , равная $T_c + 50^\circ$. Поскольку наименее существенное изменение динамических механических характеристик полимеров с частотой наблюдается в высокоэластическом состоянии (в интервале ΔT от температуры стеклования T_c до температуры текучести T_t , т. е. примерно на 100° выше T_c), характеристическая температура T_s для данного полимера, как показал опыт, может быть взята из середины этого интервала: $T_s = T_c + 50^\circ$, в этом случае получается хорошее согласие с экспериментом. Константы C_1 и C_2 при таком выборе температуры отсчета принимают значения 8,86 и 101,6, соответственно. Если обозначить $T_s = T_1$, т. е. равной любой температуре из экспериментального интервала, тогда постоянные C_1 и C_2 изменяют свои значения согласно [1] и уравнение (5) записывается в виде:

$$\lg f_2 = \lg f_1 - \frac{C_1'(T_2 - T_1)}{C_2' + T_2 - T_1} \quad (5a)$$

Следует заметить, что ни универсальные соотношения вида (1) и (5a), справедливые для большинства полимеров, ни формулы, пригодные лишь для определенных видов полимеров (например, (2) и (3)), не учитывают активационного характера релаксационных процессов, происходящих в полимерах с изменением температуры.

Говоря о перспективности применения формулы (5) для расширения частотного диапазона изменения динамических механических характеристик полимеров разных классов, нужно иметь в виду, что это справедливо лишь при наличии линейности зависимости $\ln a_T$ от обратной температуры (при отсутствии зависимости энергии активации от температуры). На самом же деле при описании температурных зависимостей изменения механических величин полимеров необходимо учитывать изменение энергии активации с температурой. Для высокоэластического и вязко-текущего физических состояний полимеров характерна зависимость энергии активации

U от температуры (рис. 3, кривая 1), полученная Шишкиным [5]:

$$U = A \cdot T \exp \alpha / T \quad (6)$$

Для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, широко используется формула Бартенева — Лукьянова [6] (рис. 3, кривая 2):

$$U = U_0 - bT \quad (7)$$

В соотношениях (6) и (7) A , α , U_0 и b — константы, различные для каждого полимера [7, 8].

В работе [9] была предложена зависимость энергии активации от температуры, описывающая изменение U в широком интервале температур для полимеров, находящихся в различных физических состояниях (рис. 3, кривая 3):

$$U = \frac{2\lambda T_m}{1 + \exp 2\gamma(T - T_m)}, \quad (8)$$

где все величины имеют смысл, указанный выше.

В данной работе рассматривались полимеры различных классов (каучукоподобные, стеклообразные, кристаллические), характеризующиеся разным межмолекулярным взаимодействием (отличающиеся по полярности). На основе экспериментальных данных (рис. 4) были проведены пересчеты механических величин из одного температурно-частотного диапазона в другой. При подстановке в известное урав-

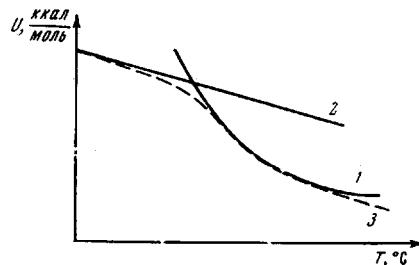


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости энергии активации от температуры, соответствующие формулам: 1 — (6); 2 — (7); 3 — (8)

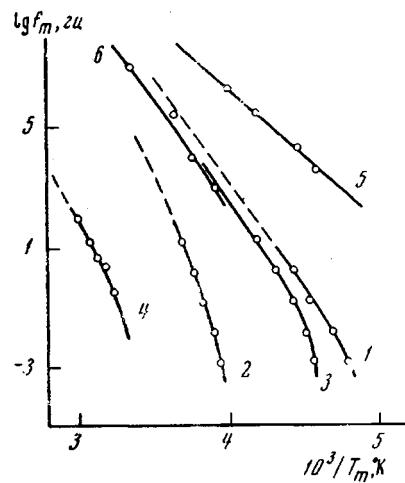


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость логарифма частоты максимумов механических потерь от обратной температуры для различных полимеров (обозначения те же, что на рис. 2)

нение $\tau = \tau_0 e^{U/RT}$ зависимости $U(T)$, выражающейся формулами (6) — (8), получаем соответственно выражения, связывающие частоты ω_1 , ω_2 и температуры T_1 и T_2 из различных диапазонов вида:

$$T_2 = \frac{0,434\alpha}{\lg \left(e^{\alpha/T_1} - 2,3R/A \lg \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)}, \quad (9)$$

$$T_2 = \frac{U_0}{\frac{U_0}{T_1} - 2,3R \lg \frac{\omega_2}{\omega_1}}, \quad (10)$$

$$\frac{\lg \omega_2 - \lg \omega_0}{\lg \omega_1 - \lg \omega_0} = \frac{T_1[1 + \exp 2\gamma(T_1 - T_m)]}{T_2[1 + \exp 2\gamma(T_2 - T_m)]}, \quad (11)$$

где α и A — константы для данного полимера, определяемые из экспериментальных данных [10, 11]; $U_0 = C_0 T_c^*$ ($C_0 = 153$ кал/моль·град [9]); $\gamma = 2,66 T_m$ и T_m — температура главного максимума механических потерь; $\omega_0 = 10^{12}$ сек⁻¹ [9]. Учет температурной зависимости энергии активации, а следовательно, использование для пересчетов формул (9)–(11) имеет смысл, если сравниваемые частотные диапазоны отличаются не менее, чем на 5–6 порядков. При небольшом отличии порядка частотных диапазонов (экспериментального и искомого), где изменением энергии активации от температуры можно пренебречь, для предсказания поведения динамических механических характеристик полимеров вполне удовлетворительно могут использоваться формулы (1а) и (5а).

Таблица 1
Значения коэффициентов в уравнениях (9) и (10),
расчитанные из экспериментальных данных

| Полимер | $\alpha \cdot 10^{-3}$, град | A , кал/моль·град | $T_{\text{с}}^{\text{мех}}$ при $n = 0,1$ об/мин | U_0 , кал/моль·град |
|---------|----------------------------------|------------------------|---|--------------------------|
| НК | 0,57 | 4,90 | 207 | 31,1 |
| СКН-40 | 1,17 | 0,70 | 251 | 38,3 |
| СКС-30 | 1,00 | 0,90 | 216 | 33,1 |
| ПВМА | 0,61 | 9,44 | 282 | 43,0 |
| ПТФЭ | 0,32 | 13,00 | 186 | 28,5 |
| Найрит | 0,48 | 9,08 | 208 | 31,4 |

В табл. 1 приведены значения указанных коэффициентов для полимеров различных классов. По формулам (1)–(3), (5а), (9), (10) и (11) выполнены расчеты значений температуры T_2 для различных полимеров и проведены сравнения с экспериментальными данными (табл. 2). Как и следовало ожидать, для исследуемых полимерных материалов использование для подобных пересчетов формулы (11), учитывающей изменение энергии активации в широком температурном интервале, и формулы (5а), включающей универсальную эмпирическую функцию $\lg a_T$, приводит к достаточно хорошему согласованию с результатами эксперимента.

Таблица 2

Сравнение значений температур T_2 главного максимума, рассчитанных по формулам (1а)–(3), (5а), (9), (10), (11), с экспериментальными данными для различных полимерных материалов

| Полимер | Формула (1а) | ϵ_T , % | Формула (2) | ϵ_T , % | Формула (3) | ϵ_T , % | Формула (5а) | ϵ_T , % | Формула (9) | ϵ_T , % | Формула (10) | ϵ_T , % | Формула (11) | ϵ_T , % | T_2 эксп |
|---------|--------------|------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|--------------|------------------|-------------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|------------|
| НК | 239 | 2,1 | — | — | 248 | 5,9 | 231 | 1,3 | 233 | 0,4 | 236 | 0,9 | 233 | 0,4 | 234 |
| СКН-40 | 283 | 5,0 | — | — | 292 | 8,1 | 268 | 0,7 | 267 | 1,1 | 264 | 2,2 | 270 | 0,0 | 270 |
| СКС-30 | 250 | 4,5 | — | — | 258 | 7,9 | 234 | 2,1 | 229 | 4,2 | 247 | 3,3 | 238 | 0,4 | 239 |
| ПВМА | 326 | 2,1 | — | — | 339 | 1,8 | 333 | 0,0 | 320 | 3,9 | 332 | 0,3 | 341 | 2,4 | 333 |
| ПТФЭ | 237 | 4,4 | 224 | 9,6 | 240 | 3,2 | 243 | 2,0 | 256 | 4,0 | 241 | 2,8 | 250 | 0,8 | 248 |
| Найрит | 277 | 2,1 | 317 | 12,0 | 283 | 0,0 | 276 | 2,4 | 287 | 1,4 | 284 | 0,4 | 284 | 0,4 | 283 |

Рассмотренные способы пересчета с помощью формул, учитывающих изменение энергии активации с температурой, могут быть использованы для предсказания изменяемости динамических механических характеристик полимеров в широких диапазонах частот. По-видимому, их можно применять для полимеров самых различных классов, если считать, что для них характерен единый мономерный коэффициент трения **, описываю-

* Здесь T_c — температура структурного стеклования, определяемая при стандартных условиях, т. е. при скорости охлаждения (нагревания) $W = 3^\circ/\text{мин}$.

** Согласно теории Рауса [12], молекула полимера состоит из N субмолекул, имеющих длину, равную q мономерных единиц. Под мономерной единицей понимается сегмент, сопротивление движению которого характеризуется средним мономерным коэффициентом, описывающим локальное трение.

щий все типы сегментальных движений, реализующихся в полимерах. Это подтверждено многочисленными экспериментами и расчетами, в достаточной степени отраженными в литературе. Изучение этого вопроса применительно к наполненным полимерным системам, в особенности к более сложным системам на основе двух и более полимеров, вероятно, будет также перспективным, если ввести в рассмотрение понятие об эффективных сегментах. Под эффективным сегментом сложной многокомпонентной полимерной системы (композиции) подразумевается равный по длине сегмент эквивалентного полимера, состоящего из однородных цепей и обладающего релаксационными свойствами, характерными для рассматриваемой сложной полимерной системы. Подвижность таких сегментов проявляется в температурно-частотном интервале, где динамические механические характеристики претерпевают сравнительно небольшие изменения. Понятие о таких эффективных сегментах может быть использовано применительно к совместимым многокомпонентным системам, а также к частично-совместимым микрогетерогенным смесям.

Развитие методов пересчета для указанных выше сложных полимерных систем является самостоятельной задачей, требующей дальнейшей разработки.

Выводы

1. Анализируются известные формулы, применяющиеся для пересчета динамических механических характеристик полимерных материалов из одного температурно-частотного диапазона в другой.

2. Предлагаются формулы пересчета, учитывающие изменения энергии активации основных релаксационных процессов в широких температурных интервалах.

3. На примере полимеров различных классов проведены пересчеты по формулам, введенным разными авторами, и сопоставлены экспериментальные и расчетные данные.

4. Высказывается соображение о возможности применения предложенных формул для пересчета динамических механических характеристик полимерных систем на основе нескольких компонентов.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ферри, Вязко-упругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Ю. С. Лазуркин, Каучук и резина, 1939, № 8, 48.
3. Н. Thügel, F. Würstlin, Kolloid-Z., 145, 127, 1956.
4. Ю. В. Зеленев, В. И. Абрамова, О. И. Гроссман, Л. М. Электрова, Высокомолек. соед., A10, 1585, 1968.
5. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.
6. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.
7. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомолек. соед., 1, 1309, 1959.
8. Ю. А. Горбаткина, Уч. зап. МГПИ им. В. П. Потемкина, 84, 205, 1960.
9. А. П. Молотков, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A10, 1046, 1968.
10. В. Д. Зайцева, Диссертация, 1961.
11. С. П. Кабин, Диссертация, 1962.
12. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.

ABOUT COMPARISON OF DIFFERENT METHODS OF TRANSFER OF DYNAMO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYMERS FROM ONE TEMPERATURE-FREQUENCY INTERNAL INTO ANOTHER

Yu. V. Zelenev, V. I. Abramova

Summary

Formulae used for recalculation of dynamo-mechanical characteristics of different polymers from one temperature-frequency internal into another have been considered. Formulae accounting for change of relation activation energies with temperatures have been proposed. It has been demonstrated that recalculations performed on proposed formulae are in good agreement with experiment.