

УДК 541.64 : 539

**К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ СУПЕРПОЗИЦИИ
«ЧАСТОТА — КОНЦЕНТРАЦИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ»
В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Н. И. Коржук

Экспериментально изучены температурные и частотные зависимости комплексного модуля упругости E и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ наполненного кварцевым порошком полиуретанакрилата. Выявилась концентрация и размер частиц наполнителя. Результаты проанализированы методом Вильямса — Ланделла — Ферри с применением концепции свободного объема. Показано, что введение наполнителя приводит к появлению в механическом поведении новой закономерности. В частности, при повышении концентрации наполнителя действительная компонента податливости уменьшается так же как при увеличении частоты деформирования.

Имеется ряд работ [1—3], данные которых свидетельствуют о том, что наполнитель в наполненных полимерах оказывает влияние на сегментальную подвижность и структуру полимера в граничном слое вблизи наполнителя. В частном случае влияние поверхности наполнителя на релаксационные свойства можно описать с точки зрения изменения числа попечерных физических связей в структурной сетке полимера [4]. В более общем случае для описания релаксационных свойств наполненных полимеров применяют метод приведенных переменных на основе уравнения Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) [5, 6]. Используя этот метод и концепцию свободного объема [7], представляется возможным получить информацию о свойствах граничных слоев полимера.

В настоящей работе для описания вязкоупругих свойств наполненного полимера с различной концентрацией наполнителя нами предпринята попытка приведения экспериментальных кривых частотной зависимости комплексного модуля упругости E по концентрации наполнителя ϕ , с помощью фактора сдвига a_ϕ , учитывающего изменения механических свойств полимера с изменением концентрации наполнителя. При этом мы исходим из того, что увеличение содержания наполнителя сопровождается возрастанием доли граничных слоев полимера, в которых сегментальная подвижность понижена. Переход в граничные слои все большего объема полимера эквивалентен повышению частоты деформирования, либо понижению температуры. Таким образом, в наполненном полимере, кроме температурно-временной суперпозиции, может реализоваться также концентрационно-частотная и температурно-концентрационная или же, в общем случае, суперпозиция температура — частота — концентрация наполнителя.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на полиуретанакрилате (ПУА), наполненном кварцевым порошком. Наполнитель вводили в реакционную смесь, состоящую из поликсигликолида с $M=1000$, толуилендиизоцианата (изомера 2,4) и монометакрилового эфира этиленгликоля. Стехиометрическое соотношение исходных компонентов составляло 1:2:2. Методика и механизм реакции спшивания описаны в

работе [8]. Методика определения E и $\operatorname{tg} \delta$, а также аппаратура эксперимента описаны ранее [9].

Эксперименты проводили на образцах, отличающихся концентрацией наполнителя, а также на образцах с постоянной концентрацией наполнителя, но отличающихся размером частиц наполнителя (удельной поверхностью). Параллельное исследование влияния концентрации наполнителя на динамические механические свойства полимера и вариации размеров частиц наполнителя при его неизменной концентрации предприняты с тем, чтобы легче было отделить эффекты, связанные с количеством наполнителя, от эффектов, связанных с увеличением доли полимера в граничных слоях.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе нами была экспериментально изучена зависимость E и $\operatorname{tg} \delta$ наполненного ПУА от ϕ . Размер частиц и концентрация их в полимере подобраны так, что толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя много больше предполагаемой толщины граничных слоев [10], с тем, чтобы влиянием вклада граничных слоев в общие свойства системы

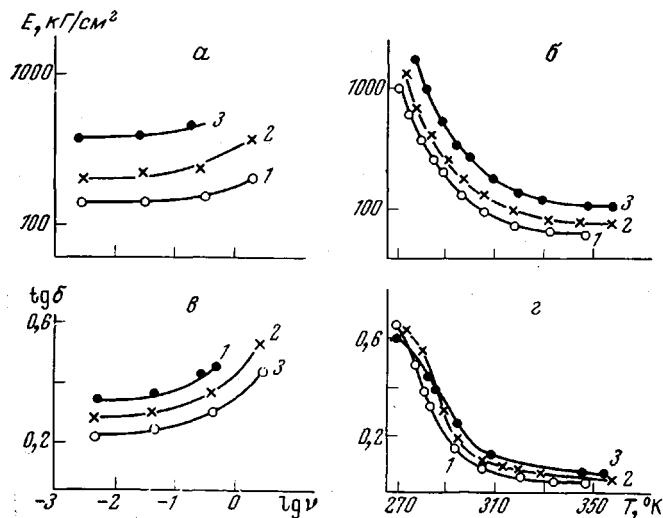


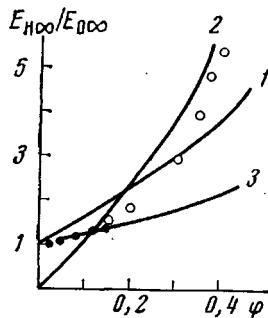
Рис. 1. Частотная (при 293°K) (a, c) и температурная (при частоте $v=0,004 \text{ c}^{-1}$) (b, d) зависимость комплексного модуля упругости E и $\operatorname{tg} \delta$ наполненного ПУА; $\phi=2$ (1), 8 (2), 15% (3). Средний диаметр частиц наполнителя 45 μm

можно было пренебречь. Это позволило экспериментально установить зависимость E наполненного ПУА от ϕ . Затем, изучая свойства наполненного ПУА при вариации размера частиц наполнителя и постоянной его концентрации и используя найденную выше зависимость, удается исключить влияние наполнителя, связанное с его объемом, а затем выделить эффекты, связанные с величиной его поверхности и, следовательно, с долей полимера в граничных слоях.

Из рис. 1 видно, что повышение концентрации наполнителя заметно повышает E и $\operatorname{tg} \delta$, а температурное положение максимума потерь практически не изменяется. Учитывая сравнительно большую среднюю толщину полимерных прослоек, равную приблизительно 30 μm даже при максимальной концентрации наполнителя, из числа возможных причин повышения модуля упругости можно, по-видимому, исключить фактор влияния граничных слоев полимера вследствие их малого вклада в общие свойства [10]. При анализе результатов исследований на этом этапе можно ограничиться лишь учетом объема наполнителя, приводящего к увеличению деформации полимерной прослойки, происходящей вследствие наличия не-деформируемого наполнителя.

Предложено несколько уравнений, в которых предприняты попытки найти зависимости механических характеристик наполненного полимера, исходя из механических свойств связующего и концентрации несжимаемого наполнителя [11, 12]. Некоторые из них были использованы нами для анализа экспериментальных результатов.

Рис. 2. Отношение комплексного модуля упругости E_n наполненного полимера к комплексному модулю упругости E_0 ненаполненного полимера (293° К $v=0,004 \text{ г/}c$) в зависимости от концентрации наполнителя по уравнениям (1) – (3) – 1–3 соответственно; темные точки – экспериментальные, светлые – по данным [13]



На рис. 2 кривая 1 соответствует отношению равновесных модулей упругости наполненного образца $E_{n\infty}$ к модулю упругости полимерного связующего $E_{0\infty}$ в зависимости от концентрации наполнителя по формуле (1) из работы [11]

$$\frac{E_{n\infty}}{E_{0\infty}} = \frac{1}{1 - \varphi^{1/3}} \quad (1)$$

Кривая 2 построена по формуле (2) из работы [12]

$$\frac{E_{n\infty}}{E_{0\infty}} \approx \frac{4}{3} \frac{\varphi^{2/3}}{1 - \varphi^{1/3}} \quad (2)$$

Экспериментальные значения $E_{n\infty}/E_{0\infty}$ для ПУА нанесены темными кружками. В качестве $E_{0\infty}$ взяты значения E_∞ при $\varphi = 0,01$. Использование значений E_∞ слабонаполненного полимера вместо $E_{0\infty}$ в данном случае предпочтительно, поскольку позволяет получить функциональную зависимость $E_{n\infty}/E_{0\infty} = f(\varphi)$, абстрагируясь от нетождественности условий изготовления наполненных и ненаполненных образцов. Светлыми кружками обозначены экспериментальные данные из работы [13].

Как видно из сравнения теоретических кривых с экспериментальными точками, формулы (1) и (2) не дают удовлетворительного согласия с экспериментом в достаточно широком диапазоне концентраций наполнителя, поэтому эффективное применение их для вычисления модуля упругости полимерных прослоек не представляется возможным. Однако, в области малых концентраций применима следующая эмпирическая формула [14]:

$$\frac{E_{n\infty}}{E_{0\infty}} = 1 + 1,75\varphi + (1,75\varphi)^2 + \dots \quad (3)$$

которая в исследуемом диапазоне концентраций удовлетворительно согла-суется с экспериментальными данными. Поэтому в дальнейшем это уравнение было использовано нами для анализа результатов исследования влияния размеров частиц наполнителя на механические свойства ПУА.

Очевидно, уменьшение размеров частиц приводит к уменьшению толщины полимерных прослоек и тем самым приводит к увеличению доли полимера в граничных слоях. Ориентировочная толщина прослоек, рассчитанная в предположении, что частицы наполнителя имеют кубическую форму и образуют правильную объемно-центрированную решетку в полимерной матрице, при объемной концентрации наполнителя 0,11 в исследованных фракциях составляла 3, 5, 7, 40 и 50 мкм. Размер частиц во фракциях наполнителя равнялся 3, 5, 7, 30 и 45 мкм соответственно.

Как видно из рис. 3, для образцов с более тонкими полимерными прослойками кривые располагаются выше и правее, чем для образцов со сравнительно толстыми прослойками. Учитывая постоянство концентрации наполнителя, такое расположение кривых может быть объяснено зависимостью механических свойств полимерных прослоек от их толщины [10]. В этом случае, очевидно, под $E_{0\infty}$ следует уже понимать модуль упругости связующего, свойства которого изменены под влиянием поверхности наполнителя. Используя формулу (3), по экспериментальным равновесным значениям модуля высокомодульности наполненных образцов можно вычислить равновесный модуль $E_{0\infty}$ полимерных прослоек.

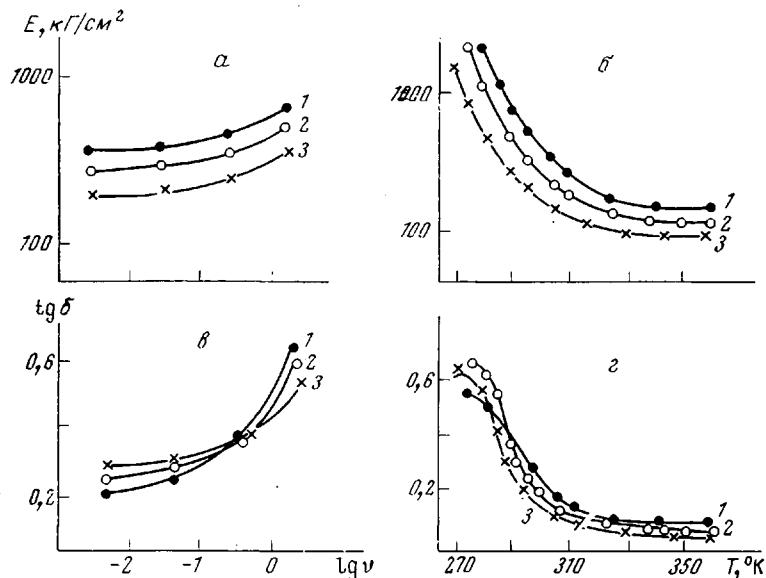


Рис. 3. Частотная (при 2930 К) (а, в) и температурная (при $\nu=0,004$ г/г) зависимости (б, г) E_0 (а, б) и $\operatorname{tg} \delta$ (в, г) наполненного ПУА при $\phi=0,11$ и вариации размеров частиц наполнителя: 1 – 3, 2 – 7 и 3 – 45 мкм

Из рис. 4, где приведена зависимость $E_{0\infty}$ полимерных прослоек от величины удельной поверхности наполнителя, вычисленная по формуле (3), видно, что увеличение удельной поверхности наполнителя приводит к увеличению $E_{0\infty}$. Поскольку этот эффект сильнее выражен в образцах, где применен наполнитель с большей удельной поверхностью, логично предположить, что он связан с наличием граничного слоя полимера на поверхности наполнителя, который либо не принимает участия в деформации, либо обладает свойствами, отличающимися от свойств полимера, удаленного от наполнителя.

Учитывая, что толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя намного превышает длину макромолекулы и среднеквадратичное расстояние между ее концами, для наполненного полимера должно сохраняться гауссово распределение расстояний между концами макромолекул. Температурная зависимость времен релаксаций в таких системах может быть описана с помощью уравнения ВЛФ, применимость которого к наполненным системам проверялась различными авторами [1, 15, 16]. Поэтому для дальнейшего анализа результатов эксперимента нами были применены уравнения ВЛФ и концепция свободного объема [17].

Фактор сдвига определяли из температурных зависимостей E и $\operatorname{tg} \delta$ с использованием формулы, предложенной Ферри [5]

$$a_T = \frac{\eta T_s \rho_s}{\eta_s T \rho}, \quad (4)$$

где η — коэффициент внутреннего трения, T — температура, $^{\circ}\text{К}$, ρ — плотность образца, с индексом « s » даны характеристики образца при температуре приведения T_s , на 50° выше температуры положения максимума потерь $\text{tg } \delta$.

Коэффициент внутреннего трения при малой частоте деформации близок по величине к действительной части комплексной вязкости [5]

$$\eta = \frac{E \sin \delta}{\omega}, \quad (5)$$

которая легко определяется из кривых рис. 1 и 3. Плотность с достаточной для данного случая степенью приближения можно считать постоянной, т. е. $\rho_s/\rho \approx 1$.

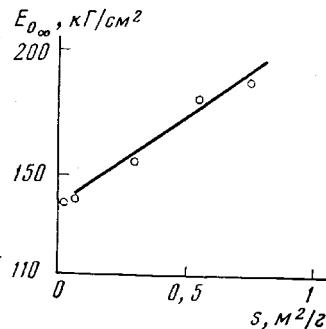


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $E_{0\infty}$ наполненного полимера ПУА от удельной поверхности наполнителя при $\phi=0,11$

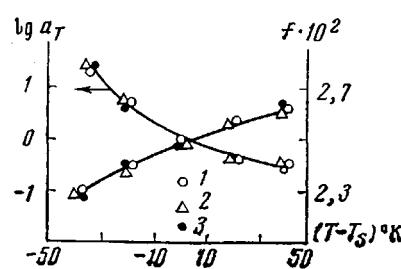


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость фактора сдвига и доли свободного объема от температуры приведения; средний размер частиц наполнителя 45 мкм , $\phi=2$ (1), 8 (2) и 15% (3)

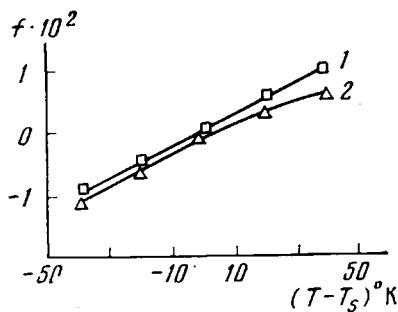


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость свободного объема от температуры для полимера с наполнителем с размером частиц 3 (1) и 45 мкм (2) при $\phi=0,11$

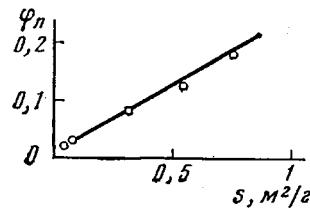


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость доли граничных слоев в полимере от удельной поверхности наполнителя при $\phi=0,11$

Из рис. 5 видно, что фактор сдвига a_T в полимере с крупным наполнителем практически одинаков для большой и малой концентрации наполнителя, в то время как для мелкозернистого наполнителя кривая зависимости $\lg a_T=f(T-T_s)$ круче и лежит ниже (рис. 6). Это свидетельствует о том, что граничные слои принимают участие в деформационном процессе и их свойства отличаются от свойств более удаленных слоев.

Используя значения a_T и формулу из работы [17]

$$\lg a_T = B \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_c} \right), \quad (6)$$

были вычислены доли свободного объема в наполненных образцах при различных температурах. Для расчетов было использовано универсальное значение свободного объема полимера при температуре стеклования $f_c=0,025$. Из рис. 6 видно, что кривая температурной зависимости доли свободного объема для образцов с более развитой поверхностью наполнителя лежит выше, чем для образцов с крупнозернистым наполнителем. Это указывает

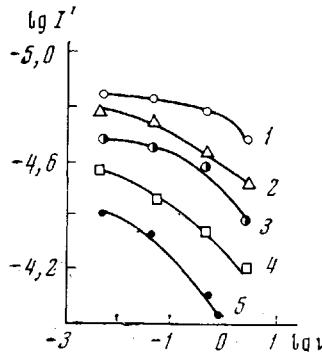


Рис. 8

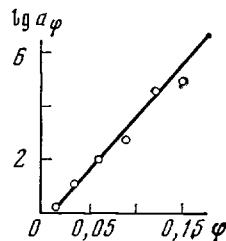


Рис. 9

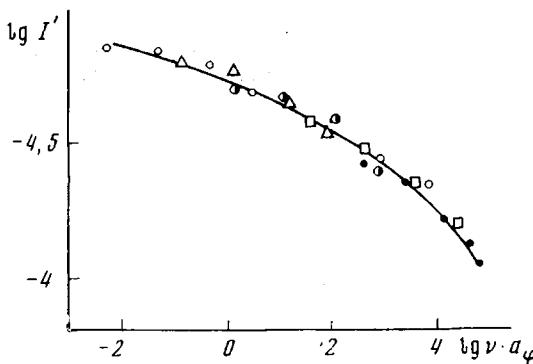


Рис. 10

Рис. 8. Зависимость действительной компоненты податливости от частоты при $\varphi=2$ (1), 5 (2), 8 (3), 11 (4) и 15% (5)

Рис. 9. Зависимость фактора сдвига от концентрации наполнителя

Рис. 10. Обобщенная кривая действительной компоненты податливости для образцов с 3% наполнителем.
Обозначения точек такие же, как на рис. 8

на увеличение доли свободного объема в граничных слоях, что хорошо соответствует установленному ранее снижению плотности упаковки в граничных слоях [6].

С целью более однозначной интерпретации результатов механических исследований нами было проведено калориметрическое изучение этих же объектов. Были получены температурные зависимости удельной теплоемкости C_p в переходной области с тем, чтобы определить на основе их анализа долю φ_n полимера, находящегося в граничном слое [18].

Как видно из рис. 7, φ_n полимера возрастает по мере увеличения удельной поверхности наполнителя. Сопоставление этого факта с возрастанием модуля упругости при увеличении удельной поверхности наполнителя дает основание считать, что изменение свойств наполненного полимера обусловлено переходом части полимера в граничные слои с измененными свойствами.

Как было отмечено, из экспериментальных кривых $E=f(T)$ и $E=f(\omega)$ видно, что повышение концентрации наполнителя, так же как и увеличение его поверхности в случае постоянной концентрации, приводит к сдвигу кривых в сторону высоких температур или низких частот. Это дает основание предполагать, что повышение концентрации наполнителя в определенных пределах эквивалентно повышению частоты $\omega=2\pi\nu$ деформирования. Для проверки этого предположения был определен фактор сдвига a_ϕ (ϕ — концентрация) методом, аналогичным тому, который применяют для нахождения a_T : по данным рис. 1 были вычислены частотные зависимости действительной I' податливости при различных концентрациях наполнителя. Результаты приведены на рис. 8, из которого графико-аналитическим методом определены $\lg a_\phi$, т. е. величины смещений кривых $\lg I' - \lg \omega$ при различной концентрации относительно кривой податливости для образца с 3% наполнителя. За основу приведения можно взять любую другую концентрацию наполнителя, не равную нулю, ибо суперпозицию следует относить к состоянию, характеризующемуся конечной концентрацией граничных слоев. На рис. 9 приведена определенная из рис. 8 зависимость $\lg a_\phi = f(\phi)$. В исследованном интервале частот и концентраций она имеет линейный характер, что свидетельствует о применимости суперпозиции «частота — концентрация наполнителя» к исследуемой системе.

На рис. 10 изображена обобщенная кривая действительной компоненты податливости для полимера с 3% наполнителя, полученная на основе анализа кривых рис. 8. Как видно из рис. 10, экспериментальные точки кривых действительной податливости хорошо ложатся на одну линию, что является еще одним аргументом в пользу применимости такого подхода к описанию механического поведения наполненного полимера. Непосредственно из данных рис. 9 следует, что при линейном повышении концентрации наполнителя действительная компонента податливости уменьшается, так же как и при линейном увеличении логарифма частоты деформирования.

Таким образом, увеличение концентрации кварцевого наполнителя в ПУА формально эквивалентно повышению частоты деформирования, и величина фактора сдвига может быть характеристикой этого эквивалента, т. е. ее можно использовать в качестве характеристики влияния наполнителя на свойства полимера.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
14 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Сб. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1970.
3. А. Н. Куксин, Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Высокомолек. соед., A12, 2332, 1970.
4. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Н. И. Бинькевич, С. И. Омельченко, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., B10, 816, 1968.
5. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., A9, 222, 1967.
7. М. Вильямс, Р. Ландел, Дж. Ферри, Проблемы современной физики, 1966, № 12, 20.
8. В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, А. Р. Рудько, Ю. Л. Спирин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971.
9. Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, Высокомолек. соед., A13, 2070, 1971.
10. Ю. С. Липатов, В. Ф. Бабич, Высокомолек. соед., B10, 848, 1968.
11. А. Виесче, J. Polymer Sci., 25, 139, 1957.
12. В. Э. Згаевский, В. В. Савин, Механика полимеров, 1969, 956.
13. В. Э. Згаевский, Теоретическое описание вязкоупругих свойств наполненных полимерных систем, ВИНТИ, Деп. № 1691—70, 1970.
14. K. D. Ziegel, H. K. Frensdorff, A. W. Fogiel, J. Appl. Polymer Sci., 13, 867, 1969.
15. R. F. Landel, Trans. Soc. Rheology, 2, 53, 1958.
16. P. J. Blatz, Industr. and Engng Chem., 48, 727, 1956.
17. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951.
18. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A14, 1643, 1972.