

УДК 541.64:539.2

**ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТАНГЕНСА УГЛА МЕХАНИЧЕСКИХ
ПОТЕРЬ ДЛЯ СИСТЕМЫ ИЗ ДВУБЛОЧНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ**

Гандельман М. И., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А.

Исследуются системы, состоящие из совместимых или частично совместимых взаимопроникающих полимеров, у которых участки цепей различных компонентов могут входить в общую сетку зацеплений. На основе модели, имитирующей динамические вязкоупругие свойства таких систем, изучена форма и характерная ширина частотной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$. Из проведенного анализа следует, что для уширения частотного диапазона потерь, по сравнению с отдельными компонентами, система должна иметь гетерогенные области с масштабом, существенно превышающим расстояния между узлами сетки.

В ряде практических применений необходимы полимерные материалы с демпфирующими свойствами, обладающие значительными потерями в широком диапазоне частот и температур [1]. В качестве таких материалов можно использовать различные гетерогенные системы [2]. Естественно, что наряду с экспериментальными исследованиями представляет интерес анализ теоретических моделей гетерогенных систем, позволяющий оценить возможности той или иной системы. В том случае, когда гетерогенная система представляет собой механическую смесь несовместимых полимеров, диссипативные процессы локализованы в областях, занимаемых отдельными компонентами. Взаимное влияние компонентов сводится к механическому взаимодействию на границах этих областей. Деформация таких систем описывается методами механики сплошной среды [3–5]. Если же система состоит из совместимых или частично совместимых взаимопроникающих полимеров и участки цепей различных компонентов могут входить в общую сетку зацеплений, то необходимо учитывать наличие взаимосвязи в их перемещениях. К таким системам относятся, в частности, совместимые блочные сополимеры.

В настоящей работе рассматриваются вязкоупругие свойства фрагмента полимерной сетки, составленной из молекул совместимых блочных сополимеров АВ, в которых гетерогенность сохраняется лишь на уровне отдельных макромолекул. Изучается влияние состава фрагмента АВ между узлами сетки и свойств отдельных блоков на форму и характерную ширину частотной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$. По этим характеристикам проводится сопоставление рассматриваемой модели сетки из двублочных фрагментов, обладающих гетерогенностью на уровне отдельных фрагментов, и моделей, учитывающих неоднородности других масштабов: от гомогенной полимерной сетки до механических смесей.

Факторы, определяющие ширину максимума частотной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для сетки из однородных фрагментов. Рассмотрим предварительно гомогенную полимерную сетку, составленную из одинаковых однородных фрагментов полимерных цепей. Выясним,

какие факторы в этом более простом случае определяют форму и характерную ширину частотной зависимости тангенса угла механических потерь. Каждый фрагмент описывается моделью Каргина – Слонимского [6] и содержит n субцепей. Предполагается, что внешняя среда по отношению к выделенному отрезку сетки проявляет себя как вязкая матрица. Коэффициент трения субцепи равен μ , а коэффициент энтропийной упругости β . В настоящем рассмотрении мы пренебрегаем градиентом скорости среды на протяжении фрагмента. Предполагается также, что внешняя переменная нагрузка передается на каждый фрагмент сетки только через узлы, так что к концам фрагмента приложены равные и противоположно направленные силы $\pm f e^{iat}$. Применимость модели субцепей для анализа вязкоупругих свойств полимеров в блоке при температурах, превышающих T_c , подробно рассмотрена в работе [7]. В работе [8], посвященной изучению молекулярной динамики полимерной цепи, было показано методом машинного эксперимента, что взаимодействие сегментов даже при их высокой концентрации может быть описано эффективным коэффициентом трения μ_0 .

В области главного максимума потерь основной вклад в величину динамических вязкоупругих функций сетки (динамического модуля и динамической податливости) вносят движения фрагментов цепей между узлами, т. е. «внутриячеечные» движения [7, 9], поэтому, пренебрегая вкладом межячеечных времен релаксации в релаксационный спектр, мы в дальнейшем ограничимся рассмотрением отдельного фрагмента цепи между узлами, растягиваемого за концы периодическими силами. Тангенс угла механических потерь можно тогда определить следующим соотношением

$$\operatorname{tg} \delta = I''/I', \quad (1)$$

где I' и I'' – действительная и минимая составляющие динамической податливости фрагмента. Податливость фрагмента складывается из энтропийной составляющей динамической податливости $I_e(\omega)$ и предельной высокочастотной составляющей податливости I_g , имеющей неэнтропийное происхождение.

$$I(\omega) = I_e(\omega) + I_g \quad (2)$$

В статическом случае $\omega=0$

$$I_e(0) = n/\beta$$

В работе [7] рассчитан спектр времен релаксации, а также энтропийная составляющая податливости фрагмента для рассматриваемого способа «растяжения за концы». Рассмотрен предельный переход $n \rightarrow \infty$, выполненный таким образом, что максимальное время в спектре $\tau_{\max} = \tau_1 = n^2 \mu / \pi^2 \beta$ остается конечным, а минимальное время $\tau_{\min} = \tau_n = \mu / 4\beta$. В этом приближении форма и характерная ширина максимума потерь определяются только одним параметром: отношением энтропийной составляющей статической податливости к предельной высокочастотной податливости $I_e(0)/I_g$. На рис. 1 приведены рассчитанные на основании результатов работы [10] и соотношений (1), (2) зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(\lg \omega \tau_1)$ при различных отношениях $I_e(0)/I_g$.

В общем случае вторым параметром, определяющим форму и характерную ширину максимума потерь, является число субцепей

$$n = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}}}$$

Другими словами, в общем случае необходимо учитывать ограниченность спектра времени релаксации со стороны малых времен [11]. Увеличение ширины спектра, т. е. отношения τ_{\max}/τ_{\min} , так же как и увеличение параметра $I_e(0)/I_g$ приводит к уширению максимума потерь. В зависимости от соотношения параметров τ_{\max}/τ_{\min} и $I_e(0)/I_g$ ширина максимума $\text{tg } \delta$ определяется в основном либо одним, либо другим из них.

Влияние неоднородности цепи на форму и ширину максимума частотной зависимости тангенса угла механических потерь. Рассмотрим теперь

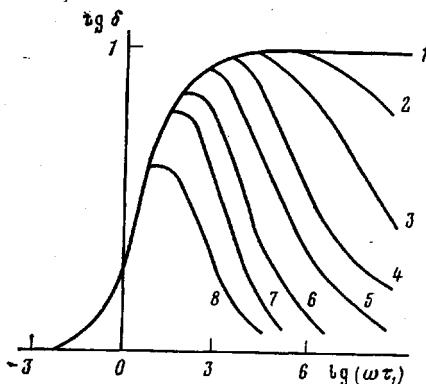


Рис. 1. Частотные зависимости тангенса угла механических потерь для моделей субцепей при $I_e(0)/I_g = \infty$ (1), 10^4 (2), $10^{3.5}$ (3), 10^3 (4), $10^{2.5}$ (5), 10^2 (6), $10^{1.5}$ (7) и 10 (8)

сетки из однородных фрагментов. В частности, рассмотрение процесса деформации всей сетки заменено рассмотрением деформации отдельного двублочного фрагмента, к концам которого приложены равные и противоположно направленные силы $\pm fe^{iw}$. Рассчитана частотная зависимость тангенса угла механических потерь при вариации параметра n_A/n_B . Рассмотрен случай $n_A \rightarrow \infty$ и $n_B \rightarrow \infty$. Это упрощение не влияет на выводы работы, но уменьшает число варьируемых одновременно параметров.

Пусть x_j и y_k — смещения j -ой субцепи блока А ($1 \leq j < n_A$) и k -ой субцепи блока В ($1 \leq k \leq n_B$), связанные с энтропийной составляющей деформации. Тогда энтропийная составляющая динамической податливости фрагмента

$$I_e(\omega) = \frac{y_{n_B} - x_1}{f e^{i\omega t}} \quad (3)$$

Система динамических уравнений имеет следующий вид [13–17]:

$$\mu_B \frac{dy_k}{dt} + \beta(2y_k - y_{k+1} - y_{k-1}) = 0$$

$$\dots$$

$$\mu_B \frac{dy_{n_B}}{dt} + \beta(y_{n_B} - y_{n_B-1}) = fe^{i\omega t}$$

Метод решения системы уравнений (4) аналогичен методу, применяемому при изучении динамических свойств кристаллов с дефектами [18]. Первый элемент второго блока является концевым «дефектным» участком по отношению к концевой группе первого блока, и соответственно последний элемент первого блока является краевым дефектом по отношению ко второму блоку. Метод заключается в решении уравнений движения для каждого блока отдельно при учете силы со стороны другого блока. Сила, действующая между блоками

$$pe^{i\omega t} = \beta(y_1 - x_{n_A}) \quad (5)$$

Смещения x_1 и x_{n_A} для блока А под действием сил $-fe^{i\omega t}$ и $pe^{i\omega t}$, приложенных к его концам

$$x_1 = \left(\frac{p-f}{i\omega n_A \mu_A} - \frac{S_A}{2} f - \frac{R_A}{2} p \right) e^{i\omega t} \quad (6)$$

$$x_{n_A} = \left(\frac{p-f}{i\omega n_A \mu_A} + \frac{S_A}{2} p + \frac{R_A}{2} f \right) e^{i\omega t} \quad (7)$$

Аналогично для смещений y_1 , y_{n_B} блока В получим

$$y_1 = \left(\frac{f-p}{i\omega n_B \mu_B} - \frac{S_B}{2} p - \frac{R_B}{2} f \right) e^{i\omega t} \quad (8)$$

$$y_{n_B} = \left(\frac{f-p}{i\omega n_B \mu_B} + \frac{S_B}{2} f + \frac{R_B}{2} p \right) e^{i\omega t} \quad (9)$$

Здесь

$$S_A = \frac{1}{n_A \beta} \sum_{k=1}^{n_A-1} \frac{\operatorname{ctg}^2 \left(\frac{\pi k}{2n_A} \right)}{1+i\omega \tau_{Ak}}; \quad S_B = \frac{1}{n_B \beta} \sum_{k=1}^{n_B-1} \frac{\operatorname{ctg}^2 \left(\frac{\pi k}{2n_B} \right)}{1+i\omega \tau_{Bk}}$$

$$R_A = \frac{1}{n_A \beta} \sum_{k=1}^{n_A-1} \frac{(-1)^k \operatorname{ctg}^2 \left(\frac{\pi k}{2n_A} \right)}{1+i\omega \tau_{Ak}};$$

$$R_B = \frac{1}{n_B \beta} \sum_{k=1}^{n_B-1} \frac{(-1)^k \operatorname{ctg}^2 \left(\frac{\pi k}{2n_B} \right)}{1+i\omega \tau_{Bk}} \quad (11)$$

τ_{Ak} и τ_{Bk} — k -ые собственные времена релаксации блоков А и В.

$$\tau_{Ak} = \frac{\mu_A}{4\beta \sin^2 \left(\frac{\pi k}{2n_A} \right)}, \quad k=1, 2, \dots, n_A-1$$

$$\tau_{Bk} = \frac{\mu_B}{4\beta \sin^2 \left(\frac{\pi k}{2n_B} \right)}, \quad k=1, 2, \dots, n_B-1$$

Исключая из системы уравнений (5)–(9) неизвестную силу $re^{i\omega t}$, найдем, согласно уравнению (3), податливость цепи. В результате получим

$$I_e(\omega) = \frac{S_A + S_B + R_A + R_B}{4} + \left(\frac{1}{i\omega n_A \mu_A} + \frac{1}{i\omega n_B \mu_B} - \frac{R_A + R_B}{4} \right) \times \\ \times \frac{S_A + S_B + R_A + R_B}{S_A + S_B + 4 \left(\frac{1}{i\omega n_A \mu_A} + \frac{1}{i\omega n_B \mu_B} \right)} \quad (12)$$

Для больших блоков ($n_A \gg 1$, $n_B \gg 1$) суммирование в формулах (10), (11) можно заменить интегрированием

$$S_A \approx 2R_A \approx \frac{2n_A}{3\beta} [\varphi(\omega \tau_{A1}) - i\psi(\omega \tau_{A1})]$$

$$S_B \approx 2R_B \approx \frac{2n_B}{3\beta} [\varphi(\omega \tau_{B1}) - i\psi(\omega \tau_{B1})],$$

где $\varphi(x)$ и $\psi(x)$ – функции, приведенные в работе [8].

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\sqrt{2}x} \left[\ln \left(\frac{x + \sqrt{2}x + 1}{\sqrt{1+x^2}} \right) + \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{2}x}{1-x} \right) \right]$$

$$\psi(x) = \frac{1}{2\sqrt{2}x} \left[-\ln \left(\frac{x + \sqrt{2}x + 1}{\sqrt{1+x^2}} \right) + \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{2}x}{1-x} \right) \right],$$

где

$$\operatorname{arctg} x = \begin{cases} \operatorname{arctg} x, & x \leq 1 \\ \pi + \operatorname{arctg} x, & x > 1 \end{cases}$$

Рассчитанные по соотношениям (1), (2), (12) частотные зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ при различных соотношениях n_A/n_B и $\mu_A/\mu_B = 100$ представлены на рис. 2. Для сравнения пунктиром показаны зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(\lg \omega \tau_{A1})$ для однородных цепей типа А и В с полным числом субцепей, равным n . Видно, что в широком диапазоне параметров рассматриваемая модель имеет единственный и нерасширенный, по сравнению с моделью однородной цепи, максимум потерь. Таким образом, двублочная модель с точки зрения формы и характерной ширины частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ оказывается подобной модели с однородными цепями. Гетерогенность цепи приводит лишь к тому, что величина максимума потерь может быть несколько больше, чем у однородной системы.

При расчете предполагалось, что величина I_g остается неизменной при вариации параметра n_A/n_B . Энтропийная составляющая статической податливости

$$I_e = \frac{n_A + n_B}{\beta} = \frac{n}{\beta}$$

в рассматриваемой модели также не зависит от структуры фрагмента, определяемой отношением n_A/n_B . Приведенные на рис. 2 зависимости рассчитаны при $I_e(0)/I_g = 100$.

Вариация параметра $I_e(0)/I_g$ не оказывается на изложенных выводах. Однако выбранное значение $I_e(0)/I_g = 100$ является заниженным. У реальных полимеров в вязкоупругой области $I_e(0)/I_g \approx 10^3 - 10^4$ [7]. Снижение отношения $I_e(0)/I_g$ при модельном расчете качественно эквивалентно учету дополнительного влияния ограниченности спектра времен релаксации со стороны малых времен. Вместо детального учета этой ограниченности можно упрощенно рассматривать модельные фрагменты с малой величиной

отношения $I_e(0)/I_g$. Для выявления эффектов, связанных с неоднородностью цепи, такое упрощение не играет роли, ибо, как показывает проверка, оно практически одинаковым образом оказывается как на однородных, так и на неоднородных цепях.

Сопоставление гетерогенных систем с различными масштабами неоднородностей. Наряду с рассмотренным выше типом неоднородности, связанным с отдельными двублочными фрагментами сетки, в совместном блочном сополимере необходимо учитывать существование и других типов

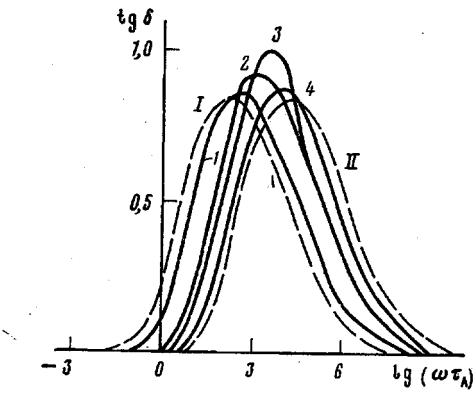


Рис. 2

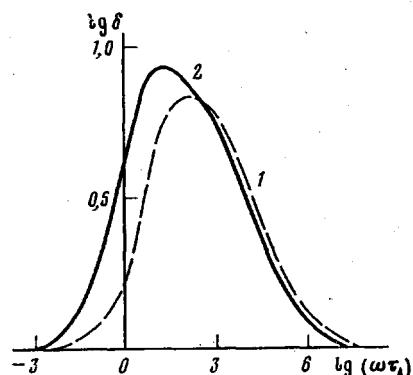


Рис. 3

Рис. 2. Частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для однородных и двублочных фрагментов цепи ($\mu_A/\mu_B=100$, $\beta_A/\beta_B=1$, $I_e(0)/I_g=100$); I, II – однородные фрагменты типа А и В; 1–4 – двублочные фрагменты при соотношениях $n_A/n_B=10:1$ (1), $1:10$ (2), $1:100$ (3) и $1:1000$ (4)

Рис. 3. Частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для однородной цепи (1) и для системы двублочных цепей с определенными неоднородностями по составу (2); $\mu_A/\mu_B=100$; $\beta_A/\beta_B=1$

неоднородностей большего масштаба. Так, различные фрагменты могут иметь различную структуру, т. е. следует учитывать распределение фрагментов по параметру n_A/n_B .

В качестве примера рассмотрим распределение, при котором существуетование фрагментов с любым отношением $n_A/(n_A+n_B)$ от 0 до 1 равновероятно. Примем для определенности $\mu_A/\mu_B=100$. Примем также, что фрагменты различной структуры включены в сетку «параллельно», т. е. общая податливость I складывается из податливостей отдельных фрагментов I_j , следующим способом

$$I^{-1} = \sum_j I_j^{-1}$$

Проводя усреднение по описанному выше распределению, можно рассчитать зависимость $\operatorname{tg} \delta=f(\lg \omega > \tau_{A1})$ для такой системы в тех же приближениях, что и для отдельного фрагмента (рис. 3). Для сравнения пунктиром показана зависимость $\operatorname{tg} \delta=f(\lg \omega > \tau_{A1})$ для однородной цепи типа А. Видно, что неоднородность структуры по различным фрагментам может приводить к уширению максимума потерь. К подобному же эффекту уширения приводит также распределение фрагментов по общему числу субцепей $n=n_A+n_B$, которое может в принципе меняться при переходе от фрагмента к фрагменту. Другими словами, сетка со значительной полидисперсностью по длинам цепей между узлами будет обладать достаточно широкой областью потерь.

Рассмотрим, наконец, случай, когда масштаб неоднородностей столь велик, что гетерогенная система должна рассматриваться как совокупность областей, занятых фазой А или В. Простейшее приближенное соотношение, используемое для определения динамической податливости подобной смеси, имеет следующий вид [3–5]:

$$I(\omega) = v I_A(\omega) + (1-v) I_B(\omega)$$

Здесь $I_A(\omega)$ и $I_B(\omega)$ – податливости материала фазы А и фазы В, v – объемная доля фазы А. В другом простейшем приближении соотношение такого типа используется для динамических модулей. Использование подобных или более сложных соотношений позволяет рассчитывать частотные зависимости вязкоупругих функций и тангенса угла механических потерь для смеси [5]. В общем случае частотная зависимость тангенса угла механических потерь смеси обладает двумя максимумами, соответствующими фазам А и В. Как правило, эти максимумы несколько ниже, чем максимумы чистых компонентов, однако уровень потерь в промежуточной между ними области на шкале частот оказывается выше, чем у каждого из компонентов в отдельности.

Изложенные результаты соответствуют выводам работы [19], в которой в результате анализа ряда экспериментальных частотных зависимостей тангенса угла механических потерь для различных гетерогенных систем был сделан вывод, что при очень малом масштабе неоднородностей гетерогенные системы обладают единственным и неуширенным максимумом потерь, расположенным между максимумами потерь чистых компонентов. По мере роста масштаба неоднородности происходит уширение максимума потерь, и, наконец, возникают два максимума, соответствующие двум сегрегированным фазам гетерогенной системы. Этот вывод применительно к системам, поведение которых может быть имитировано сеточными моделями, как в данной работе, означает, что масштаб гетерогенных областей должен быть много больше, чем расстояния между узлами сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В. Вибропоглощающие свойства конструкционных материалов. Киев: Наукова думка, 1971, 375 с.
2. Sperling H., Tai-Woo Thin, Thomas D. Glass transition behavior of latex interpenetrating polymer networks based on methacrylic / acrilic pairs.—J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, p. 2443.
3. Шермергор Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977, 399 с.
4. Vemura S., Takayanagi M. Application of the theory of elasticity and viscosity of two-phase systems to polymer blends.—J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, p. 113.
5. Зеленев Ю. В., Айвазов А. Б. Моделирование механических свойств двухкомпонентных полимерных композиций.—В кн.: Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бартенева Г. М., Зеленева Ю. В. Л.: Химия, 1972, с. 182.
6. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров.—Докл. АН СССР, 1948, т. 62, № 2, с. 239.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 187.
8. Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Неелов И. М. Молекулярная динамика полимерной цепи из взаимодействующих звеньев. Времена релаксации.—Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2194.
9. Салихов К. М. Некоторые вопросы молекулярной теории диэлектрических и механических релаксационных свойств полимеров: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1963, 14 с.
10. Готлиб Ю. Я., Волькенштейн В. М. Теория релаксационного спектра полимерной цепочки.—Ж. теорет. физики, 1953, т. 23, № 11, с. 1936.
11. Готлиб Ю. Я. Физическая кинетика макромолекул: Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970, 32 с.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, 720 с.
13. Hansen D., Shen M. Viscoelastic retardation time computations for homogeneous block copolymers.—Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 343.

14. Hall W. H., De Wames R. E. Analytic relations for block copolymer relaxation times in the Rouse model.— Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 349.
15. Stockmayer W. H., Kennedy J. W. Viscoelastic spectrum of free-draining block copolymers.— Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 351.
16. Wong E. W., Di Marzio E. L. The dynamics of block-copolymer molecules in solution. The free-draining limit.— Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 356.
17. Wong E. W. Dynamic of block copolymer molecules in dilute solution.— Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 364.
18. Мараудуин А. А., Монголл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965, 383 с.
19. Kaplan D. S. Structure-property relationships in copolymers to composites: molecular interpretation of the glass transition phenomenon.— J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, p. 2615.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9.IV.1980

THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE MECHANICAL LOSS TANGENT
FOR THE SYSTEM FROM TWO-BLOCK POLYMER CHAINS

Gandel'sman M. I., Gotlib Yu. Ya., Darinskii A. A.

S u m m a r y

The systems consisting of compatible or partially compatible interpenetrating polymers with parts of chains of different components incorporated into entire entanglements network have been studied. The shape and characteristic width of the frequency dependence of the mechanical loss tangent $\text{tg } \delta$ was studied basing on the model simulating the dynamical viscoelastic properties of these systems. It follows from the analysis performed that the widening of the loss range comparing with particular components requires an existence of heterogeneous regions in the system of the size essentially exceeding the distances between nodal points of the network.
