

УДК 541.64:539.374

**О СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ВЯЗКОУПРУГИХ
ХАРАКТЕРИСТИКАХ ПОЛИМЕРОВ**

Бабич В.Ф., Коржук Н.И., Липатов Ю.С.

Предпринята попытка расчетно-теоретическим путем выявить структурно-чувствительные вязкоупругие характеристики полимера зернистой структуры на примере простейшей модели двухкомпонентной системы в пределах линейной вязкоупругости с применением модели Такаянаги для полимерных смесей. Показано, что не все механические характеристики однозначно коррелируют с параметрами структуры, поскольку зависят также и от свойств фаз, поэтому структурная обусловленность изученных вязкоупругих характеристик является относительной, т. е. проявляется в определенных границах свойств элементов структуры и может изменяться в зависимости от соотношения этих свойств.

Как отмечалось Г. Л. Слонимским [1], установление взаимосвязи между характеристиками надмолекулярных структурных элементов и механическими свойствами является важнейшей проблемой надмолекулярной физики полимеров. Кроме того, вопрос о корреляции между структурой и механическими характеристиками актуален с точки зрения проблемы регулирования свойств полимеров и композиционных материалов на их основе. В специальной литературе имеются экспериментальные данные о влиянии надмолекулярной структуры на механические свойства [2–4]. Однако экспериментальные исследования в этом направлении предпочтительно проводить, располагая сведениями о том, какие механические характеристики и в какой степени чувствительны к изменению различных структурных параметров.

Поэтому в настоящем сообщении предпринята попытка расчетно-теоретическим путем выявить структурно-чувствительные вязкоупругие характеристики полимера на примере простых моделей в пределах линейной вязкоупругости. Такие исследования, возможно, недостаточно совершенны для выводов количественного характера, однако в качественном отношении они достаточно наглядно дают представление о характере влияния структуры на физико-механические свойства полимера и позволяют оценить перспективность исследований в этом направлении.

В основу метода положены следующие модельные представления: полимер представляется гетерогенным материалом, состоящим из зерен (это могут быть глобулы, кристаллиты, домены и другие подобные образования, а также частицы другого полимера в случае композиционного полимерного материала); между зернами находится межзерновая прослойка, выполняющая роль связующего. Вязкоупругие характеристики материала зерен и прослоек, их размеры, форму, способ упаковки можно варьировать и таким образом задавать параметры структуры модели.

Ниже будет рассмотрен простейший случай для модели, в которой с целью упрощения расчетов принята кубическая форма зерна с длиной ребра a . Зерна расположены правильным образом, образуя в пространстве простую кубическую решетку; постоянная решетки b . Материал зерен

обладает комплексным модулем упругости $E_a^*=f(T)$ и $\operatorname{tg} \delta_a=f(T)$, являющимися функциями температуры. Пространство между зернами заполнено материалом с комплексным модулем $E_{\text{мп}}^*=f(T \pm \Delta T)$ и $\operatorname{tg} \delta_{\text{мп}}=f(T \pm \Delta T)$, т. е. кривые температурных зависимостей $E_{\text{мп}}^*$ и $\operatorname{tg} \delta_{\text{мп}}$ аналогичны кривым E_a^* и $\operatorname{tg} \delta_a$, но сдвинуты по оси температур в сторону низких или высоких температур.

Вязкоупругое поведение такой двухкомпонентной системы можно описать с помощью модели Такаянаги, применяемой для описания вязкоупругих свойств полимерных смесей [5]. Из чисто геометрических соображений следует, что между параметрами структуры ячейки и параметрами модели Такаянаги существуют следующие соотношения:

$$\lambda=a/b \quad \Phi=a^2/b^2 \quad (1)$$

Далее было принято, что концентрация межзерновой фазы в полимере пропорциональна величине удельной поверхности зерен, что эквивалентно постоянству толщины межзерновых прослоек при изменении размера зерен, т. е. $b-a=\text{const}=c$. При таком допущении изменение размера a зерна должно приводить к изменению концентрации межзерновой фазы и изменению параметров модели Такаянаги по следующему закону:

$$\lambda=a/b=a/(a+c) \quad \Phi=a^2/b^2=\lambda^2 \quad (2)$$

Таким образом, задаваясь параметрами структуры a и c , можно варьировать параметры модели Такаянаги и вычислять вязкоупругие функции, соответствующие заданным параметрам структуры, по формулам работы [6]

$$E'=(1-\lambda)E_a' + \frac{\lambda x}{x^2+y^2} \quad (3)$$

$$E''=(1-\lambda)E_a'' + \frac{\lambda y}{x^2+y^2} \quad (4)$$

$$x=\frac{(1-\Phi)E_a'}{(E_a')^2+(E_a'')^2} + \frac{\Phi E_{\text{мп}}'}{(E_{\text{мп}}')^2+(E_{\text{мп}}'')^2} \quad (5)$$

$$y=\frac{(1-\Phi)E_a''}{(E_a')^2+(E_a'')^2} + \frac{\Phi E_{\text{мп}}''}{(E_{\text{мп}}')^2+(E_{\text{мп}}'')^2} \quad (6)$$

$$\operatorname{tg} \delta=E''/E' \quad (7)$$

где E_a', E_a'' – вязкоупругие характеристики зерновой фазы; $E_{\text{мп}}', E_{\text{мп}}''$ – то же для межзерновой фазы; $E', E'', \operatorname{tg} \delta$ – характеристики модели в целом.

В принципе в формулы (3)–(7) можно было бы подставить функциональные выражения температурных зависимостей E_a' , E_a'' , $E_{\text{мп}}'$ и $E_{\text{мп}}''$ и затем исследовать весьма громоздкие функциональные зависимости E' и E'' от температуры. Однако практически проще вычислить E' и E'' двухкомпонентной модели для ряда температур, подставляя в формулы (3)–(7) числовые значения $E_a', E_a'', E_{\text{мп}}'$ и $E_{\text{мп}}''$ при этих температурах. В качестве исходных данных значений E_a', E_a'' взяты результаты исследования температурных зависимостей вязкоупругих свойств эпоксидного полимера на основе эпоксидианового олигомера ЭД-5, отверженного полиэтиленполиамином [7]. Значения $E_{\text{мп}}'$ и $E_{\text{мп}}''$ получены из исходных смещением кривых вдоль оси температур на заданную величину.

В результате таких вычислений были получены температурные зависимости G' , G'' и $\operatorname{tg} \delta$ двухкомпонентной модели в области температур переходного состояния полимера при различных значениях параметров a и c , а также при вариации свойств межзерновой прослойки. Типичные расчетные температурные зависимости E' , E'' , $\operatorname{tg} \delta$ приведены на рис. 1. В качестве вязкоупругих характеристик, проверяемых на структурную

чувствительность, были испытаны экстремальные значения $\operatorname{tg} \delta_m$, G_m'' , температуры, при которых наблюдаются эти максимумы $T_m(\operatorname{tg} \delta)$ и $T_m(G'')$, а также значения G' при $T_m(\operatorname{tg} \delta) - G'(\operatorname{tg} \delta_m)$ и значения G' при $T_m(G_m'') - G'(G_m'')$. Таким образом, сопоставление вязкоупругих характеристик моделей разной структуры осуществлялось при соответственных состояниях. В качестве параметра структуры использовали относительные значения размера a (относительно некоторой исходной структуры, характеризуемой размером ребра куба $a=1$) и $c_0=c/a$ (относительная толщина прослойки относительно длины ребра зерна).

На рис. 2 приведены в графическом виде зависимости λ от a/a_0 при разных c_0 . Из этих зависимостей, в частности, видно, что изменение отно-

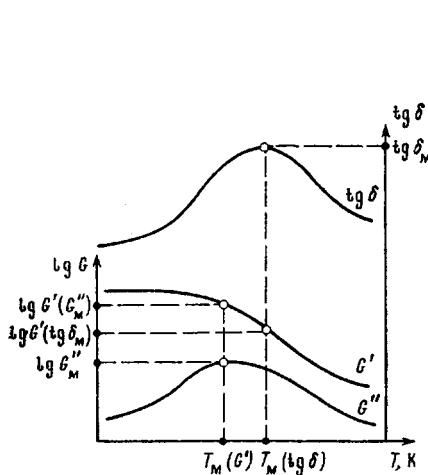


Рис. 1

Рис. 1. Типичные расчетные зависимости вязкоупругих функций от температуры и характерные точки на них, проверяемые на чувствительность к изменению структуры

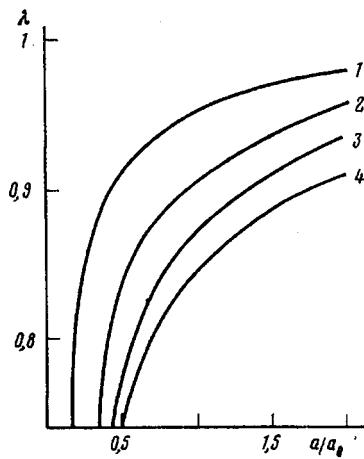


Рис. 2

Рис. 2. Графическая зависимость между параметром модели c и относительной длиной ребра зерновой фазы при относительных значениях толщины межзерновой прослойки: $c=0,05$ (1); $0,1$ (2); $0,15$ (3) и $0,2$ (4)

сительной величины зерен приводит к существенному изменению параметра λ модели. Такая же и характер этого изменения зависит от величины c_0 . При вычислении температурных зависимостей E' , E'' , $\operatorname{tg} \delta$ корректировали не только относительные изменения ребра куба, но и свойства фаз, чтобы выяснить, при каких различиях в свойствах фаз наблюдается структурная чувствительность механических характеристик. Свойства фаз задавались величиной температур $T_m(\operatorname{tg} \delta)$, при которых наблюдался максимум на кривых $\operatorname{tg} \delta=f(T)$.

На рис. 3, а, б показано, как изменяется температура максимального значения модуля потерь G_m'' модели при вариации размера зерен. Из рис. 3, а видно, что в том случае, когда температура максимальных потерь $T_{m\max}$ межзерновой фазы выше, чем T_m зерновой фазы, увеличение размера зерен приводит к небольшому снижению T_m модели и величина этого уменьшения практически не зависит от величины T_m прослойки (кривые 7–10), всецело определяясь размером зерен. В том же случае, когда T_m межзерновой прослойки ниже, чем T_m зерен, увеличение размера зерен повышает $T_m(G'')$ модели и скорость роста зависит от T_m межзерновой среды. Характерно, что величина максимума G_m'' при этом является только функцией размера зерен, если T_m межзерновой среды меньше T_m зерен, и повышается с увеличением размера зерен (рис. 3, б, кривые 1–6). Если же T_m межзерновой фазы больше T_m зерен, максимальные значения G_m''

уменьшаются с ростом отношения a/a_0 и зависят также и от T_m межзерновой фазы (кривые 7–10).

Таким образом, из этой части исследования видно, что в рамках выбранной модели существует удовлетворительная корреляция между G_m'' и размером зерен, если T_m зерен больше, чем T_m прослоек. Если же T_m зерен меньше, чем T_m прослоек, то уменьшение G_m'' может происходить не только с увеличением размеров зерен, но и вследствие изменения свойств межзерновой среды. Значение же $T_m(G'')$ слабо коррелирует с размером зерен при условии, что T_m зерен меньше T_m прослоек. В противном случае

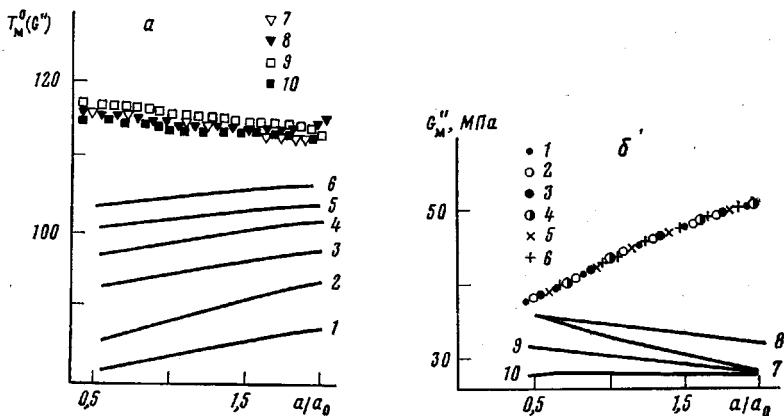


Рис. 3. Влияние размера зерна на температуру максимального значения модуля потерь (а) и на величину значения G_m'' (б) при $c=0.1$ и следующих значениях $T_m(tg \delta)$ межзерновой прослойки: 363 (1), 368 (2), 373 (3), 378 (4), 383 (5), 388 (6), 408 (7), 413 (8), 418 (9) и 423 (10)

изменение T_m модели происходит не только за счет изменения размеров зерен, но и за счет изменения T_m межзерновой среды.

Аналогичный анализ проведен для температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$. Из рис. 4 видно, что величина $\operatorname{tg} \delta_m$ возрастает при увеличении размера зерен для всяких значений T_m межзерновой среды, но не зависит от T_m среды лишь при достаточно большой разности $\Delta T_m = T_{mz} - T_{mm} > 0$ (кривые 2, 3, 7). В других случаях на величину $\operatorname{tg} \delta_m$ модели влияют также и свойства межзерновой прослойки.

Характеристика $T_m(\operatorname{tg} \delta)$ оказалась весьма чувствительной как к изменению структуры, так и к изменению свойств межзерновой прослойки (рис. 5). При T_{mm} межзерновой прослойки больше, чем T_{mz} зерен, увеличение размера зерен приводит к уменьшению T_m модели, в обратном случае — к повышению.

Остановимся далее на упругих характеристиках. Сопоставим значения G' моделей, различающихся структурными параметрами, при температурах максимальных значений $\operatorname{tg} \delta_m$ и G_m'' .

На рис. 6 видно, что увеличение размера зерен существенно повышает действительную часть комплексного модуля в тех случаях, когда T_{mm} прослойки существенно ниже T_{mz} зерен. Если же разность ΔT_m не превышает 15°, то увеличение размера зерен приводит к уменьшению G' . Характерно, что уменьшение G' наблюдается как при положительных, так и при отрицательных небольших значениях ΔT . Таким образом, величина G' при $T_m(\operatorname{tg} \delta)$ структурно чувствительна в сравнительно узких пределах изменения размеров зерен при условии больших различий в свойствах зерновой фазы и прослойки. При малых различиях ΔT структурная чувствительность этой характеристики в несколько раз меньше и имеет противоположный знак. Анализ структурной зависимости G' при $T_m(G'')$ показал (рис. 7), что эта величина также существенно изменяется с из-

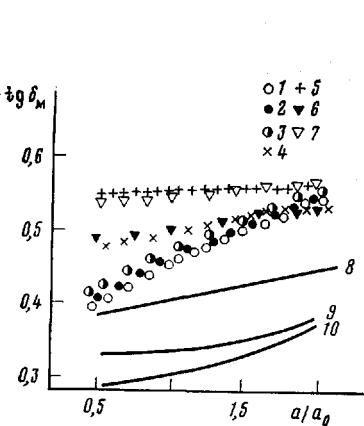


Рис. 4

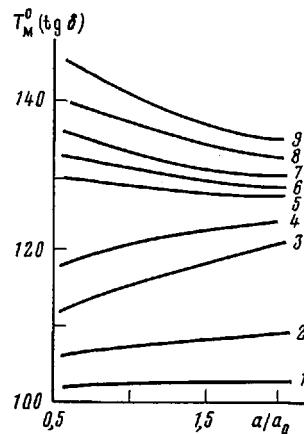


Рис. 5

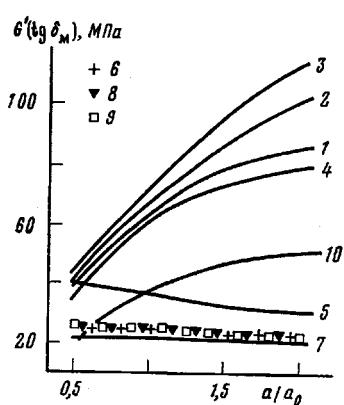


Рис. 6

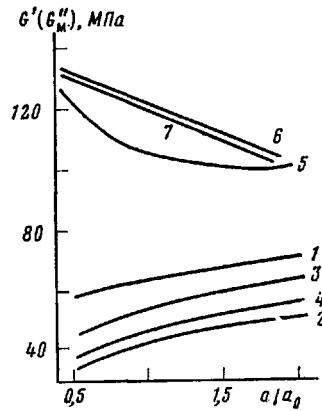


Рис. 7

Рис. 4. Влияние размера зерен на максимальные значения $\text{tg } \delta_M$ при следующих значениях $T_m(\text{tg } \delta)$ межзерновых прослойки ($c=0,1$): 368 (1), 373 (2), 378 (3), 383 (4), 388 (5), 408 (6), 413 (7), 418 (8), 423 (9) и 428 (10)

Рис. 5. Влияние размера зерен на температуру положения максимума $\text{tg } \delta$ при разных значениях $T_m(\text{tg } \delta)$ межглобуллярной фазы: 373 (1), 378 (2), 383 (3), 388 (4), 408 (5), 413 (6), 418 (7), 423 (8) и 428 (9)

Рис. 6. Влияние размера зерен на величину G' при $T_m(\text{tg } \delta_M)$ для разных значений $T_m(\text{tg } \delta)$ межзерновой прослойки: 363 (1), 368 (2), 373 (3), 378 (4), 383 (5), 388 (6), 408 (7), 413 (8), 418 (9) и 428 (10) (кривые 6, 8 и 9 налагаются друг на друга и поэтому представлены точками разной формы)

Рис. 7. Влияние размера зерен на величину G' при $T_m(G_m'')$ для разных значений $T_m(\text{tg } \delta)$ межзерновой прослойки: 373 (1), 378 (2), 383 (3), 388 (4), 408 (5), 413 (6) и 418 (7)

менением параметра структуры a/a_0 и существенно зависит от свойств межзерновой прослойки. При «мягкой» прослойке увеличение размера зерен повышает $G'(G'')$, при «жесткой» уменьшает.

Проведенный анализ расчетно-теоретических кривых при вариации размеров структурных элементов и их свойств открывает одну из причин трудностей экспериментального изучения влияния надмолекулярной структуры на механические свойства. Суть ее в том, что не все механические характеристики однозначно коррелируют с параметрами структуры. Если же помимо структуры в полимере происходит еще и изменение

свойств элементов структуры, установить корреляцию между свойствами и изменением структуры еще труднее.

Проведенный анализ в какой-то степени открывает возможность регулирования вязкоупругих характеристик композиционных материалов и связующих, чувствительных к размерам зерен. Так, например, из рис. 4 следует, что уменьшение размера глобул, кристаллитов или размера частиц полимерного наполнителя должно приводить к уменьшению $\tan \delta_m$ в случае как положительного, так и отрицательного значения ΔT_m фаз. Температура же $T_m(\tan \delta)$ материала может быть повышена этим путем лишь в случае, если T_m межзерновой фазы больше, чем T_m зерен. В случае «мягкой» прослойки уменьшение размера зерен может существенно снизить величину модуля потерь (рис. 3, б, кривые 1-6).

Из приведенных данных видно, что структурная обусловленность изученных вязкоупругих характеристик является относительной, т. е. проявляется в определенных границах свойств элемента структуры и может изменяться в зависимости от изменения соотношения этих свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Slonimsky G. L.* Super molecular physics of Polymers.— *J. Polymer Sci. C*, 1970, № 30, p. 283.
2. *Слонимский Г. Л., Павлов В. И.* К вопросу о влиянии типа и размера элементов надмолекулярной структуры полимера на его механические свойства.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1279.
3. *Роговина З. Л., Слонимский Г. Л.* Влияние исходной структуры полимера на процесс релаксации напряжения.— Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 12, с. 2046.
4. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций.— М.: Химия, 1978, с. 312.
5. *Uetmura 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 № 1, p. 113.
6. *Rosovizky V. F., Ilavsky M., Hrousek T., Dusek K., Lipatov Yu. S.* Viscoelastic Behavior of Interpenetrating Networks of Polyurethane and Polyurethane Acrylate.— *J. Appl. Polymer Sci.*, 1979, v. 24, № 4, p. 1007.
7. *Lipatov Yu. S., Rosovizky V. F., Babich V. F.* Some peculiarities of Viscoelastic properties in the system polymer-polymeric Fillers of the Same Chemical Nature.— *Europ. Polymer J.*, 1977, v. 13, № 8, p. 651.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18.III.1980

ON STRUCTURE-SENSITIVE VISCOELASTIC CHARACTERISTICS OF POLYMERS

Babitch V. F., Korzhuk N. I., Lipatov Yu. S.

Summary

An attempt to calculate theoretically the structure-sensitive viscoelastic characteristics of a polymer of grain-type structure is made for the simplest model of two-component system in frames of linear viscoelasticity using Takayanagi model for polymer mixtures. The unique correlation with structure parameters was found not for all mechanical characteristics because they depend also on the properties of phases. Therefore the viscoelastic characteristics depend on the structure only in definite range of properties of structure elements, and this dependence can be changed depending on the ratio of these properties.