

12. Simionescu C. I. Percec V., Natansohn A. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 417.  
 13. Litt M. H., Summers I. M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6.  
 P. 1359.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12.10.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. В. П. Володин, И. В. Кенуцен

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ЧАСТОТНЫХ  
ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**

Проанализирована возможность пересчета температурных зависимостей динамических механических характеристик смесей несовместимых полимеров в температурные, но для другой частоты, а также в частотные зависимости. Установлены общие закономерности температурно-частотного поведения несовместимых полимер-полимерных композиций.

При применении полимерных композиций в качестве демпфирующих материалов необходимо знать детальные температурные и частотные зависимости их динамических механических характеристик (ДМХ). При этом желательно, чтобы частотные зависимости ДМХ могли быть надежно рассчитаны по температурным, так как проводить опыты в широком диапазоне частот довольно сложно.

Для индивидуальных полимеров и сополимеров с четкой температурой размягчения  $T_c$  такой расчет возможен. В большинстве случаев полимеры и сополимеры являются реологически простыми телами. Они подчиняются принципу температурно-временной суперпозиции и уравнению Вильямса — Ландела — Ферри (ВЛФ) [1]. Для таких тел при изменении температуры от  $T_c$  до  $T$  все времена релаксации умножаются на один и тот же множитель  $a_T$ .

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

Для многих случаев постоянны равны:  $C_1=17,4$  и  $C_2=51,6$  К. Поэтому численные величины ДМХ реологически простых тел, например динамические модули упругости  $G'$  и потерь  $G''$ , однозначно определяются произведением  $f\tau_i=f_a T \tau_{ic}$ , где  $f$  — частота;  $\tau_i$  и  $\tau_{ic}$  — времена релаксации при температурах  $T$  и  $T_c$ .

При вариации частоты и температуры опыта величины  $G'$  и  $G''$  остаются постоянными, если  $f_a T \tau_{ic}=f_0 a_T \tau_{ic}$ . Отсюда получается правило преобразования координаты  $T$  в координату  $f$

$$f = \frac{a_T}{a_T} f_0, \quad (1)$$

где  $f_0$  — частота, при которой экспериментально определяли температурные зависимости  $G'(T)$  и  $G''(T)$ ;  $T_0$  — температура, при которой можно найти частотные зависимости  $G'(f)$  и  $G''(f)$ ;  $a_T$  и  $a_{T_0}$  определяются по уравнению ВЛФ.

Нетрудно также преобразовать и температурную зависимость ДМХ, полученную на опыте при частоте  $f_0$ , в температурные зависимости при

других фиксированных частотах  $f$ . Это достигается преобразованием координаты температуры  $T$  в координату температуры  $\theta$  по формулам

$$\theta = T_c - \frac{C_2 \lg a_\theta}{C_1 + \lg a_\theta}, \quad a_\theta = a_T \frac{f_0}{f} \quad (2)$$

При всех этих преобразованиях величины  $G'$  и  $G''$  в каждой точке остаются неизменными.

Композиционные полимерные системы, такие, как несовместимые блок-сополимеры или смеси несовместимых полимеров, являются сложными реологическими телами [2,3]. Уравнение ВЛФ к ним неприменимо [4]. Поэтому для композиционных систем прямой пересчет температурных зависимостей ДМХ в частотные, подобный описанному выше, возможен только при введении дополнительных предположений, существенно усложняющих расчеты [2,3], в связи с чем такой прием не получил распространения [1].

Однако если известны температурные зависимости ДМХ отдельных компонентов полимерной композиции, то задачу решить проще, используя эквивалентную механическую модель из числа широко применяемых при расчете модулей упругости композитов. В работе [5] показано, что температурные зависимости  $G'$  и  $G''$  смеси двух несовместимых полимеров можно рассчитать по формулам Кернера и Нильсена, исходя из температурных зависимостей компонентов [4]. Соответствие расчета и опыта оказалось хорошим во всем диапазоне температур и составов. В настоящей работе показано, что этим способом можно достаточно надежно рассчитывать также частотные зависимости ДМХ таких композиций.

Как в работе [5], так и здесь исследовали смесь сополимера бутилакрилатакрилонитрил (СБА) с полибутилметакрилатом (ПБМА). В основном изучали ДМХ смеси, содержащей 70 об.% СБА и 30 об.% ПБМА. При таком соотношении компонентов в смеси реализуется взаимопроникающая частично непрерывная структура. Образцы приготавляли смешением латексов индивидуальных компонентов с последующей коагуляцией и прессованием пластин толщиной 1–2 мм при 400 К и давлении 2 МПа. ДМХ измеряли на автоматическом крутильном маятнике, разработанном в ИВС АН СССР (частота 0,5–1 Гц, погрешность <5%) и на установке «Metravib» (частота 7–1000 Гц, погрешность ≤10%) в условиях сдвиговой деформации образцов.

Опыты показали, что как СБА, так и ПБМА подчиняются принципу температурно-временной суперпозиции, а температурно-частотная зависимость ДМХ описывается уравнением ВЛФ. Так, например, измерив температурные зависимости ДМХ для СБА и ПБМА на крутильном маятнике при частоте 0,5 Гц, затем пересчитали их по формуле (2) в температурные зависимости, но при частоте 62 Гц, и сравнили с экспериментально полученными данными на установке «Metravib». Оказалось, что расчетные и экспериментальные зависимости совпадают в пределах ошибки опыта. Убедившись в этом, использовали эти данные для расчета ДМХ смеси СБА и ПБМА при 62 Гц по модели Кернера. Методика расчета описана в работе [5]. Из рис. 1 видно, что соответствие между экспериментальными данными и результатами расчетов получилось также вполне удовлетворительным. Можно лишь отметить, что резкие изменения динамического модуля упругости смеси  $G'$  в области  $\alpha$ -релаксационного перехода компонентов на расчетной кривой выражены более четко, чем на экспериментальной. Такой эффект при использовании модели Кернера наблюдается довольно часто [6]. Положение области резкого изменения  $G'$  и максимумов  $\operatorname{tg}\delta$  по температурной шкале для расчетной кривой совпадает с экспериментальной.

Расчет частотной зависимости ДМХ смеси СБА и ПБМА проводили, исходя из ДМХ компонентов этой смеси, измеренных в широком интервале

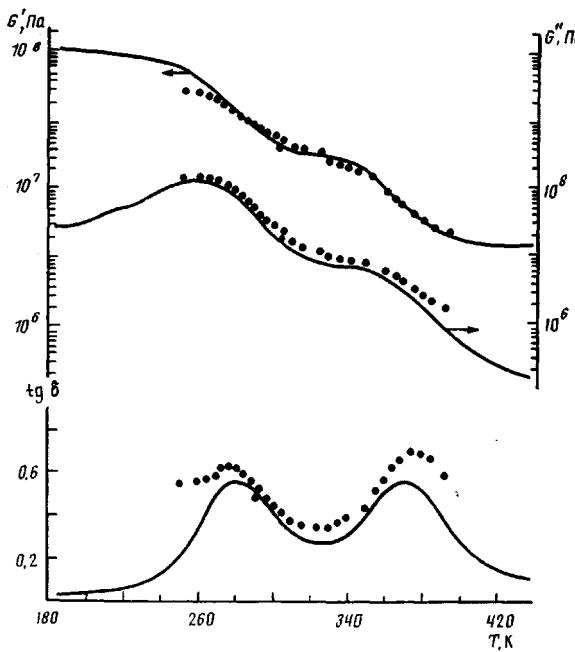


Рис. 1. Сравнение расчетной (линии) и экспериментальной (точки) температурных зависимостей ДМХ смеси СВА и ПБМА. Частота  $f=62$  Гц.

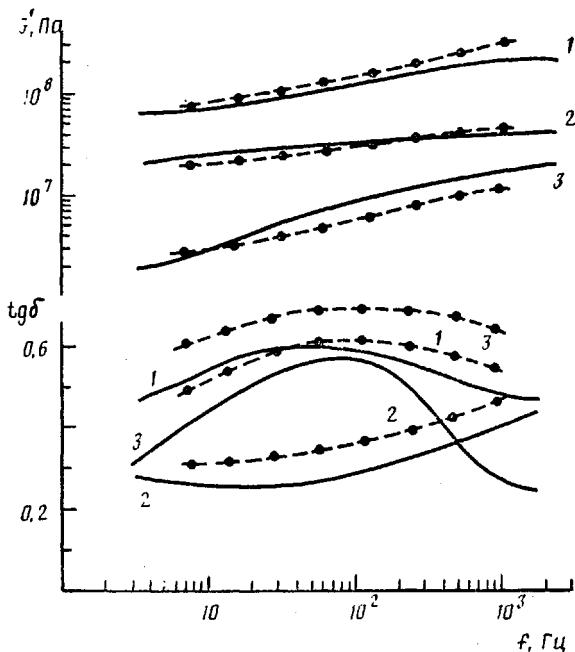


Рис. 2. Сравнение расчетной (линии) и экспериментальной (точки) зависимостей  $G'$  и  $\operatorname{tg}\delta$  смеси СВА и ПБМА от частоты при 275 (1), 323 (2) и 368 К (3)

температуру на крутильном маятнике при частоте 0,5 Гц. Вначале по формуле (1) температурные зависимости ДМХ компонентов преобразовывали в частотные. Последние затем складывались по модели Кернера. На рис. 2 показаны как результаты такого расчета, так и экспериментальные данные, полученные на установке «Met travib». Видно, что использо-

ванный способ расчета частотных зависимостей ДМХ смесей СБА и ПБМА для различных фиксированных температур правильно передает качественные особенности влияния частоты и температуры. Так, при 275 и 368 К экспериментальные зависимости  $\operatorname{tg} \delta (T)$  проходят через максимум. То же наблюдается и для расчетных зависимостей. При 323 К величина  $\operatorname{tg} \delta$  понижается с уменьшением частоты в исследованном диапазоне частот, но при дальнейшем уменьшении частоты она должна возрастать из-за приближения к области дисперсии ДМХ компонента с более низкой температурой стеклования. Все это действительно отражается расчетной зависимостью  $\operatorname{tg} \delta$ . Экспериментальные и расчетные зависимости модуля упругости  $G'$  от частоты хорошо коррелируют между собой при всех температурах.

Выбранная схема расчета может быть использована для прогнозирования ДМХ смесей несовместимых полимеров. Для того чтобы получить возможно более полную картину влияния частоты и температуры на ДМХ смесей, подобных исследованной в данной работе, провели машинный эксперимент. Были взяты два гипотетических полимера с температурами стеклования  $T_1=293$  и  $T_2=363$  К, являющимися реологически простыми телами со спектром времен релаксации Коула – Коула, применимого для описания ДМХ большого числа чистых полимеров и сополимеров, в том числе СБА и ПБМА.

$$H\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \alpha \pi}{\operatorname{ch}\left[\left(1-\alpha\right)\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right] - \cos \alpha \pi},$$

где  $\alpha$  – параметр, характеризующий ширину спектра времен релаксации;  $\tau_0$  – значение времени релаксации  $\tau$ , при котором функция  $H\left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right)$  имеет максимальное значение.

Спектр Коула – Коула позволяет, как известно, получить точные выражения для ДМХ

$$G'(\omega, \tau) = G_0 + \frac{(G_\infty - G_0) \gamma \left( \gamma + \sin \frac{\pi}{2} \alpha \right)}{1 + 2\gamma \sin \frac{\pi}{2} \alpha + \gamma^2}$$

$$\operatorname{tg} \delta(\omega, \tau) = \frac{(G_\infty - G_0) \gamma \cos \frac{\pi}{2} \alpha}{G_\infty \gamma^2 + (G_\infty + G_0) \gamma \sin \frac{\pi}{2} \alpha + G_0}$$

где  $\gamma = (\omega \tau)^{1-\alpha}$  ( $\omega$  – круговая частота);  $G_0$  и  $G_\infty$  – равновесное и предельное значения модуля сдвиговой упругости. Здесь  $\tau$  является функцией температуры, причем полагаем, что эта функция совпадает с уравнением ВЛФ.

Задав содержание «мягкого» компонента равным 65% по объему, а «жесткого» соответственно 35%, выбрав значения  $\alpha_1=0,35$  и  $\alpha_2=0,4$  для первого и второго компонентов, а также задав значения равновесных и предельных модулей упругости  $G_{01}=2$  МПа,  $G_{\infty 1}=2$  ГПа,  $G_{02}=5$  МПа,  $G_{\infty 2}=5$  ГПа и «смешав» компоненты по Кернеру, получили зависимости ДМХ смеси от температуры и частоты, представленные на рис. 3 и 4. Видно, что варьирование температуры в корне изменяет характер частотной зависимости ДМХ смеси. Если при низких температурах (рис. 3, криевые 1 и 1') частотная зависимость динамического модуля упругости име-

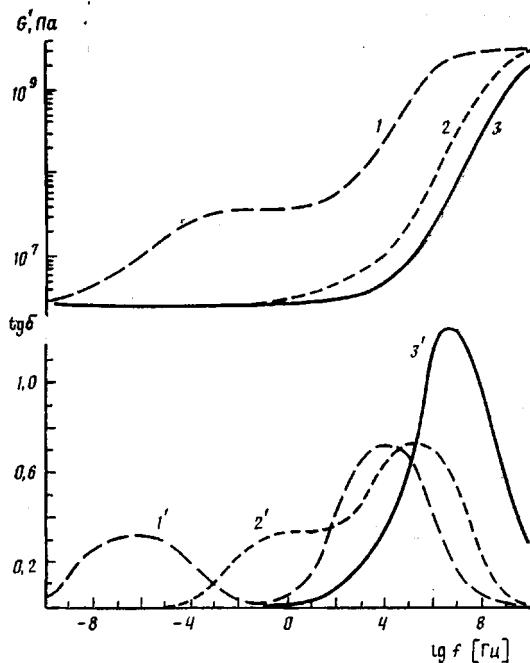


Рис. 3. Расчетная частотная зависимость  $G'$  и  $\operatorname{tg}\delta$  смеси гипотетических полимеров при 363 (1, 1'), 393 (2, 2') и 473 К (3, 3')

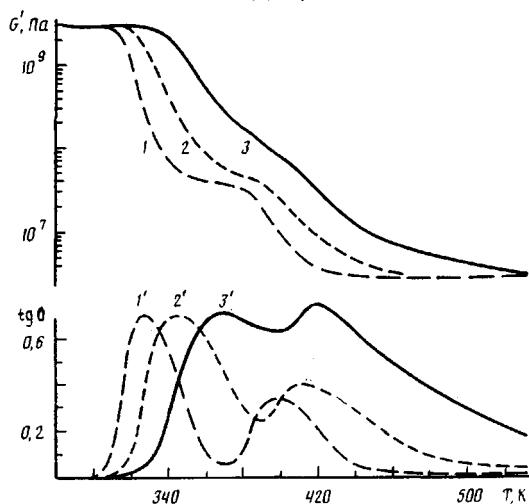


Рис. 4. Расчетная температурная зависимость  $G'$  и  $\operatorname{tg}\delta$  смеси гипотетических полимеров при частоте  $f=1$  (1, 1'), 100 (2, 2') и 10 000 Гц (3, 3')

ет два четких уступа, а на кривых зависимостей  $\operatorname{tg}\delta(f)$  наблюдается два раздельных максимума, то при повышении температуры зависимость  $G'(f)$  сглаживается (кривая 2), максимумы  $\operatorname{tg}\delta(f)$  «наползают» друг на друга, причем максимальное значение  $\operatorname{tg}\delta$  «жесткого» компонента увеличивается. При наиболее высокой температуре ДМХ смеси качественно вообще перестают отличаться от ДМХ однокомпонентной системы, а максимальное значение  $\operatorname{tg}\delta$  становится наибольшим. Видно, что в узком диапазоне частот, реально встречающемся на практике, частотные зависимости ДМХ одной и той же смеси при разных температурах настолько сильно отличаются друг от друга, что их можно принять за зависимости,

отвечающие разным материалам. Сильные качественные изменения происходят и с температурными зависимостями ДМХ той же композиции при изменении частоты внешнего воздействия (рис. 4). Если при низкой частоте (рис. 4, кривые 1, 1') можно четко отметить вклады исходных компонентов ДМХ смеси, то при повышении частоты эти вклады становятся все менее и менее заметными, т. е. полимер-полимерная композиция работает на разных частотах по-разному.

Таким образом, расчеты показывают, что динамическое механическое поведение смесей несовместимых полимеров сложным образом зависит от частоты и температуры. Это надо учитывать при решении практических задач. Например, если такую смесь используют для демпфирования колебаний с частотой 10 кГц в широком интервале температур, то это совсем не значит, что ее можно эффективно использовать и для демпфирования колебаний с частотой 100 Гц в том же интервале температур (рис. 4, кривые 3, 3' и 2, 2').

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers.* 3rd ed. N. Y., 1980. P. 641.
2. *Lim C. K., Cohen R. E., Tshoegl N. W.// Multicomponent Polymer Systems.* N. Y., 1971. P. 398.
3. *Феско Д. Г., Чогл Н. В.// Вязкоупругая релаксация в полимерах.* М., 1974. С. 57.
4. *Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций.* М., 1978. С. 310.
5. *Кенунен И. В., Володин В. П., Лишанский И. С., Померанцев В. И.// Механика композит, материалов.* 1986. № 4. С. 746.
6. *Дикки Р.// Полимерные смеси.* Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 397.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26.10.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. М. В. Цебренко, Н. М. Резанова

#### НОВЫЙ ТИП СТРУКТУРЫ В СМЕСЯХ СОПОЛИМЕР ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА — СОПОЛИАМИД

При течении расплавов смесей полимеров со специфическим взаимодействием компонентов на границе раздела фаз (сополимер этилена и винилацетата — сополиамид) полимер дисперсной фазы образует новый тип структуры — микроволокна, состоящие из сердцевины и гофров поверхности слоя большой толщины. Такое структурообразование объясняется ростом степени деформации в смеси волокнообразующего компонента и последующей релаксацией вынужденно растянутых его макромолекул в поверхностном слое.

Для расплавов смесей полимеров известны два предельных типа структурообразования — дисперсный и слоевой поток [1]. Капли полимера дисперсной фазы (в определенных условиях) могут деформироваться с образованием микроволокон [2]. Электронно-микроскопические исследования [3] позволили подтвердить уникальную структуру поверхности таких микроволокон: каждое волокно покрыто микрофибрillами по всей поверхности. Миграционные процессы при течении расплава смеси полимеров приводят к образованию различного типа пленок [4].

При изучении закономерностей течения и структурообразования в расплавах смесей сополимер этилена и винилацетата — сополиамид (СЭВА : СПА) обнаружен новый тип структуры, образуемый СЭВА, когда он является дисперсной фазой в смеси (соотношение СЭВА : СПА =