

УДК 541.64 : 532.5 : 534.2

© 1990 г.

А. В. Максимов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ
МЕТОДОМ СВОБОДНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Исходя из общих представлений об изотропном, вязкоупругом, теплопроводном теле, обладающем широким спектром времен релаксации, получено дифференциальное уравнение третьего порядка, описывающее движение подвижного элемента крутильного маятника в пределах релаксационного перехода. Из экспериментально наблюдаемой в области перехода зависимости угла поворота подвижного элемента маятника от времени определены параметры аппроксимирующей кривой, являющейся решением данного уравнения. По параметрам аппроксимирующей кривой определены параметры релаксационного спектра, входящие в коэффициенты уравнения движения.

Довольно часто при измерениях динамических вязкоупругих характеристик полимерных материалов методом свободных крутильных колебаний оказывается, что в области стеклования (α -перехода) зависимость угла поворота подвижного элемента обратного крутильного маятника от времени $\varphi(t)$ перестает описываться простым уравнением

$$\varphi(t) = \varphi_0 e^{-\alpha t} \cos(\omega t + \Phi_0),$$

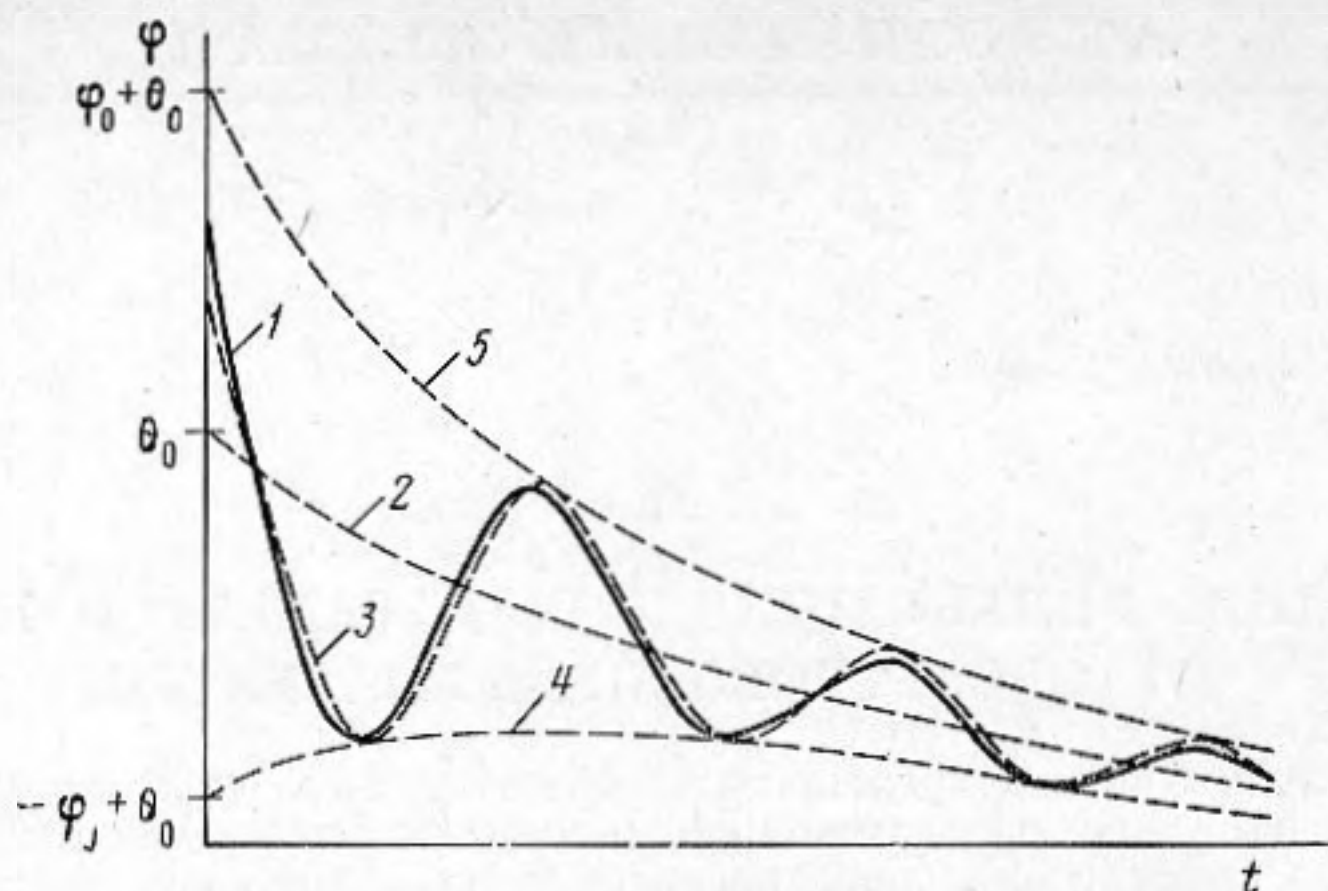
где φ_0 — амплитуда; ω — циклическая частота; Φ_0 — начальная фаза колебания; α — коэффициент затухания. Типичная экспериментальная зависимость $\varphi_{\text{эксп}}(t)$ для хлоропренового каучука Наирит СР-50 при $T = 212$ К приведена на рисунке, кривая 1. Попытки аналитически описать данную кривую приводят к следующему выражению:

$$\varphi(t) = \varphi_0 e^{-\alpha t} \cos(\omega t + \Phi_0) + \theta_0 e^{-\gamma t}, \quad (1)$$

где γ — коэффициент затухания кривой $\theta(t) = \theta_0 e^{-\gamma t}$ (см. рисунок, кривая 2); θ_0 — значение $\theta(t)$ при $t = 0$.

Из рисунка видно, что аппроксимация экспериментальной кривой $\varphi_{\text{эксп}}(t)$ для каучука Наирит СР-50 зависимостью вида (1) оказывается весьма удовлетворительной. Обычная точность такой аппроксимации во всем интервале температур α -перехода составляет 10—15%. Как показывает эксперимент, с наибольшей точностью аппроксимация вида (1) осуществляется в случае узких и интенсивных переходов. Заметим, что в случае широкого релаксационного перехода, когда участок спектра времен релаксации, ответственный за этот переход, достаточно велик, аперриодическое слагаемое в (1) должно представлять собой сумму многих экспонент [1]. Поэтому в предлагаемой работе мы ограничимся рассмотрением полимеров с узкими и интенсивными релаксационными переходами, для которых аппроксимация вида (1) оказывается, как правило, удовлетворительной во всем интервале температур релаксационного α -перехода. К типичным представителям таких полимеров относятся, в частности, синтетические каучуки.

Так как (1) является решением линейного дифференциального уравнения третьего порядка, то, следовательно, в качестве уравнения движения подвижного элемента маятника в области релаксационного перехода в пределах точности, даваемой аппроксимацией (1), может быть использовано подобное дифференциальное уравнение. Используя общие представления об изотропном, вязкоупругом теле, обладающем широким спектром времен релаксации [2], получим дифференциальное уравнение движения третьего порядка, в коэффициенты которого входят некоторые релакса-



Зависимость $\varphi(t)$ для хлоропренового каучука Наирит СР-50 при $T = 212$ К. 1 — экспериментальная кривая $\varphi_{\text{эксп}}(t)$, 2 — кривая $\theta(t) = \theta_0 e^{-\gamma t}$, 3 — аппроксимирующая кривая $\varphi(t) = \varphi_0 e^{-\alpha t} \cos(\omega t + \Phi_0) + \theta_0 e^{-\gamma t}$, 4 — кривая $-\varphi_0 e^{-\alpha t} + \theta_0 e^{-\gamma t}$, 5 — кривая $\varphi_0 e^{-\alpha t} + \theta_0 e^{-\gamma t}$

ционные параметры, характеризующие различные участки спектра и определяющие вязкоупругое поведение полимера в исследуемом диапазоне температур и частот механических воздействий. Если полученное уравнение описывает реально наблюдаемое движение подвижного элемента маятника в области релаксационного перехода, то его решение должно иметь вид (1) что дает возможность связать определенные по экспериментальной кривой $\varphi_{\text{эксп}}(t)$ параметры аппроксимирующей кривой (1) α , ω , γ с искомыми релаксационными параметрами. Уравнение движения подвижного элемента в обратном крутильном маятнике [3] имеет вид

$$J\ddot{\varphi} + \hat{D}\varphi = 0, \quad (2)$$

где J — момент инерции подвижного элемента, \hat{D} — оператор жесткости колебательной системы,

$$\hat{D} = F_T \eta_T \frac{\partial}{\partial t} + F_T G_T' + F \hat{G}, \quad (3)$$

где F_T , F — форм-факторы торсиона и образца соответственно; η_T , G_T' — вязкость и модуль сдвига торсиона; \hat{G} — оператор модуля упругости полимерного образца. Заметим, что J , F_T , F , η_T , G_T' — постоянные, которые определяются экспериментально и далее везде предполагаются известными. В рамках выбранного нами подхода [2] оператор модуля упругости полимерного образца для деформации сдвига имеет вид

$$\hat{G} = G_0 + \sum_{0 < \tau_j < \infty} \frac{G_{0j} \tau_j \partial / \partial t}{1 + \tau_j \partial / \partial t}, \quad (4)$$

где τ_j — время релаксации j -го релаксационного процесса; G_{0j} — модуль упругости, соответствующий j -му релаксационному процессу; G_0 — «релаксированный» модуль, соответствующий случаю бесконечно малых скоростей деформации.

Разобьем интервал τ_j , по которому ведется суммирование в (4), на три интервала $0 < \tau_j < \tau_n$, $\tau_n < \tau_j < \tau_b$, $\tau_b < \tau_j < \infty$, таких, что для зависимости $\varphi_{\text{эксп}}(t)$ во всем диапазоне температур рассматриваемого релаксационного перехода на первом из этих интервалов можно пренебречь в знаменателе членами $\tau_j \partial / \partial t$ по сравнению с 1, на интервале $\tau_n < \tau_j < \tau_b$ члены $\tau_j \partial / \partial t$ сравнимы с 1, на интервале $\tau_b < \tau_j < \infty$ можно пренебречь 1 в знаменателе, тогда (4) примет вид

$$\hat{G} = \tilde{\eta} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{\tau_n < \tau_j < \tau_b} \frac{G_{0j} \tau_j \partial / \partial t}{1 + \tau_j \partial / \partial t} + \tilde{G}, \quad (5)$$

где

$$\bar{\eta} = \sum_{0 < \tau_j < \tau_H} G_{0j} \tau_j$$

— эффективная вязкость, обусловленная существованием в релаксационном спектре полимеров таких высокочастотных релаксационных процессов, которые в описываемых динамических измерениях проявляются ниже температур рассматриваемого релаксационного перехода; $\bar{G} = G_0 + \sum_{\tau_B < \tau_j < \infty} G_{0j}$ — эффективный модуль, наличие второго слагаемого в котором обусловлено существованием в релаксационном спектре полимеров таких низкочастотных релаксационных процессов, которые в описываемых динамических измерениях проявляются выше температур рассматриваемого релаксационного перехода. Очевидно, что для α -перехода величина \bar{G} близка к значению модуля в плато высокоэластичности (G_B').

Поскольку уравнение движения (2) рассматривается нами в области релаксационного перехода, когда величины G_{0j} , лежащие в том интервале времен релаксации, где $\tau_j \partial/\partial t \sim 1$, велики, то вторым слагаемым в (5) пренебречь нельзя. Подставив (3) в (2), с учетом (5) получим дифференциальное уравнение движения, порядок которого становится выше второго из-за наличия слагаемого

$$\sum_{\tau_H < \tau_j < \tau_B} \frac{G_{0j} \tau_j \partial/\partial t}{1 + \tau_j \partial/\partial t}.$$

Чтобы получить дифференциальное уравнение третьего порядка, заменим дискретный спектр в данном слагаемом некоторым единственным релаксационным процессом с временем релаксации τ и модулем G . Заметим, что подобная замена корректна только для узких релаксационных переходов и лишь в пределах точности, даваемой аппроксимацией (1). Оператор \hat{G} примет вид

$$\hat{G} = \bar{\eta} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{G\tau \partial/\partial t}{1 + \tau \partial/\partial t} + \bar{G}. \quad (6)$$

Подставив (3) в (2) с учетом (6), после несложных преобразований получим

$$\ddot{\varphi} + (A + 1/\tau) \dot{\varphi} + (B + C + A/\tau) \varphi + \frac{B}{\tau} \varphi = 0, \quad (7)$$

где

$$A = \frac{1}{J} (F_T \eta_T + F \bar{\eta}); \quad B = \frac{1}{J} (F_1 G_T' + F \bar{G}); \quad C = \frac{1}{J} F G. \quad (8)$$

Уравнение движения (7) отличается от подобного уравнения, полученного исходя из трехэлементной реологической модели авторами [4], тем, что в (7) учитывается наличие широкого релаксационного спектра в полимерах, в частности таких высокочастотных релаксационных процессов, которые в описываемых динамических измерениях проявляются ниже температур рассматриваемого релаксационного перехода. Учет этих процессов в нашей модели приводит к появлению в (7) эффективной вязкости $\bar{\eta}$.

Анализ уравнения (7) применительно к α -переходу показывает, что в предельном случае очень больших времен релаксации τ , т. е. для полимера, находящегося в стеклообразном состоянии (7), переходит в уравнение

$$\ddot{\psi} + A\dot{\psi} + (B + C)\psi = 0, \quad (9)$$

где $\psi = \varphi$. В случае очень малых времен релаксации τ , т. е. для полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, уравнение (7) переходит в уравнение

$$\dot{\varphi} + A\varphi + B\varphi = 0. \quad (10)$$

Из (9) и (10) видно, что величина C пропорциональна разности жесткостей системы в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Отсюда становится ясным физический смысл величины G , очевидно, что $G \sim \Delta G'$, где $\Delta G' = G_c' - G_b'$ — дефект модуля, равный разности значений модуля в стеклообразном (G_c') и высокоэластическом (G_b') состояниях.

Если полученное нами дифференциальное уравнение третьего порядка (7) описывает движение вида (1), то, следовательно, соответствующее характеристическое уравнение $\lambda^3 + (A + 1/\tau)\lambda^2 + (B + C + A/\tau)\lambda + B/\tau = 0$ должно иметь один действительный и два комплексно-сопряженных корня: $\lambda_1 = -\alpha + i\omega$; $\lambda_2 = -\alpha - i\omega$; $\lambda_3 = -\gamma$.

По теореме Виетта

$$A + 1/\tau = a; \quad B + C + A/\tau = b; \quad B/\tau = c, \quad (11)$$

где $a = 2\alpha + \gamma$; $b = \alpha^2 + \omega^2 + 2\alpha\gamma$; $c = (\alpha^2 + \omega^2)\gamma$. В системе (11) четыре неизвестных A, B, C, τ . Предположим, что в интервале температур рассматриваемого релаксационного перехода изменение релаксационного спектра на участке $\tau_b < \tau_j < \infty$ связано с незначительным изменением числа релаксационных процессов и их модулей G_{0j} и в основном сводится лишь к изменению соответствующих времен релаксации τ_j . В этом случае можно считать $\sum_{\tau_b < \tau_j < \infty} G_{0j} = \text{const}$, а следовательно, и $B = \text{const}$ в пределах перехода.

Таким образом, в рамках нашей модели предполагается, что изменение спектра времен релаксации в интервале температур рассматриваемого релаксационного перехода может быть сведено к изменению модуля G и времени релаксации τ единственного релаксационного процесса, которым заменяется участок спектра, ответственный за данный переход, а также к изменению эффективной вязкости $\tilde{\eta}$. В этом случае, определив согласно (10) величину B из измерений при температурах, лежащих выше температур рассматриваемого перехода (в плато высокоэластичности для α -перехода), и положив $B = \text{const}$ в пределах перехода, можно легко определить согласно (8) величину постоянного в пределах перехода эффективного модуля \tilde{G} : $\tilde{G} = (JB - F_\tau G_\tau')/F$. Число неизвестных в (11) при этом уменьшается до трех, и (11) легко решается:

$$\tau = \frac{B}{(\alpha^2 + \omega^2)\gamma},$$

$$A = 2\alpha + \gamma - \frac{(\alpha^2 + \omega^2)\gamma}{B}, \quad (12)$$

$$C = \alpha^2 + \omega^2 + 2\alpha\gamma - B - ((2\alpha + \gamma)B - (\alpha^2 + \omega^2)\gamma)(\alpha^2 + \omega^2)\gamma/B^2.$$

Таким образом, в рамках предложенной модели в каждой температурной точке в пределах рассматриваемого релаксационного перехода, согласно (12) и (8) окончательно определяются следующие релаксационные параметры исследуемого полимера: эффективная вязкость $\tilde{\eta} = (JA - F_\tau \eta_\tau)/F$, модуль G , соответствующий релаксационному процессу, которым может быть заменен участок дискретного спектра времен релаксации, ответственный за рассматриваемый переход $G = JC/F$, время релаксации τ этого процесса (12). Зная значение τ в нескольких температурных точках в пределах перехода и предположив, что зависимость $\tau(T)$ подчиняется уравнению Аррениуса $\tau(T) = \tau_0 e^{U/RT}$, можно определить энергию активации (U) этого релаксационного процесса и величину предэкспоненциального множителя (τ_0).

Описанная выше методика была опробована на хлоропреновом каучуке Наирит СР-50. Полученные для α -перехода значения $\tau_0 = 1,8 \cdot 10^{-12}$ с и $U = 49$ кДж/моль удовлетворительно совпадают с имеющимися литературными данными [5]. Подтверждением применимости данной методики может служить также согласие определенные экспериментально значений

дефекта модуля с рассчитанными значениями модуля G . Для каучука Наирит СР-50 были получены следующие значения: $\Delta G' = 3,1 \cdot 10^9$ Па, $G \sim 2,8 \cdot 10^9$ Па.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литовиц Т. А., Монтроз Ч. Дж., Соловьев В. А. Об исследовании релаксирующих сред методом светорассеяния // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1970. Т. 5. С. 262—274.
2. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 273 с.
3. Яновский Ю. Г., Дзюра Е. А. Маятниковые приборы для изучения вязкоупругих характеристик полимерных систем // Завод. лаб. 1969. Т. 35. № 1. С. 107—113.
4. Рыжкова К. А., Дорфман И. Я., Бельговский И. М., Маневич Д. И. Определение вязкоупругих характеристик полимерного материала динамическим методом // Высокомолекуляр соединения. Сер. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2615—2618.
5. Бартнев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.

Московский автомеханический институт

Поступила в редакцию
02.11.88
после исправления
17.04.89

A. V. Maksimov

THE RELAXATIONAL PARAMETERS DEFINITION IN POLIMERS BY THE METHOD OF FREE VIBRATIONS

Basing on the general conceptions of the isotropic viscoelastic body, which possesses a wide time relaxation spectrum, the third order differential equation describing the motion of a torsion pendulum movable element within the limits of relaxational transition is received. From the experimental dependence of the rotation angle versus time the parameters of an approximating function, which is the solution of the received equation, are defined. Using the approximating function relaxation parameters constituting coefficients of the motion equation are determined.