

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ НА ЕЁ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Н.Ф. Ахмедов, Н.А. Ганифаева, Ф.А. Ахмедов
Бакинский Государственный Университет

В практике переработки полимеров для достижения заданного комплекса физико-математических свойств материала используется метод механического смещения различных полимеров. При смещении двух полимеров возникают либо взаиморастворимые, либо взаимонерастворимые системы. Если смешиваемые полимеры взаиморастворимые, то образуются гомогенные системы, свойства которых во многом подобны свойствам соответствующих сополимеров [1,2]. Однако полимерные системы, характеризующиеся полной взаиморастворимостью компонентов, встречаются довольно редко, чаще всего смеси полимеров взаимонерастворимы. Для смесей такого типа характерно наличие стеклования, протяженности высокоэластического состояния и переходов в вязкотекучесть. Следовательно, такие системы со сравнительно высоким содержанием фаз индивидуальных полимеров гетерогенны [3].

В такой гетерогенной системе свойства каждого полимерного компонента сохраняются, а свойства смеси изменяются в довольно широких пределах в зависимости от ее состава. В таком предположении было изучено вязкоупругое свойство гетерогенной системы, состоящей из двух несовместимых полимеров [4].

Предполагается, что при смещении двух полимеров, характеризующихся отсутствием взаиморастворимости, благодаря тенденциям максимального уменьшения площади взаимного контакта на границе раздела фаз, одна фаза будет стремиться принять форму индивидуальных сфер определенного диаметра, а другая - окружить эти сферы. В зависимости от объемных долей и физико-химических свойств компонентов сферическую фазу может образовать тот или иной полимер. Основным требованием к рассматриваемой модели является достаточно прочный контакт на поверхности раздела между фазами. Исходя из аддитивности вкладов каждой фазы в общую деформацию или напряжение эту гетерогенную систему можно описать последовательно и параллельно соединенными двумя элементами Кельвина. Из свойства последовательной модели для общего релаксационного модуля получим следующее выражение.

$$E(t) = \left[\frac{\nu_1}{E_1(t)} + \frac{\nu_2}{\mu_{21}E_1(t) + \mu_{22}E_2(t)} \right]^{-1},$$

где $\nu_1 + \nu_2 = 1$, $\mu_{21} + \mu_{22} = 1$, ν_1 и ν_2 и объемные доли последовательных элементов, μ_{21} и μ_{22} - доли компонентов во втором последовательно соединенном элементе.

Доли 1-го и 2-го компонентов по отношению ко всей системе можно выразить следующими соотношениями:

$$\nu_1 = \nu_1 + \nu_2 \mu_{21}, \quad \nu_2 = \nu_2 \mu_{22} \text{ и } \nu_1 + \nu_2 = 1$$

Как видно из приведенной формулы релаксационный модуль при $\nu = 1$ определяется модулем 1-ой, а при $\nu_2 = 1$ - модулем 2-ой компоненты системы.

При увеличении объемной доли второго последовательно соединенного элемента общий релаксационный модуль упругости увеличивается. Это происходит за счет параллельного соединения компонент в этом элементе.

При параллельном соединении двух последовательно соединенных компонент к первому компоненту общий релаксационный модуль определяется выражением

$$E(t) = \nu_1 E_1(t) + \nu_2 \left[\frac{\mu_{21}}{E_1(t)} + \frac{\mu_{22}}{E_2(t)} \right]^{-1}$$

Необходимо иметь в виду, что параллельная модель является упрощенной. Дело в том, что взаимодействие между разными фазами внутри одного элемента полное, в то время как между отдельными элементами нет никакого взаимного влияния. В параллельной модели деформация в каждом случае постоянна, но не учитываются

различные величины деформации отдельных элементов, особенно на границе раздела фаз. Кроме того, эти модели допускают произвольность того, какой компонент считать средой, а какой включением.

Если компоненты в этих моделях находятся в одном и том же физическом состоянии, например в высокоэластическом состоянии, то следует ожидать, что изменение температуры не так резко будет сказываться в вязкоупругих свойствах модели.

Из последней формулы видно, что поведение полимерной системы определяется в основном динамическими свойствами того компонента, который является фазой. Например, если в высокоэластическом компоненте (1) распределен жесткий компонент (2), то даже при больших объемных долях второй компоненты динамический модуль комбинированной системы останется низким.

При определенной доли (выше 0,5) вторая компонента в зависимости от индивидуальных свойств может иметь плотную упаковку. Тогда она становится средой, первая компонента включением.

Выше рассмотренные модели смеси двух взаимонерастворимых полимеров позволяют характеризовать вязкоупругие свойства комбинированной системы только при двух значениях долей компонентов, т.е. в этих моделях весь объем полимера состоит из однородного распределения двух элементов. Но в реальности компоненты в отдельных элементах объема смеси содержатся по-разному. Следует ожидать, что свойства такой системы определятся характером распределения компонент по всему объему. Для учета влияния распределения компонентов на динамические свойства взаимонерастворимых смесей полимеров необходимо рассматривать систему, состоящую из многих элементов Кельвина, которые отличаются друг от друга долями компонент. Пусть в i -том элементе доли компонент равны μ_{i1} и μ_{i2} . Тогда для последовательно и параллельно соединенных элементов при стремлении их числа к бесконечности комплексный модуль выразится соответственно формулами

$$\frac{1}{E^*} = \int_0^1 \frac{v(\mu_1)}{\mu_1 E_1^* + (1 - \mu_1) E_2^*} d\mu_1 \quad \text{и} \quad E^* = \int_0^1 \left(\frac{\mu_1}{E_1^*} + \frac{1 - \mu_1}{E_2^*} \right) v(\mu_1) d\mu_1,$$

которые с учетом того, что $\int_0^1 v(\mu_1) d\mu_1 = 1$, $\int_0^1 v(\mu_1) \mu_1 d\mu_1 = v_1$, $\mu_1 E_1^* + (1 - \mu_1) E_2^* = E^*(\mu_1)$

принимают следующий вид:

$$\frac{1}{E^*} = \int_0^1 \frac{v(\mu_1)}{E^*(\mu_1)} d\mu_1, \quad E^* = \int_0^1 E^{*''}(\mu_1) v(\mu_1) d\mu_1, \quad \text{где} \quad E^{*''}(\mu_1) = \mu_1 E_1^{*''} + (1 - \mu_1) E_2^{*''}$$

Вышеприведенные интегральные уравнения были решены для случая Гауссового распределения компонент полимеров в объеме смеси. Анализ полученного явного выражения для комплексного модуля показывают, что он является сложной функцией комплексных модулей отдельных элементов. Для величины деформации справедлив принцип суперпозиции, а для комплексного модуля он не выполняется. Было заключено еще, что небольшие изменения долей компонент в смеси позволяют получать более жесткие или более эластичные смеси полимеров.

Литература

1. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986, 238 с.
2. Козлов П.В., Брагинский Г.И. Химия и технология полимерных пленок. Москва, 1965, 287 с.
3. Готлиб Ю.А., Гуртовенко А.А. Высокомол. соед. Серия А, 2001, т.43, №3, с. 496-504
4. Малахов А.О., Волков В.В. Высокомол. соед. Серия А, 2007, т.49, №6, с. 1098-1112