

# Расчет свойств полимеров по химическому строению и составу. Часть 1.

## Calculation of polymer properties by chemical structure and composition. Part 1.

Г.А. ЛУЩЕЙКИН, С.А. ТЮРИНА  
G.A. LUSHCHEYKIN, S.A. TYURINA

РТУ МИРЭА, Москва  
MIREA – Russian Technological University, Moscow  
mgupi.tyurina@mail.ru

В статье приводятся методы расчета и оценки физико-механических характеристик полимеров по химическому строению и составу во всем возможном диапазоне температур и частот их применения на основе модельных представлений.

**Ключевые слова:** полимеры, моделирование свойств полимеров, расчет физико-химических параметров полимеров

The article presents methods for calculating and assessing the physical and mechanical characteristics of polymers by their chemical structure and composition in the entire possible range of temperatures and frequencies of their use based on model concepts.

**Keywords:** polymers, modeling of polymer properties, calculation of physicochemical parameters of polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-3-4-27-31

### Введение

Ранее была показана возможность расчета отдельных характеристик полимеров по химическому строению [1, 2]. Однако для понимания изменений свойств полимеров в диапазоне температур и частот, являющихся важными для разработки оптимальных режимов переработки и эксплуатации пластмасс и изделий из них, необходимо располагать характеристиками во всех возможных условиях их эксплуатации, поэтому возможность получения характеристик полимеров во всем возможном диапазоне температур и частот их применения является важной и актуальной задачей.

В данной работе подытожены методы расчетов характеристик полимеров как при комнатных условиях, так и в широком диапазоне температур и частот [3]. Расчеты физико-механических параметров полимеров проведены на основе модельных представлений, приведенных в монографии [1] и в других работах автора, опубликованных в 1990–2017 годах преимущественно в журнале «Пластические массы» [4–9].

Целью работы является описание методов расчета характеристик полимеров – плотности, механических, электрических и теплофизических параметров в диапазоне температур; оценка прочностных механических и электрических характеристик. Расчеты и оценки проведены по химическому строению и составу полимеров на основе модельных представлений.

*Методология расчета основных характеристик полимеров*

#### Расчет плотности полимеров

Теоретический расчет плотности полимеров основан на предположении об аддитивности вклада молярных объемов отдельных функциональных групп полимеров  $V_i$  по формуле (1):

$$\rho_a = M/V = \sum M_i / \sum V_i, \quad (1)$$

где молекулярная масса мономерного звена  $M = \sum M_i$ ,  $M_i$  – атомная масса отдельных атомов,  $V$  – мольный объем мономерного звена. Значения  $M_i$  и  $V_i$  приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Атомные массы элементов.

Атом	Атомная масса $M_i$
C	12
H	1
Cl	35,5
N	14
O	16
F	17

Таблица 2. Вклады отдельных фрагментов в молярный объем мономерного звена.

Химические формулы молекулярных фрагментов	Молярный объем (аморфный полимер), $V_i$ , см <sup>3</sup> /г
–CH <sub>2</sub> –	15,85
–C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –	52,4
–C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> –	87,8
–CH(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )–	80,3
–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –	65,5
–O–	10
–COO–	23
–CH(CHO)–	25,5
–CH(CH <sub>3</sub> )–	33,35
–CH=CH–	25
–CH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )–	100,15
–CH(CH=CH <sub>2</sub> )–	43,5
–CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )–	82,15
–CO–	13,4
–CH(OH)–	19,15
–CH(COOH)–	26,5
–S–	17,8
–CHF–	20,35
–CHCl–	29,35
–C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )–	104,1
–O–CO–O–	31,4
–COO–акрил	18,25
–CH(NH <sub>2</sub> )–	28,95
–CH(CHO)–	9,45
–CONH–	24,9

Плотность частично кристаллического полимера  $\rho_k$  приближенно рассчитывают по формуле (2):

$$\rho_k = \rho_a(1 + 0,13X_c), \quad (2)$$

где  $X_c$  – объемное содержание кристаллической фазы,  $\rho_a$  – плотность аморфного полимера.

Плотность полимерных материалов, содержащих наполнители либо другие компоненты, рассчитывают по аддитивной формуле (3):

$$\rho_{\text{мат}} = \sum(\rho_i v_i) \quad (3)$$

Объем, занимаемый отдельной компонентой  $v_i$ , зачастую неизвестен, но известно массовое содержание компоненты  $m_i$ . Тогда

$$v_i = m_i \rho_i / [\rho_i - m_i(\rho_i - \rho_n)], \quad (4)$$

где  $\rho_n$ ,  $\rho_i$  – плотность полимерной матрицы и наполнителя (компоненты) соответственно.

В композиционных материалах, особенно высоконаполненных, часть объема зачастую остается незаполненной, то есть материал частично пористый. Если экспериментальная плотность материала  $\rho_3$  известна и она меньше теоретически рассчитанной  $\rho_T$ , то содержание пор можно рассчитать из формулы (5):

$$\rho_3 = \rho_T(1 - v_{пор}) + \rho_{пор}v_{пор} \quad (5)$$

Поры содержат воздух или газы, выделяемые в процессе формирования или отверждения полимера, плотность газов можно считать близкой к нулю, тогда объем, занимаемый порами, равен

$$v_{пор} = 1 - (\rho_3/\rho_T) \quad (6)$$

**Расчет механических свойств полимеров**

Упругие свойства материалов характеризуются модулями упругости, в первую очередь, продольным упругим модулем Юнга ( $E_p$ ) – величиной, входящей в закон Гука

$$\sigma_p = E_p \delta, \quad (7)$$

где относительная деформация

$$\delta = \Delta L/L_0, \quad (8)$$

где  $L_0$  – начальная длина и  $\Delta L$  – изменение длины в процессе деформации.

Модуль сдвига  $G$  равен сдвиговому напряжению, деленному на величину сдвига, отнесенную к единице площади  $A$ :

$$G = (F/A)/(S/D), \quad (9)$$

где  $F$  – сила,  $A$  – площадь сдвиговой плоскости,  $S$  – сдвиг,  $m$ ;  $D$  – расстояние между сдвигающимися друг относительно друга плоскостями. Модули связаны между собой через  $\nu$  – коэффициент Пуассона, который равен изменению ширины на единицу ширины (при деформации), деленному на изменение длины на единицу длины и равен, в свою очередь, поперечному сжатию, деленному на продольную деформацию. Модуль Юнга связан с модулем сдвига

$$E_p = 2G(1 + \nu), \quad (10)$$

$$G = (3/2)K(1 - 2\nu)/(1 + \nu), \quad (11)$$

где  $K$  – объемный модуль упругости или модуль всестороннего сжатия или гидростатический модуль.

Податливость  $J$  – величина, обратная модулю. Коэффициенты Пуассона для кристаллических неорганических тел (например, кварц)  $\nu = 0,15$ .

Твердая аморфная пластмасса при температуре стеклования  $T_c$  выше комнатной температуры  $T_k$  ( $T_k < T_c$ ) имеет  $\nu = 0,33$ .

Твердая кристаллическая пластмасса при температуре стеклования ниже комнатной температуры ( $T_c < T_k < T_{пл}$ ) имеет  $\nu = 0,4$ .

Резина имеет коэффициент Пуассона  $\nu = 0,49-0,50$ .

Для расчета модуля упругости воспользуемся законом аддитивности вклада отдельных атомов или фрагментов (групп) в функцию Рао  $U$ , которая связана со скоростью звука в веществе  $w$  и объемным модулем упругости  $K$ :

$$w = (U/V)^3, \text{ где } V - \text{ мольный объем } (V = M/\rho); K = w^2\rho$$

или (расчетная формула при использовании  $U$  из таблицы 3):

$$K = \rho(U/V)^6/1000 \text{ Па} \quad (12)$$

Продольный модуль упругости при растяжении (модуль Юнга) рассчитывается по формуле:

$$E_p = 3K(1 - 2\nu) \quad (13)$$

Модуль сдвига  $G$  можно рассчитать по (10) или по модулю упругости  $E_p$  по формуле

$$G = E_p/[2(1 + \nu)] \quad (14)$$

В таблице 3 приведены значения вкладов  $\Delta U_i$  отдельных химических групп (фрагментов) в функцию Рао  $U$  ( $U = \sum \Delta U_i$ ).

Рассчитанные значения модуля упругости  $E_p$  относятся к полимеру, находящемуся в стеклообразном состоянии – при температуре ниже температуры стеклования.

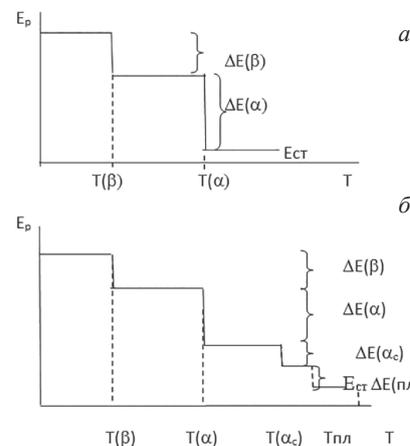
По способам, приведенным выше, удается рассчитать модули упругости полимеров при комнатной температуре  $T_k$  (20–23°C).

**Таблица 3. Групповые вклады  $\Delta U_i$  в функцию Рао  $U$ .**

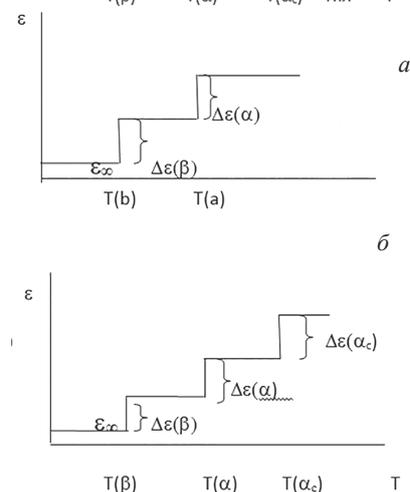
Молекулярный фрагмент (химическая формула)	Групповые вклады в функцию Рао $\Delta U$
-CH <sub>3</sub>	1361
>CH-	460
-CH <sub>2</sub> -	895
=CH <sub>2</sub>	1234
>C<	40
=CH-	745
=C<	255
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (фенил)	4045
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - пара-фенил	3556
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - мета-фенил	3500
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - орто-фенил	3450
циклогексан	4874
-F	570
-Br	1180
-J	1400
-Cl	1060
-O-	348
-COO-	1220
-O-COO-	1568
>C=O	872
-C=N	1308
-CO-NH-	1367
-S-	550
-NH <sub>2</sub>	967
-N<	65
-NH-	638

**Расчет теплофизических свойств полимеров**

Температура стеклования полимера в градусах Кельвина рассчитывается по формуле  $T_c = Y_c/Z$ , где  $Z$  – число атомов между концами мономерного звена,  $Y_c = \sum Y_i$ .



**Рис. 1. Схемы температурных зависимостей модуля упругости  $E_p$ : а) аморфного и б) кристаллического полимеров.**



**Рис. 2. Схемы температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ : а) аморфного и б) кристаллического полимеров.**

Вид температурно-частотных зависимостей модуля упругости представлен на рис. 1. Зависимость определяется временами ре-

релаксаций, их зависимостью от температуры и интенсивностью релаксаций – инкрементами модуля упругости при повышении частоты (понижении температуры) в области стеклования  $T_c \Delta E_p(\alpha)$ , размораживания локальной подвижности  $T(\beta) \Delta E_p(\beta)$  и в области размораживания подвижности в областях аморфной фазы, сорбированной на поверхности кристаллитов  $\Delta E_p(\alpha_c)$  при температуре предплавления  $T(\alpha_c)$ .

Таблица 4. Вклады функциональных групп  $Y_i$  в температуру стеклования.

Функциональная группа $Y_i$	$Y_i$
-CH <sub>2</sub> - полиамиды, -уретаны, карбамиды	270
-CH <sub>2</sub> - другие полимеры	170
-CH <sub>2</sub> - полиэтилен	206
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	226
-C(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-	576
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - пара ПУ, ПО, ПС	1500
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - силоксаны	1300
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - пара ПК, ПЭТФ, ПСФ	1920
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - мета	1500
-CH=CH- цис	340
-CH=C(CH <sub>3</sub> )-	480
-CF <sub>2</sub> -	300
-CFCl-	350
>C=O	365
-OCOO-	780
-S-	280
-O-SO <sub>2</sub> -	450
-NH-CO-O-	1200
>Si(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	20
-CH(CH <sub>3</sub> )-	336
-CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-	576
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - пара ПА	
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - силоксаны	1300
-CHF-	330
-CH=CH- транс	700
-CHCl-	538
-CCl <sub>2</sub> -	330
-O-	280
-COO-	640
-CO-O-CO-	555
>SO <sub>2</sub>	1200
-NH-CO-	1000
-NH-CO-NH-	1450
-(CH <sub>3</sub> )C(COOCH <sub>3</sub> )-	586
-CH(CN)-	487

Рассчитаем температуры переходов. Сначала находим температуру максимума  $\alpha$ -перехода при 100 Гц. Для этого находим смещение температуры  $\alpha$ -максимума при повышении частоты до 100 Гц

$$T(\alpha, 100) = T_c + 6,7, \quad (15)$$

затем находим  $T(\beta, 100)$ :

$$T(\beta, 100) = (2/3)T(\alpha, 100) \quad (16)$$

Рассчитываем энергию активации  $E_a$  для  $\beta$ -релаксации:

$$E_a = 8,314 \ln(f_0/f)T(\beta, 100), \quad (17)$$

где  $\ln(f_0/f) = \ln(2,6 \cdot 10^{11}/100)$ .

Температура плавления  $T_{пл} = (3/2)T(\alpha)$ , но для ПЭ и ПТФЭ  $T_{пл} = 2T(\alpha)$ .

Зачастую для кристаллизующихся полимеров наблюдается переход, температура которого  $T(\alpha_c) = T_{пл}/1,2$  или  $T(\alpha_c) = (0,8-0,85)T_{пл}$ . Параметры интенсивности релаксаций  $\Delta E$  также связаны между собой: рассчитываемое значения  $\Delta E_p$  – инкремент  $E_p$  в области  $\alpha$ -релаксации для аморфных полимеров  $\Delta E_p(\text{ам})$ , если полимер кристаллический, то  $\Delta E_p(\alpha) = (1 - X)\Delta E_p(\text{ам})$ .

Если локальная подвижность происходит и в кристаллической, и в аморфной фазе, то  $\Delta E_p(\beta) = \Delta E_p(\alpha)/n$ , где  $n$  – число мономерных звеньев, входящих в сегмент (отрезок макромолекулярной

цепи, подвижность которого размораживается при  $T_c$ , зачастую  $n = 3$ ), если локальной подвижности в кристаллической фазе нет, то  $\Delta E_p(\beta) = (1 - X)\Delta E_p(\alpha)/n$ .

В области «предплавления» частично размораживается подвижность диполей, входящая в кристаллическую фазу, ориентировочно она составляет половину интенсивности релаксации диполей, входящих в кристаллическую фазу  $\Delta E_p(\alpha_c) = (1/2)X\Delta E_{пл}$ . Плавление дает возможность подвижности всех релаксаторов в кристаллической фазе и модуль упругости падает до  $E_{ст}$ .

#### Расчет электрических свойств полимеров

Для расчета диэлектрической проницаемости необходимо рассчитать мольную поляризацию  $P$  по вкладам в нее отдельных функциональных групп  $P_i$ :  $P = \Sigma(P_i)$ .

Таблица 5. Групповые вклады  $P_i$  в мольную поляризацию  $P_m$ .

Молекулярный фрагмент	$P_i$
-CH <sub>3</sub>	17,66
-CH <sub>2</sub> -	20,64
>CH-	23,5
>C<	26,4
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	123,5
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	128,6
-O-	30
>C=O	65
-OH фенол	100
-COO-	95
-CONH-	125
-O-COO-	125
-F	20
-Cl	60
-CN	50
-CF <sub>2</sub> -	70
-CCl <sub>2</sub> -	145
-S-	60
-OH	30
-CHCl-	90

Расчет проводят по формуле (19)

$$\epsilon = (\Sigma P_i/M)^2 \quad (18)$$

Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости определяются временами релаксаций, их зависимостью от температуры и интенсивностью релаксаций – инкрементами диэлектрической проницаемости при снижении частоты (повышении температуры) в области стеклования  $T_c \Delta \epsilon(\alpha)$ , размораживания локальной подвижности  $T(\beta) \Delta \epsilon(\beta)$  и в области размораживания подвижности в областях аморфной фазы, сорбированной на поверхности кристаллитов  $\Delta \epsilon(\alpha_c)$  при температуре «предплавления»  $T(\alpha_c)$ .

Температуры переходов связаны между собой  $T(\beta) = (2/3)T_c$ ;  $T(\alpha_c) = (0,8-0,85)T_{пл}$ .

Параметры интенсивности релаксаций также связаны между собой: рассчитываемое значение  $\Delta \epsilon(\alpha)$  – инкремент  $\epsilon$  в области  $\alpha$ -релаксации, если полимер кристаллический, то  $\Delta \epsilon(\alpha) = (1 - X)\Delta \epsilon(\alpha)$ .

Если локальная подвижность происходит и в кристаллической, и в аморфной фазе, то  $\Delta \epsilon(\beta) = \Delta \epsilon(\alpha)/n$ , где  $n$  – число мономерных звеньев, входящих в сегмент (отрезок макромолекулярной цепи, подвижность которого размораживается при  $T_c$ ), если локальной подвижности в кристаллической фазе нет, то  $\Delta \epsilon(\beta) = (1 - X)\Delta \epsilon(\alpha)/n$ .

В области «предплавления» размораживается подвижность диполей, входящая в аморфную фазу, сорбированную на кристаллических областях, ориентировочно она составляет половину интенсивности релаксации диполей, входящих в кристаллическую фазу  $\Delta \epsilon(\alpha_c) = (1/2)X \Delta \epsilon_{пл}$ . Плавление дает возможность подвижности всех диполей в кристаллической фазе, в расплаве диэлектрическая проницаемость увеличивается до статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ст}$  (или  $\epsilon_s$ ).

Расчет инкрементов диэлектрической проницаемости производится по формуле (19):

$$\Delta \epsilon(\alpha) = (1 - X_c)(\rho N_A^2 \mu_D^2)/(3\epsilon_0 RMT) \quad (19)$$

где значения дипольных  $\mu_D$  берут из таблицы 6 дипольных моментов полярных групп, входящих в химический состав полимеров.

**Таблица 6. Дипольные моменты функциональных групп.**

№	Функциональная группа	Дипольный момент, <i>m</i>	№	Функциональная группа	Дипольный момент, <i>m</i>
1	-ОН (вода, спирты)	1,58	9	C-Br	2,04
2	-NH (аммиак)	1,66	10	C-Cl	2,05
3	>CH	0,4	11	C-J	1,8
4	-CH <sub>3</sub>	0,4	12	>C=O (кетоны)	2,7
5	>SH	0,67	13	NO <sub>2</sub>	3,95
6	C-O- (эферы)	1,12	14	-CN (цианиды)	3,94
7	-CN (амины)	0,61	15	C-Cl (замещенные бензолы)	1,55
8	>C-F	1,83			

Примечание: 1D (Дебай) = 0,33·10<sup>-30</sup> Кл·м

**Расчет температурных зависимостей механических и электрических характеристик**

Для модели, состоящей из четырех «универсальных моделей упруго-вязкого тела», соединенных параллельно, описывающих релаксационные процессы β, α, α<sub>c</sub> и плавление кристаллической фазы (рис. 3), получим

$$E' = E_s + \Delta E(\beta)\omega^2\tau(\beta)^2/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta E(\alpha)\omega^2\tau(\alpha)^2/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta E(\alpha_c)\omega^2\tau(\alpha_c)^2/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta E_{пл}\omega^2\tau_{пл}^2/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2) \quad (20)$$

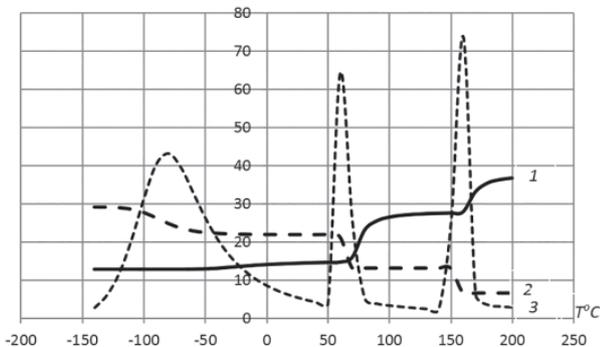
$$E'' = \Delta E(\beta)\omega\tau(\beta)/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta E(\alpha)\omega\tau(\alpha)/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta E(\alpha_c)\omega\tau(\alpha_c)/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta E_{пл}\omega\tau_{пл}/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2) \quad (21)$$

Корректные зависимости, более близкие к экспериментальным, получаем, если учесть наличие распределения времен релаксации. Для α-релаксации соответствующий параметр распределения времен релаксации примем λ(α) ≈ 0,6 и для β-релаксации λ(β) ≈ 0,3. Для α<sub>c</sub>-релаксации полагаем ΔE(α<sub>c</sub>) ≈ ΔE<sub>пл</sub>. Тогда зависимости E' и E'' от температуры приобретают вид

$$E' = E_s + \Delta E(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}) + \Delta E(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{\lambda(\alpha)}/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{2\lambda(\alpha)}) + \Delta E(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}) + \Delta E_{пл} \quad (22)$$

$$E'' = \lambda(\beta)\Delta E(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{\lambda(\beta)}/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}) + \lambda(\alpha)\Delta E(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{\lambda(\alpha)}/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{2\lambda(\alpha)}) + \lambda(\alpha_c)\Delta E(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{\lambda(\alpha_c)}/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}); \quad \text{tg}\delta_M = E''/E'; \quad (23)$$

При низких температурах модуль упругости большой и близок к E<sub>∞</sub> – модулю упругости при бесконечно высокой частоте. При повышении температуры происходит размораживание локальной подвижности, что приводит к обычно небольшому снижению модуля упругости на ΔE(β).



**Рис. 3. Рассчитанные температурные зависимости параметров механических характеристик частично кристаллического полимера: 1 – ударная вязкость α<sub>н</sub>, кДж/м<sup>2</sup>; 2 – E<sub>r</sub>·10, ГПа; 3 – tgδ·1000.**

Значение ΔE(β) = ΔE(α)/n, где n – число мономерных звеньев в сегментах, которые размораживаются при T<sub>c</sub>. При температурах выше температуры β-перехода (T<sub>1</sub>) модуль упругости равен для аморфных полимеров

$$E_p = E_\infty - \Delta E(\beta) \text{ или } E_p = E_s + \Delta E(\alpha) \quad (24)$$

Для частично кристаллических полимеров

$$E_p = E_\infty - \Delta E(\beta) \text{ или } E_p = E_s + \Delta E(\alpha) + \Delta E(\alpha_c) + \Delta E_{пл}, \quad (25)$$

где для расплава E<sub>s</sub> ≈ 26000 Па.

На рис. 3 приведены типичные температурные зависимости модуля упругости E<sub>p</sub>, тангенса угла механических потерь tgδ<sub>M</sub> при частоте 1 Гц и ударной вязкости α<sub>н</sub> для частично кристаллического полимера (ПА-66).

Наблюдаются максимумы тангенса механических потерь в области размораживания локальной подвижности при температуре -80°C, стеклования – при температуре +60°C и размораживания подвижности сегментов на границах кристаллитов (α<sub>c</sub>-релаксация) при температуре +150°C.

**Расчеты температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, коэффициента диэлектрических потерь и тангенса угла электрических потерь полимеров**

Расчеты температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, коэффициента диэлектрических потерь и тангенса угла электрических потерь полимерных материалов проводят по следующим формулам:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon(\beta)/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta\epsilon(\alpha)/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta\epsilon(\alpha_c)/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta\epsilon_{пл}/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2); \quad (26)$$

$$\epsilon'' = \Delta\epsilon(\beta)\omega\tau(\beta)/(1 + \omega^2\tau(\beta)^2) + \Delta\epsilon(\alpha)\omega\tau(\alpha)/(1 + \omega^2\tau(\alpha)^2) + \Delta\epsilon(\alpha_c)\omega\tau(\alpha_c)/(1 + \omega^2\tau(\alpha_c)^2) + \Delta\epsilon_{пл}\omega\tau_{пл}/(1 + \omega^2\tau_{пл}^2) \quad (27)$$

$$\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'. \quad \omega = 2\pi f. \quad \epsilon_\infty > 1.$$

Зависимости, более близкие к экспериментальным, получаем, если учесть наличие распределение времен релаксации. Полагаем, что, как и для механических видов релаксации, для α-релаксации соответствующий параметр распределения времен релаксации λ(α) ≈ 0,6 и для β-релаксации λ(β) ≈ 0,3. Для α<sub>c</sub>-релаксации полагаем λ(α<sub>c</sub>) ≈ λ(α). Тогда зависимости ε' и ε'' от температуры приобретают вид:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon(\beta)/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}) + \Delta\epsilon(\alpha)/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{2\lambda(\alpha)}) + \Delta\epsilon(\alpha_c)/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}) + \Delta\epsilon_{пл} \quad (28)$$

$$\epsilon'' = \lambda(\beta)\Delta\epsilon(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{\lambda(\beta)}/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{2\lambda(\beta)}) + \lambda(\alpha)\Delta\epsilon(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{\lambda(\alpha)}/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{2\lambda(\alpha)}) + \lambda(\alpha_c)\Delta\epsilon(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{\lambda(\alpha_c)}/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{2\lambda(\alpha_c)}); \quad \text{tg}\delta_M = \epsilon''/\epsilon'; \quad (29)$$

Таким образом, с натуральными значениями коэффициентов λ:

$$\epsilon' = \epsilon_b + \Delta\epsilon(\beta)/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{0,6}) + \Delta\epsilon(\alpha)/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{1,2}) + \Delta\epsilon(\alpha_c)/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{1,2}) + \Delta\epsilon_{пл} \quad (30)$$

$$\epsilon'' = 0,3\Delta\epsilon(\beta)[\omega\tau(\beta)]^{0,3}/(1 + [\omega\tau(\beta)]^{0,6}) + 0,6\Delta\epsilon(\alpha)[\omega\tau(\alpha)]^{1,2}/(1 + [\omega\tau(\alpha)]^{1,2}) + 0,6\Delta\epsilon(\alpha_c)[\omega\tau(\alpha_c)]^{0,6}/(1 + [\omega\tau(\alpha_c)]^{1,2}); \quad (31)$$

**Оценка прочностных характеристик полимеров**

Механическая прочность (предел прочности) при квазистатическом растяжении равна

$$\sigma_p = E_p/b, \quad (32)$$

где b = 75 для полимеров и b = 100 для композиционных материалов.

Электрическая прочность на переменном токе E<sub>пр</sub> частотой 50 Гц при 20°C рассчитывается по корреляционной зависимости E<sub>пр</sub> от коэффициента диэлектрических потерь ε'' (при частоте 50 Гц и температуре измерений (15–25°C):

$$E_{пр} = 13,08 - 5,7546\lg(\epsilon'') \quad (33)$$

Ударную вязкость (по Шарпи на образцах с надрезом) рассчитывают по формуле

$$a_n = a_0 + \gamma\sum\Delta E, \quad (34)$$

где ΔE – инкременты модуля упругости в ГПа при температурах ниже температуры измерений (или при частотах выше эквивалентной частоты измерений ударной вязкости – 200 Гц); γ – коэффициент, имеющий физический смысл критической деформации до начала разрастания магистральной трещины при разрушении. Обычно γ = 12 мкм, но для полимеров, при испытаниях которых успевает развиваться вынужденная деформация, γ = 50 мкм (это ПК и ПЭ), а у хрупких полимеров, как ПС, γ = 4 мкм.

a<sub>0</sub> – ударная вязкость полимеров при очень низких температурах, приблизительно для полимеров a<sub>0</sub> = 2 кДж/м<sup>2</sup>. Температурная зависимость a<sub>n</sub> в области релаксационного перехода (например, α-релаксации) имеет вид:

$$a_n = a_0 + \gamma \Delta E \{1 - (2/\pi) \arctg[(\omega\tau)^\lambda]\}, \quad (35)$$

где  $\lambda$  – параметр распределения времен релаксации ( $\lambda = 0, 1-0,2$ ).

Расчет ударной вязкости при двухопорном ударном изгибе (по Шарпи) на образцах с надрезом. Расчет ударной вязкости по Шарпи  $a_n$  кДж/м<sup>2</sup> осуществляют по формуле

$$a_n = a_0 + \gamma \Sigma \Delta E_i \quad (36)$$

Для упруго-вязких полимеров, таких как ПЭ и ПК,  $\gamma = 40$  мкм, для хрупких полимеров – как ПС –  $\gamma = 4$ , для остальных полимеров  $\gamma = 12$  мкм.

$\gamma \Sigma \Delta E$ , ГПа – сумма инкрементов модуля упругости при температурах ниже температуры испытаний.  $a_0 = 2$  кДж/м<sup>2</sup> – ударная вязкость при крайне низких температурах. Температурная зависимость ударной вязкости:

$$a_n = a_0 + \gamma \Sigma \Delta E_i (1 - (2/\pi) \arctg[(\omega\tau)^\lambda]), \lambda = 0, 1-0,2 \quad (37)$$

#### Моделирование механических параметров композиционных полимерных материалов (КПМ)

Необходимыми для расчетов модуля упругости КПМ исходными параметрами являются:

- объемное ( $V_n$ ) или массовое ( $V_m$ ) содержание наполнителя;
- модуль упругости полимера  $E_p$ ;
- модуль упругости наполнителя  $E_n$ .

Если  $V_n$  неизвестно, то оно рассчитывается по массовому содержанию наполнителя  $m$ , требуется также знать плотность полимера  $d_p$  и наполнителя  $d_n$ .

$$V_n = d_n m / (d_n - m(d_n - d_p)) \quad (38)$$

Согласно модельным представлениям, механические свойства моделируют присутствием двух параллельно соединенных упругих элементов (рис. 4), первый из которых содержит частицы наполнителя с сорбированными на частицах наполнителя полимером, второй элемент – несорбированный полимер.

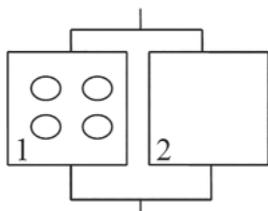


Рис. 4. Схема модели ПКМ. 1 – полимер с частицами наполнителя; 2 – полимер.

Модуль упругости первого элемента  $E_1$  рассчитывают по формуле типа Релея–Бруггемана:

$$(E_n - E_1)/(E_n - E_{nc}) = (1 - V_{нап})(E_1/E_{nc})^{1/3} \quad (39)$$

где  $E_{nc}$  – модуль упругости сорбированного полимера, равный  $E_{nc} = (\epsilon - 1)E_p$ .

$V_{нап}$  – объемное содержание наполнителя в первом элементе. ( $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость полимера). Формула (39) справедлива, если модуль упругости наполнителя  $E_n$  значительно выше модуля упругости полимерной матрицы:  $E_n \gg E_p$ .

Для проведения расчетов необходимо найти объемное содержание наполнителя в первом упругом элементе  $v_{n1}$ , для этого следует определить поверхность частиц наполнителя в единице объема. Для расчетов нужно знать размер и форму частиц наполнителя.

Модуль упругости КПМ рассчитывают по формуле

$$E_{мат} = v_1 E_1 + v_p E_p, \quad (40)$$

где  $v_1$  и  $v_p$  – объемное содержание первого элемента и несорбированного полимера в КПМ соответственно.

#### Заключение

Таким образом, в статье изложены основные подходы к моделированию физико-механических, электрических, теплофизических характеристик полимерных материалов и ПКМ, исходя из химического состава, в широком диапазоне температур и частот.

#### Литература

1. Лучейкин Г.А. Моделирование и оптимизация полимерных материалов. М. «КолосС». 2009, 190 с.
2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, 416 с.
3. Лучейкин Г.А. Моделирование упругих и прочностных свойств конструкционных пластмасс на основе композиций полимеров с волокнистыми и другими наполнителями. Измерительная техника. 2005, Т.35, с. 63–66.
4. Лучейкин Г.А. Моделирование упругих свойств стеклонаполненных полимеров. – Пластические массы, 2001, №5, с. 17–19.
5. Лучейкин Г.А. Моделирование упругих и прочностных свойств наполненных полимеров и композитов. – Пластические массы. 2003, №5, с. 36–39.
6. Лучейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование механических свойств. – Пластические массы. 2006, №2, с. 44–49.
7. Лучейкин Г.А. Моделирование механических свойств полимерных композиционных материалов, наполненных мелом, минеральной ватой, алюминием, стеклотканью и стеклянными чешуйками. Пластические массы. 2006, №4, с. 35–37.
8. Лучейкин Г.А. Моделирование свойств полимеров по их химическому составу. Моделирование электрических свойств. – Пластические массы. 2008, №2, с. 44–48.
9. Лучейкин Г.А. Моделирование свойств кристаллизующихся полимеров в области повышенных температур. – Пластические массы. 2011, №7, с. 80–82.