

E. Kamiński, K.A. Kunert
ROZWINIĘCIE
TEORII BLOKOWEJ
MIESZANIN DWUFAZOWYCH

20/1968

WARSZAWA



Na prawach rękopisu
Do użytku wewnętrznego

Zakład Teorii Konstrukcji Maszyn IPPT PAN
Nakład 150 egz. Ark. wyd. 0,5. Ark. druk. 1,25.
Oddano do drukarni we wrześniu 1968 r.
Wydrukowano w październiku 1968r. Nr zam. 727

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

Rozwinięcie teorii blokowej mieszanin dwufazowych Fujino, Ogawa, Kawai do wyznaczania składowych zespolonego modułu dynamicznego mieszanek PCW/CPE oraz oznaczania typu ich struktury

Eugeniusz Kamiński, Krzysztof A. Kunert

1. Wstęp

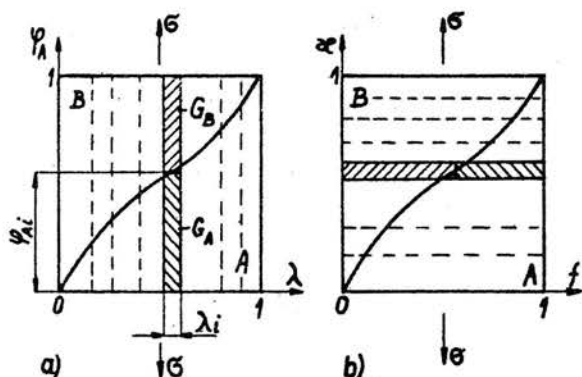
Zagadnienie przewidywania własności lepkością dwufazowych mieszanin polimerów na podstawie danych dla składników wyjściowych było przedmiotem szeregu prac. Manabe S. Takayanagi oparł się na zależnościach między temperaturami zeszklenia składników, a ich wolnymi objętościami [1]. Znalezione zależności umożliwiają dość dobre przewidywanie własności fizycznych wszystkich typów mieszanin polimerów /układy dwufazowe z ograniczoną mieszalnością i mieszaniny rzeczywiste/. W pracy tej jednak nie było uwzględniane mechaniczne współdziałanie faz w mieszankach, jak i nie było pokazane odniesienie tego współdziałania do znanych już struktur mieszanek dwufazowych [2]. Zagadnienie to było natomiast badane przez K. Fujino, Y. Ogawa i H. Kawai, którzy rozpatrywali bloki mieszanin dwufazowych [3]. Podobnie jednak, jak w większości tego rodzaju prac, np. [4], nie uwzględnione zostały metody obliczania składowych zespolonego mo-

dużu dynamicznego. Ponadto nie sprawdzono przydatności podanego sposobu postępowania do przewidywania własności reologicznych mieszanin polimerów w różnych stanach skupienia oraz w funkcji częstości wymuszeń.

W pracy niniejszej uczyniono próbę określenia struktury dwufazowych mieszanek polimerów składających się z polichlorku winylu /PCW/ i poli 3,3-bis(chlorometylo)oksetanu /GPE/ w stanie stałym i w postaci stopionej [5], wychodząc z danych wyznaczonych eksperymentalnie zarówno w funkcji temperatury, jak i częstości [6]. Ponadto wskazano metodę obliczania składowych zespolonego modułu dynamicznego dla takich mieszanin w oparciu o teorię blokową Fujino, Ogawa, Kawai.

2. Założenia

K. Fujino, Y. Ogawa, H. Kawai w cytowanej wyżej pracy [3] badali własności reologiczne mieszanin dwufazowych polimerów i stwierdzili, że układy takie można modelować w postaci pewnej kombinacji pełnych elementów łączonych szeregowo i równoległe w bloki. Rozważyli oni dwa zasadnicze układy: szeregowo-równoległy, rys. 1a i równoległo-szeregowy, rys. 1b. W układzie szeregowo-równoległym jednostkowa kostka lub blok mieszaniny polimerów podzielona jest na i elementów, z których każdy składa się z dwóch składników, A i B, połączonych szeregowo. Udział objętościowy składnika A w elemencie o szerokości λ_i wynosi ψ_{Ai} , a składnika B $1 - \psi_{Ai}$. Moduł relaksacji bloku składającego się z sumy tych elemen-

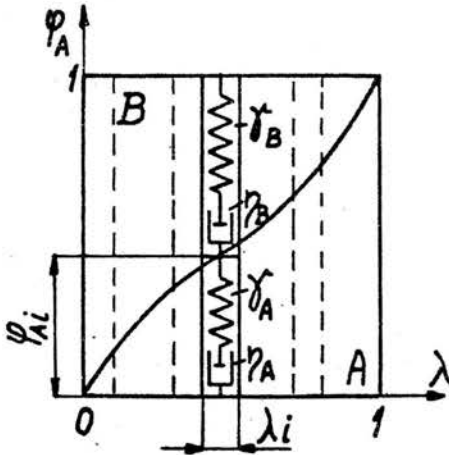


Rys. 1

tów, połączonych równolegle, ma wartość taką samą, jak moduł dwufazowej mieszaniny polimerów A i B o określonym składzie objętościowym. Moduł ten jest nie tylko zależny od udziału procentowego składników, ale także od rozkładu ich w rozpatrywanym bloku. Dla oznaczenia typu rozkładu wyznacza się krzywą rozkładu $\lambda(\varphi_A)$ w oparciu o eksperymentalnie ustalone moduły relaksacji $G(T)$ składników A i B oraz przynajmniej jednej mieszaniny tych składników w różnych temperaturach T, jak to na szeregu przykładów pokazali F.O.K. [3].

Badanie układu szeregowo-równoległego lub równoległo-szeregowego musi prowadzić do tych samych wyników, różnice dotyczyć będą tylko techniki obliczeniowej i dlatego w dalszym ciągu rozpatrywany będzie tylko układ wg rys. 1a.

Stosując powyższe założenia zbadany zostanie blok składający się z elementów Maxwella, rys. 2, w odróżnieniu od założeń F.O.K., gdzie elementy bloku nie przedstawiały konkretnego modelu reologicznego. Możliwe byłoby oczywiście



Rys. 2

przyjęcie innego bloku, składającego się np. z elementów Voigta, ale spowodowałyby to zwiększenie trudności obliczeniowych.

Dla modelu wg. rys. 2 wyznaczona zostanie najpierw krzywa rozkładu metodą F.O.K. w oparciu o znajomość modułów sprężystości składników $G_A(T)$

i $G_B(T)$ oraz modułu sprężystości jednej mieszanki $G_{AB}(T)$ o określonym składzie procentowym.

Zgodnie z metodą F.O.K. tok postępowania składa się z następujących etapów.

1. Obiera się pewną liczbę przedziałów $i = 1, 2, \dots, n$ oraz ustala się dowolny ciąg wartości φ_{Ai} .
2. Dla każdego i -tego elementu bloku wyznacza się moduł zastępczy, jak dla zwykłego połączenia szeregowego dwóch elementów:

$$(2.1) \quad G_{zi}(T) = \frac{G_A(T) \cdot G_B(T)}{G_B(T) \varphi_{Ai} + G_A(T) (1 - \varphi_{Ai})}$$

Dla każdego i -tego elementu można wyznaczyć tyle wartości $G_{zi}(T)$, dla ilu temperatur wyznaczono moduły $G_A(T)$ i $G_B(T)$.

3. Wartość sumy $\sum_n G_{zi}(T) \lambda_i$ musi być równa modułowi mieszanki dwufazowej o określonym składzie w określonej temperaturze $G_{AB}(T)$.

Udział objętościowy składnika A w badanej mieszance oznaczony będzie przez V_A /w podanych dalej przykładach V_A oznaczać będzie udział wagowy/.

W oparciu o powyższe przesłanki oraz rys. 1a buduje się ciąg n równań, z których można wyznaczyć n nieznanymi wartościami λ :

$$(2.2) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \psi_{A1} & \psi_{A2} & \dots & \psi_{An} \\ G_{z1}(T_1) & G_{z2}(T_1) & \dots & G_{zn}(T_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ G_{z1}(T_{n-2}) & G_{z2}(T_{n-2}) & \dots & G_{zn}(T_{n-2}) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \vdots \\ \lambda_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ V_A \\ G_{AB}(T_1) \\ \vdots \\ G_{AB}(T_{n-2}) \end{vmatrix}$$

Jak widać, dla określenia n równań konieczna jest znajomość modułów G_A , G_B i G_{AB} wyznaczonych dla n-2 wartości temperatur.

3. Wyznaczenie funkcji rozkładu i typu struktury mieszanek PCW/CPE

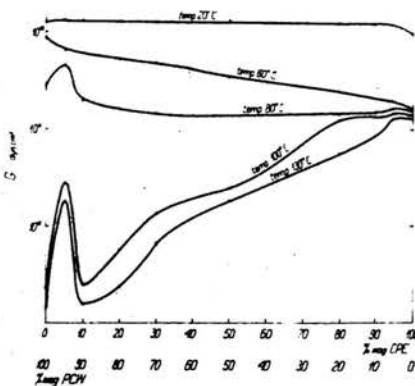
Dla wyznaczenia funkcji rozkładu mieszanek PCW/CPE w stanie stałym wykorzystano wartości eksperymentalnie wyznaczonych modułów zachowawczych przy ścinaniu G' dyn/cm², metodą drgań swobodnych na wahadle torsyjnym w dwóch różnych temperaturach [6].

W tabelicy 1 podane są wartości modułu G' dla składników

Tablica 1. Moduł zachowawczy G' dla mieszanki PCW/CPE oraz czystego PCW i CPE wg [6]

Tworzywo	$T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T = 130 \text{ }^{\circ}\text{C}$
CPE (A)	$1,8 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$
50/50	$4,0 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^8$
PCW (B)	$3,7 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$

czystych oraz mieszanki o składzie wagowym 50/50 w temperaturze $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Wybranie wartości modułów jedynie dla tych temperatur spowodowane było koniecznością oparcia się na wartościach G' mieszanek, gdy oba składniki znajdują się jeszcze w temperaturach wyższych, niż ich temperatury zeszklenia T_z , a więc w strefie płaskiego przebiegu funkcji lepkościowych. Jak wynika z rys. 3, przedstawia-



Rys. 3

jącego zależność G' od temperatury i składu mieszanki, w niższych temperaturach, gdy CPE lub PCW znajdują się w strefie zeszklenia, wartość G' zależałaby od odkształceń łańcuchów bocznych lub wiązań międzyatomowych i nie odzwierciedlałaby zależności lepkościowych między makroczą-

steczkami obu polimerów. A to, jak się wydaje, leży u podłoża teorii F.O.K., jak i niniejszego rozwinięcia.

Wobec tego, że wartości G' są dane tylko dla dwóch temperatur, można wyznaczyć tylko cztery wartości λ . Z uwagi na nieznaczne różnice w ciężarach właściwych obu polimerów wszystkie obliczenia wykonano w zależności od udziałów wagowych, a nie objętościowych.

Po wstępnych przeliczeniach przyjęto następujące wartości ψ_{A1} : 0,03; 0,1; 0,9; 0,98. Obliczone dla tych danych wartości $G'_{zi}(T)$ wg wzoru (2.1) zestawiono w tabelicy 2.

Tabela 2. Zestawienie wartości $G'_{zi}(T)$

ψ_{A1}	$T = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T = 130 \text{ } ^\circ\text{C}$
0,03	$3,8 \cdot 10^7$	$1,62 \cdot 10^7$
0,1	$4,12 \cdot 10^7$	$1,78 \cdot 10^7$
0,9	$3,12 \cdot 10^8$	$1,44 \cdot 10^8$
0,98	$1,75 \cdot 10^9$	$1,25 \cdot 10^9$

Na podstawie powyższych danych można zbudować układ równań

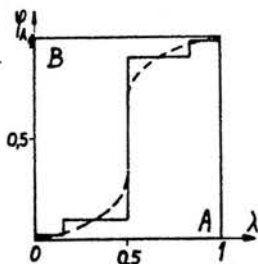
$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0,03 & 0,1 & 0,9 & 0,98 \\ 3,8 & 4,12 & 3,12 & 175 \\ 1,62 & 1,78 & 14,4 & 125 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0,5 \\ 40 \\ 27 \end{vmatrix}$$

Z równań tych otrzymuje się w przybliżeniu: $\lambda_1 = 0,150$,

$\lambda_2 = 0,35$; $\lambda_3 = 0,34$; $\lambda_4 = 0,16$. Znaną krzywą roz-

kładu $\lambda(\varphi_A)$ pokazano na rys. 4.

Krzywa tego typu, wg danych F.O.K. reprezentuje typ struktury podobny do określonej przez nich jako sieć A w sieci B.



Rys. 4

Z kolei wyznaczono krzywą roz-
kładu dla stopionych mieszanek
PCW/CPE w oparciu o moduły sprę-

żystości γ_F i lepkości η_F . Moduły te i lepkości oznaczono w zależności od kilku częstości za pomocą reogniometru Weissenberga stosując układ stożek - płytka [6], przy założeniu, że stopione mieszanki jak i składniki wyjściowe są ciałami typu Maxwella.

W tabelicy 3 zestawiono wartości γ_F (dyn/cm^2) i η_F (dyn sek/cm^2) dla 5 częstości ω oraz obliczone wartości zespolonego modułu dynamicznego

$$3.1) \quad G^* = \frac{\gamma_F}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega \eta_F}{\gamma_F}\right)^2}}$$

Moduły γ_F i lepkości η_F dla składników wyjściowych - CPE i PCW odpowiadają odpowiednio modułom i lepkościom γ_A , η_A oraz γ_B , η_B na rys. 2.

Ponieważ do dyspozycji jest 5 wartości G można zestawić układ równań umożliwiający wyznaczenie 7 wartości λ .

Zostało przyjętych następujących 7 wartości φ_{A1} : 0; 0,1;

Tablica 3. Parametry badanych mieszanek

/ γ_F i η_F na podstawie pomiarów, G^* - obliczeń/

Tworzywo	Parametr	Częstość ω , 1/sek				
		0,0314	3,14	31,4	62,8	157
A, 100/0 /PCW/	γ_F	$0,5 \cdot 10^6$	$0,16 \cdot 10^7$	$0,32 \cdot 10^7$	$0,39 \cdot 10^7$	$0,51 \cdot 10^7$
	η_F	$0,22 \cdot 10^8$	$0,10 \cdot 10^7$	$0,20 \cdot 10^6$	$0,13 \cdot 10^6$	$0,79 \cdot 10^5$
	G^*	$0,41 \cdot 10^6$	$0,14 \cdot 10^7$	$0,29 \cdot 10^7$	$0,35 \cdot 10^7$	$0,47 \cdot 10^7$
50/50	γ_F	$0,87 \cdot 10^5$	$0,47 \cdot 10^6$	$0,12 \cdot 10^7$	$0,15 \cdot 10^7$	$0,21 \cdot 10^7$
	η_F	$0,54 \cdot 10^7$	$0,21 \cdot 10^6$	$0,55 \cdot 10^5$	$0,41 \cdot 10^5$	$0,30 \cdot 10^5$
	G^*	$0,77 \cdot 10^5$	$0,38 \cdot 10^6$	$0,97 \cdot 10^6$	$0,13 \cdot 10^7$	$0,19 \cdot 10^7$
30/70	γ_F	$0,14 \cdot 10^5$	$0,29 \cdot 10^6$	$0,88 \cdot 10^6$	$0,11 \cdot 10^7$	$0,13 \cdot 10^7$
	η_F	$0,36 \cdot 10^6$	$0,76 \cdot 10^5$	$0,30 \cdot 10^5$	$0,22 \cdot 10^5$	$0,14 \cdot 10^5$
	G^*	$0,88 \cdot 10^4$	$0,29 \cdot 10^6$	$0,64 \cdot 10^6$	$0,85 \cdot 10^6$	$0,11 \cdot 10^7$
B, 0/100 /CPE/	γ_F	$0,17 \cdot 10^4$	$0,14 \cdot 10^6$	$0,42 \cdot 10^6$	$0,54 \cdot 10^6$	$0,75 \cdot 10^6$
	η_F	$0,24 \cdot 10^5$	$0,20 \cdot 10^5$	$0,13 \cdot 10^5$	$0,95 \cdot 10^4$	$0,64 \cdot 10^4$
	G^*	$0,68 \cdot 10^3$	$0,56 \cdot 10^5$	$0,29 \cdot 10^6$	$0,40 \cdot 10^6$	$0,60 \cdot 10^6$

0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0. Moduły zastępcze $G_{zi}(\omega)$ wyznaczono analogicznie jak poprzednio, wg wzoru (2.1). Tym razem są one jednak zależne od częstości wymuszeń, a nie od temperatury. Zestawienie tych wartości podano w tabelicy 4.

Tablica 4. Zestawienie wartości $G_{zi}(\omega)$

φ_{A1}	Częstość ω , 1/sek				
	0,0314	3,14	31,4	62,8	157
0	$0,68 \cdot 10^3$	$0,56 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$
0,1	$0,8 \cdot 10^3$	$0,68 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^5$
0,3	$0,98 \cdot 10^3$	$0,79 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^5$
0,5	$1,37 \cdot 10^3$	$1,08 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^5$	$10,6 \cdot 10^5$
0,7	$2,28 \cdot 10^3$	$1,72 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^5$	$10,6 \cdot 10^5$	$15,4 \cdot 10^5$
0,9	$6,74 \cdot 10^3$	$4,16 \cdot 10^5$	$15 \cdot 10^5$	$20 \cdot 10^5$	$28,1 \cdot 10^5$
1,0	$4,1 \cdot 10^5$	$14 \cdot 10^5$	$29 \cdot 10^5$	$35 \cdot 10^5$	$47 \cdot 10^5$

Dla stopionej mieszanki o składzie jak poprzednio, tzn. 50% wagowo PCW i 50% GPE można zestawić w oparciu o dane z tablic 3 i 4 następujący układ równań:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0,1 & 0,3 & 0,5 & 0,7 & 0,9 & 1,0 \\ 6,8 & 8 & 9,8 & 13,7 & 22,8 & 67,4 & 4050 \\ 5,6 & 6,8 & 7,9 & 10,8 & 17,2 & 41,6 & 143 \\ 2,9 & 3,2 & 3,9 & 5,2 & 7,8 & 15 & 29 \\ 4 & 4,4 & 5,5 & 7,2 & 10,6 & 20 & 35 \\ 6 & 6,6 & 8,1 & 10,6 & 15,4 & 28 & 47 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \\ \lambda_5 \\ \lambda_6 \\ \lambda_7 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 \\ 0,5 \\ 772 \\ 38 \\ 9,7 \\ 13,1 \\ 19,3 \end{vmatrix}$$

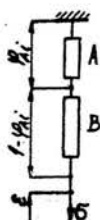
Układ tych równań jest spełniony (w przybliżeniu), gdy
 $\lambda_1 = 0,18$; $\lambda_2 = 0,32$; $\lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5 \cong 0$; $\lambda_6 = 0,32$;
 $\lambda_7 = 0,18$. Charakter rozkładu jest więc identyczny z wyznaczonym poprzednio, a wartości współczynników różnią się tylko nieznacznie /patrz rys. 4/.

Zakładając, że charakter rozkładu $\lambda(\varphi_A)$ jest znany, przeprowadzona zostanie próba wyznaczenia modułów $\tilde{\gamma}_F$ i lepkości η_F dla stopionych mieszanek 50/50 i 30/70 PCW i CPE, traktowanych jak ciała Maxwella. Tok postępowania będzie następujący.

1. Dla każdego z i - elementów wg rys. 2 wyznaczone zostaną dla określonej wartości ω zastępcze wartości modułu $\tilde{\gamma}_{F1}$ i lepkości η_{F1} , w oparciu o znane wartości $\tilde{\gamma}_{A,B}$ i $\eta_{A,B}$.
2. Na podstawie tych danych obliczone zostaną odpowiadające im wartości modułu $\tilde{\gamma}_{M1}$ i lepkości η_{M1} jak dla ciała Voigta.
3. Przez proste zsumowanie uzyska się końcowe wartości modułu $\tilde{\gamma}_M$ i lepkości η_M mieszanki, traktowanej jako ciało Voigta.
4. Z danych tych można powrócić do szukanego modułu $\tilde{\gamma}_F$ i lepkości η_F mieszanki, traktowanej jak ciało Maxwella.
5. Ponieważ $\tilde{\gamma}_F$ i η_F mogą być wyznaczone dla ciągu wartości ω , można więc w zakresie jednej strefy własności lepkością przewidywać również postać widma relaksacji.

A oto szczegóły postępowania. Dla szeregowego połączenia

dwóch elementów A i B o łącznej długości elementów równej



jedności, a udziale składników φ_{A1} oraz $(1 - \varphi_{A1})$, ogólne związki między naprężeniem σ , a odkształceniem ε mają postać

$$(3.2) \quad \begin{aligned} \pi_A \sigma \varphi_{A1} &= \Gamma_A \varepsilon_A \\ \pi_B \sigma (1 - \varphi_{A1}) &= \Gamma_B \varepsilon_B \\ \sigma &= \sigma_A = \sigma_B \end{aligned}$$

Rys. 5

Ponieważ $\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_B$, więc

$$(3.3) \quad \varepsilon = \left[\varphi_{A1} \frac{\pi_A}{\Gamma_A} + (1 - \varphi_{A1}) \frac{\pi_B}{\Gamma_B} \right] \sigma$$

czyli

$$(3.4) \quad \Gamma_A \Gamma_B \varepsilon = \left[\varphi_{A1} \pi_A \Gamma_B + (1 - \varphi_{A1}) \pi_B \Gamma_A \right] \sigma$$

Operatory π_A , π_B oraz Γ_A , Γ_B dla ciał A i B, traktowanych jako ciała Maxwella, mają wartość

$$\pi_A = \eta_A \frac{d}{dt} + \gamma_A \quad \Gamma_A = \gamma_A \eta_A \frac{d}{dt}$$

$$\pi_B = \eta_B \frac{d}{dt} + \gamma_B \quad \Gamma_B = \gamma_B \eta_B \frac{d}{dt}$$

Zatem równanie reologiczne $\sigma(\varepsilon)$ po jednokrotnym scałkowaniu, przy założeniu, że w chwili początkowej $\sigma(0) = \dot{\sigma}(0) = \dot{\varepsilon}(0) = 0$, przyjmie postać

$$\begin{aligned} & \left[\varphi_{A1} \gamma_A \gamma_B \eta_B + (1 - \varphi_{A1}) \gamma_A \gamma_B \eta_A \right] \sigma + \\ & + \left[\varphi_{A1} \gamma_B \eta_B \eta_A + (1 - \varphi_{A1}) \gamma_A \eta_A \eta_B \right] \dot{\sigma} = \\ & = \gamma_A \gamma_B \eta_A \eta_B \dot{\varepsilon} \end{aligned}$$

czyli

$$(3.5) \quad \sigma + \frac{\frac{\eta_A \eta_B}{\varphi_{A1} \eta_B + (1 - \varphi_{A1}) \eta_A}}{\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_B \varphi_{A1} + (1 - \varphi_{A1}) \gamma_A}} \dot{\sigma} = \frac{\eta_A \eta_B}{\varphi_{A1} \eta_B + (1 - \varphi_{A1}) \eta_A} \dot{\varepsilon}$$

Z porównania z równaniem $\sigma(\varepsilon)$ dla jednego elementu Maxwella

$$(3.6) \quad \sigma + \frac{\eta_F}{\gamma_F} \dot{\sigma} = \eta_F \dot{\varepsilon}$$

wynika, że zastępcze wartości lepkości i modułu mają postać

$$(3.7) \quad \eta_{F1} = \frac{\eta_A \eta_B}{\varphi_{A1} \eta_B + (1 - \varphi_{A1}) \eta_A}$$

$$\gamma_{F1} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_B \varphi_{A1} + (1 - \varphi_{A1}) \gamma_A}$$

Odpowiadające im wartości η_{M1} i γ_{M1} mają znaną postać

$$(3.8) \quad \eta_{M1} = \eta_{F1} \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega \eta_{F1}}{\gamma_{F1}}\right)^2} = \gamma_{F1} \frac{\zeta_1}{1 + \omega^2 \zeta_1^2}$$

$$\gamma_{M1} = \gamma_{F1} \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma_{F1}}{\omega \eta_{F1}}\right)^2} = \gamma_{F1} \frac{\omega^2 \zeta_1^2}{1 + \omega^2 \zeta_1^2}$$

gdzie $\zeta_1 = \frac{\eta_{F1}}{\gamma_{F1}}$

Dla całego elementu

$$(3.9) \quad \eta_M = \sum_n \eta_{M1} \lambda_1 \quad \gamma_M = \sum_n \gamma_{M1} \lambda_1$$

$$(3.10) \quad \eta_F = \eta_M \left[1 + \left(\frac{\gamma_M}{\eta_M \omega} \right)^2 \right] \quad \gamma_F = \gamma_M \left[1 + \left(\frac{\eta_M \omega}{\gamma_M} \right)^2 \right]$$

Przykład. Przyjmuje się, że $\varphi_{Ai} = 0; 0,1; 0,9; 1,0$: Zestawienie obliczonych modułów γ_{Mi} i γ_{Fi} oraz lepkości η_{Fi} i η_{Mi} dla $\omega = 3,14$ podano w tablicy 5.

Tablica 5. Wyniki obliczeń parametrów modeli zastępczych

φ_{Ai}	0 (PCW)	0,1	0,9	1,0 (CPE)
γ_{Fi}	$0,14 \cdot 10^6$	$0,14 \cdot 10^6$	$0,76 \cdot 10^6$	$0,16 \cdot 10^7$
η_{Fi}	$0,2 \cdot 10^5$	$0,22 \cdot 10^5$	$1,68 \cdot 10^5$	$0,1 \cdot 10^7$
γ_{Mi}	$2,37 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,47 \cdot 10^5$	$1,27 \cdot 10^6$
η_{Mi}	$1,63 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$1,14 \cdot 10^5$	$2,04 \cdot 10^5$

Dla mieszanki o składzie 50/50 jest $\lambda_1 = 0,18$;
 $\lambda_2 = 0,32$; $\lambda_3 = 0,32$; $\lambda_4 = 0,18$. Wobec tego

$$\gamma_M = \sum_{i=1}^4 \gamma_{Mi} \lambda_i = 3,25 \cdot 10^5$$

$$\eta_M = \sum_{i=1}^4 \eta_{Mi} \lambda_i = 8,36 \cdot 10^4$$

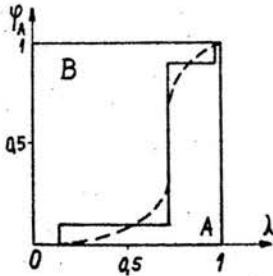
Skąd

$$\gamma_F = 0,53 \cdot 10^6 \quad \eta_F = 0,21 \cdot 10^6$$

Zmierzone - wg tablicy 3 -

$$\gamma_F = 0,47 \cdot 10^6 \quad \text{oraz} \quad \eta_F = 0,21 \cdot 10^6$$

Zgodność wyników jest więc bardzo dobra.



Rys. 6

Zostanie teraz założone, że dla mieszanki 30/70 jest: $\lambda_1 = 0,135$; $\lambda_2 = 0,6$; $\lambda_3 = 0,25$; $\lambda_4 = 0,015$ /rys. 6/.

Po wykonaniu obliczeń

$$\tilde{\gamma}_M = 9,98 \cdot 10^4 \quad \eta_M = 4,45 \cdot 10^4$$

Skąd

$$\tilde{\gamma}_F = 0,29 \cdot 10^6 \quad \eta_F = 0,675 \cdot 10^5$$

Zmierzono - wg tablicy 3 -

$$\tilde{\gamma}_F = 0,29 \cdot 10^6 \quad \eta_F = 0,76 \cdot 10^5$$

W tym przypadku zgodność wyników jest również zadowalająca.

4. Wnioski

1. Teoria blokowa F.O.K. daje zgodne wyniki obliczenia typu struktury tak dla stopów, jak i dla ciała stałego mieszanin polimerów PCW/CPE. Ponadto można ją stosować do danych eksperymentalnych uzyskiwanych zarówno w funkcji temperatury, jak i częstotliwości.
2. Mieszanki PCW/CPE w stanie stałym jak i w postaci stopionych mieszanin posiadają typ struktury sieć A w sieci B.
3. Możliwe jest w oparciu o teorię F.O.K. przewidywanie własności lepkościowych mieszanek polimerów w całym zakresie zmieszania składników w oparciu o znajomość rozkładu $\lambda(\varphi_A)$ dla jednego składu mieszanki. Wniosek ten jednak stosuje się tylko do układów dwufazowych mieszanek.
4. Wprowadzając zamiast nieokreślonych mechanicznie składowych bloków modele Maxwella lub Voigta można obliczyć składowe zespolonych modułów dynamicznych mieszanek poli-

merów, a także postaci widma relaksacji (długo znane są wyjściowe wartości parametrów wyznaczonych metodą dynamiczną).

Literatura

1. Manabe S., Takayanagi M. - Kogyo Kagaku Zasshi 525,70,1967
2. Rosen St.L. - Two-Phase Polymer Systems, Dep. of Chemical Eng., Carnegie Inst. of Technology, Pittsburg 1965
3. Fujino K., Ogawa Y., Kawai H. - Journ. of Appl. Polymer Science, vol. 8, 2147, 1964
4. Hemura S., Takayanagi M. - Journ. of Appl. Polymer Science, vol. 10, 113, 1966
5. Kunert K.A. - Polimery Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 7, 315, 1966
6. Kunert K.A. - W przygotowaniu do druku.