

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА НА ВЯЗКОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. М. Бартенев

Изучение вязкого течения полимеров всегда привлекало внимание исследователей в связи с тем, что вязкость является одним из важнейших свойств полимеров, тесно связанных с их строением, а также одной из основных технологических характеристик процессов переработки полимеров.

Обсуждаемые ниже закономерности течения линейных полимеров относятся только к одной стороне этого сложного явления и в то же время наименее изученной — к влиянию напряжения сдвига на вязкое течение. В дальнейшем рассмотрение будет ограничено той областью напряжений, где наблюдается «физическое» течение и не происходит разрыва и рекомбинации макромолекул, а также каких-либо изменений в химической структуре линейного полимера. Это «физическое» течение линейных полимеров характеризуется следующими отличительными свойствами:

- 1) высокой вязкостью в связи с большим молекулярным весом полимеров;
- 2) независимостью температурного коэффициента вязкости от молекулярного веса и напряжения;
- 3) особой ролью напряжения, обеспечивающего снижение вязкости в процессах переработки;
- 4) особой ролью высокоэластической деформации, развивающейся в вязком потоке полимера.

Ниже рассматриваются реологические свойства линейных полимеров в связи с их свойством (3) и частично (4).

В большинстве работ по изучению вязкого течения полизобутилена, натурального каучука, полистирола, расплавов полиэтилена и др. линейных полимеров величины напряжений не выходили за пределы интервала напряжений от 10^2 до 10^7 дин/см². Во всех этих опытах «химическое» течение, по-видимому, не играло существенной роли, за исключением, может быть, высоких температур, где наблюдалось некоторое изменение молекулярного веса и химического состава полимера. Отсутствие «химического» течения в некоторых случаях было доказано прямыми экспериментами [1, 2].

Ниже рассматривается установившийся процесс вязкого течения полимеров (при сдвиге), в связи с чем временной фактор из обсуждения исключается, а вязкость η определяется как отношение P / γ , где P — напряжение сдвига, γ — скорость деформации сдвига в установившемся процессе вязкого течения.

Зависимость вязкости от напряжения сдвига

В работах [1, 2] при исследовании полизобутилена было установлено, что этот линейный полимер характеризуется следующей зависимостью вязкости от напряжения сдвига:

$$\eta = \eta_0 e^{-\alpha P}, \quad (1)$$

где напряжение сдвига $P \geqslant 0$, η_0 и α — константы.

Рассмотрение данных, приведенных в литературе [3—5] для ряда линейных полимеров, приводит к выводу, что все линейные полимеры подчиняются уравнению (1). Следовательно, в реологическом отношении они выделяются в особый класс полимеров, так как их свойства отличаются как от низкомолекулярных полимеров, так и от разветвленных полимеров. Для первых $\alpha = 0$, и они представляют собой ньютоновские жидкости; для вторых α не является константой.

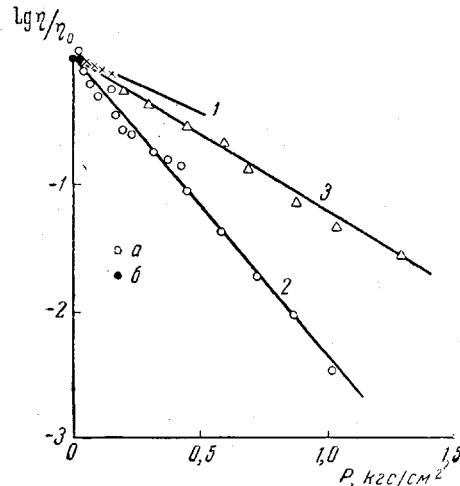


Рис. 1

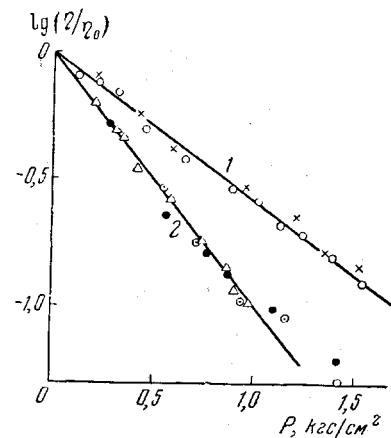


Рис. 2

Рис. 1 Зависимость между вязкостью и напряжением сдвига:

1 — полизобутилен с молекулярным весом 60 тыс. при 32° ($\lg \eta_0 = 6,16$); 2 — то же с молекулярным весом 900 тыс. при 80° ($\lg \eta_0 = 8,80$), по нашим данным (а) и по данным [18] (б); 3 — натуральный каучук с молекулярным весом 200 тыс. при 80° ($\lg \eta_0 = 6,96$), по данным [3]

Рис. 2. Зависимость между вязкостью и напряжением сдвига:

1 — полиэтилен высокой плотности с молекулярным весом 92 тыс. при 163° ($\lg \eta_0 = 4,17$) и 274° ($\lg \eta_0 = 3,52$); 2 — полиэтилен с молекулярным весом 178 тыс. при 151° ($\lg \eta_0 = 4,62$), 204° ($\lg \eta_0 = 4,10$), 264° ($\lg \eta_0 = 3,56$), по данным [4]

Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и 2, не только полизобутилен, но и другие линейные полимеры подчиняются уравнению (1) и характеризуются следующими свойствами: 1) независимостью α от температуры; 2) зависимостью постоянной α от молекулярного веса и структуры

Характеристики некоторых линейных полимеров

Полимер	Мол. вес	U , ккал/моль	α , см ² /кгс	Примечание
Полизобутилены	60 000	—	2,0	По нашим данным
	900 000	13,5	5,5	
Натуральный каучук	200 000	8,1	2,8	По данным [3]
Полиэтилен (линейный)	92 000	6,8	1,3	По данным [4]
Полиэтилен (слаборазветвленный)	178 000	9,8	2,3	
Полиэтилен (линейный)	43 000	7,5	2,3	По данным [5]
	51 000	7,5	4,1	
	65 000	7,5	7,8	

ры полимера (таблица). Независимость этой постоянной от температуры следует из данных Шотта и Кагана для полиэтилена (рис. 2), а также из данных Саундерса и Трелоара для натурального каучука, полученных при различных температурах. Оказывается, что данные для всех температур от 50 до 140° хорошо ложатся на одну и ту же прямую 3 (рис. 1), которая вычерчена по данным при 80°.

Из таблицы видно, что постоянная α возрастает с увеличением молекулярного веса для всех линейных полимеров. Однако некоторые полимеры одного и того же химического строения, полученные различными методами, могут обладать различными свойствами, что видно из данных для полиэтиленов, приведенных в таблице. Линейный полиэтилен с большим молекулярным весом, исследованный Шоттом и Каганом [4], имеет меньшее значение постоянной, чем полиэтилен с меньшим молекулярным весом, исследованный Тангом [5]. Это объясняется, по-видимому, различным характером надмолекулярных структур в полиэтиленах, полученных различными авторами, и указывает на то, что постоянная α является структурно чувствительной константой полимера.

Из приведенных результатов следует, что у линейных полимеров с уменьшением молекулярного веса наблюдается тенденция к уменьшению постоянной α и к постепенному приближению характера вязкого течения полимера к ньютоновскому.

О причинах влияния напряжения на вязкость линейного полимера

Для объяснения реологических свойств линейных полимеров естественно обратиться к теории Эйринга, предложенной им в 1936 г. [6] и развитой в последующих работах [7—9].

По Эйрингу вязкое течение происходит в результате перехода от равновероятной картины самодиффузионного перемещения кинетических единиц по всем направлениям пространства в покоящейся жидкости к несимметричному распределению вероятностей перехода частиц в вязком потоке, где перемещения частиц с наибольшей вероятностью происходят в направлении тангенциальной силы. При малых напряжениях сдвига распределение вероятностей является линейной функцией напряжения сдвига, вследствие чего скорость деформации сдвига пропорциональна напряжению сдвига P , т. е. наблюдается ньютоновское течение с постоянной вязкостью. При больших напряжениях линейное приближение нарушается и вязкость должна уменьшаться с увеличением напряжения.

Для системы, состоящей из одного сорта кинетических единиц, Эйринг предложил уравнение

$$\eta = \eta(0) \frac{z}{shz}, \quad (2)$$

где $z = \omega P / kT$ — величина, прямо пропорциональная напряжению сдвига и элементарному объему ω , приходящемуся на одну кинетическую единицу течения, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Теория Эйринга и последующие [7—9], приведшие к более точным уравнениям по сравнению с уравнением (2), предложены для систем, структура которых не изменяется при переходе от покоя к течению. Тем не менее, теория широко используется в литературе для описания аномально вязких свойств полимеров и их растворов, исходя из предположения, что механизм течения этих систем состоит в перемещении кинетических единиц (сегментов макромолекул) из одного равновесного положения в другое под действием теплового движения и напряжения.

Небольшая величина энергии активации течения линейных полимеров (от 7 до 15 ккал/моль), сравнимая с энергией активации течения низкомолекулярных органических жидкостей (2—3 ккал/моль), свидетельствует о небольших размерах кинетической единицы течения (сегмента). Различные известные методы оценки размеров сегментов макромолекул приводят к заключению, что сегмент течения содержит примерно 30—40 углеродных атомов в цепи главной валентности, что соответствует длине отрезка цепи 35—50 Å. Отсюда следует, что при расстоянии между

цепями в полимере $\sim 5 \text{ \AA}$ величина объема сегмента лежит в пределах от $0,9 \cdot 10^{-21}$ до $1,2 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

Подстановка характерной для полимеров величины объема сегмента ($\omega \cong 10^{-21} \text{ см}^3$) в уравнение (2) или более точные приводят к выводу, что эти уравнения вообще не дают какого-либо снижения вязкости в исследуемом интервале напряжений, так как $z \ll 1$ и $\eta = \eta(0)$. Снижение вязкости будет происходить лишь при гораздо больших напряжениях или $z \gg 1$, лежащих далеко за пределами измерений*. Этот результат находится, конечно, в резком несоответствии с реологическими свойствами линейных полимеров.

В связи с этим возникает вопрос о том, как же совместить механизм течения Эйринга, в котором кинетической единицей течения является сегмент, с неприменимостью уравнения (2) к полимерам. Ответ заключается в том, что для линейных полимеров нельзя считать «нулевую» вязкость $\eta(0)$ константой, не зависящей от напряжения, так как структура полимера при переходе от покоя к течению может существенно изменяться. Иначе говоря, следует предположить, что наблюдаемое снижение вязкости с увеличением напряжения сдвига связано только с разрушением структуры полимера.

В связи с этим нами [2] было предположено, что при течении разрушается надмолекулярная структура полимера, которая в температурной области, где полимер находится в вязко-текущем состоянии, отличается от пачечной структуры аморфных полимеров [10, 11].

Пачки, длина которых намного больше контурной длины макромолекул, при высоких температурах становятся неустойчивыми и распадаются. Однако некоторая молекулярная упорядоченность в полимере сохраняется в виде временных упорядоченных областей или «микропачек», состоящих из параллельно расположенных отрезков цепей. В отличие от пачек, эти отрезки цепей малы и сравнимы по длине с достаточно жестким и спрятанным отрезком цепи, который обычно и называется сегментом.

Под действием теплового движения происходит разрушение и образование «микропачек» путем отрыва и прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц. Чем выше температура, тем меньше среднее статистическое число неразрушенных микропачек, а следовательно, меньше и сопротивление течению. Напряжение также сдвигает равновесие между числом разрушенных и неразрушенных микропачек, так как препятствует восстановлению разрушенных микропачек. После отрыва цепи от микропачки напряжение способствует удалению ее с тем большей скоростью, чем больше напряжение. Вследствие этого вероятность восстановления микропачек уменьшается, поэтому среднее число неразрушенных микропачек и вязкость также уменьшаются. Процесс разрушения надмолекулярной структуры идет тем быстрее и тем дальше, чем больше напряжение и скорость течения.

Отрезки цепей, не входящие в данный момент в микропачки, изменяют свою конформацию со скоростью теплового движения, и за среднее время жизни микропачек они успевают много раз изменить свою конформацию. Так как время жизни микропачек значительно больше, чем время перехода свободных сегментов из одного равновесного положения в другое, то скорость вязкого течения зависит главным образом от скорости разрушения и восстановления микропачек, а вязкость от их среднего числа в единице объема полимера.

Среднее число микропачек уменьшается и с уменьшением молекулярного веса полимера. Различие в поведении низко- и высокомолекулярных полимеров может объясняться тем, что с уменьшением молекулярного

* Или же при величинах ω в сотни раз больших, но такие большие размеры кинетических единиц не могут быть согласованы с малыми значениями энергии активации.

веса число узлов — микропачек, образующих единую пространственную сетку, непрерывно уменьшается и при некотором молекулярном весе сплошная сетка не образуется. Поэтому низкомолекулярный полимер должен иметь структуру, отличную от высокомолекулярного, а его течение практически уже не будет связано с разрушением микропачек.

Критический молекулярный вес M_k , разграничающий низко- и высокомолекулярные полимеры, наблюдался как в полимерах, так и в их концентрированных растворах по точке перелома зависимости $\lg \eta$ от $\lg M$ [12—14]. Например, по данным Тагера с сотр. [14] для полизобутилена $M_k = 10\,000$.

Вывод уравнения вязкости

Исходя из рассмотренных выше представлений о структуре и механизме вязкого течения линейного полимера, можно высказать следующие предположения о свойствах линейного полимера.

Во-первых, вязкость η зависит от среднего статистического числа микропачек в единице объема полимера N , которые являются временными узлами пространственной сетки полимера. Так как в любом слое при установившемся процессе течения число микропачек пропорционально N , то и вязкость должна быть линейной функцией N :

$$\eta = \beta N + \eta_m, \quad (3)$$

где β — постоянная, η_m — минимальная вязкость полимера (при $N = 0$). Во-вторых, скорость уменьшения среднего числа микропачек с увеличением напряжения сдвига ($P \geq 0$) пропорциональна среднему статистическому числу микропачек:

$$dN / dP = -aN. \quad (4)$$

Отсюда следует, что

$$N = N_0 e^{-\alpha P}, \quad (5)$$

где N_0 — число микропачек в единице объема полимера до приложения внешней силы, a — постоянная, характеризующая скорость разрушения надмолекулярной структуры полимера с увеличением напряжения сдвига. Применение абсолютного значения напряжения сдвига обосновано тем, что процесс разрушения надмолекулярной структуры зависит от абсолютной величины напряжения, а не от его знака.

Учитывая условие (3) в тех пределах изменения N и напряжения сдвига, где величиной η_m можно пренебречь, приходим к уравнению (1), в котором $\eta_0 = \beta N_0$. Физический смысл пропорциональности между η_0 и N_0 состоит в том, что на каждую микропачку приходится при том же самом напряжении сдвига тем большая тангенциальная сила, чем меньше N_0 .

Число микропачек N_0 зависит от их устойчивости, которая зависит от температуры и энергии активации процесса отрыва сегмента от микропачки. Недавно Шишкиным и Милагиным [15] было установлено, что характер молекулярной ориентации при вытяжке линейного полимера в области высоких температур объясняется наличием у него временных узлов, причем число узлов изменяется с температурой по закону:

$$N_0 = \text{const} \cdot e^{U/kT}, \quad (6)$$

где U — энергия активации процесса разрушения временных узлов.

Если рассматривать эти узлы как микропачки, то, учитывая формулу (6), а также уравнения (3) и (5), получим

$$\eta = c_0 e^{U/kT} \cdot e^{-\alpha P} + \eta_m, \quad (7)$$

где постоянная c_0 и энергия активации U процесса вязкого течения линейного полимера, как следует из эксперимента, практически не зависят от

температуры и напряжения сдвига, но α изменяется, а U не изменяется с изменением молекулярного веса; c_0 — постоянная, зависящая от молекулярного веса M и структуры макромолекул; η_m — вязкость при $P \rightarrow \infty$, которой в обычных условиях опыта можно пренебречь как малой величиной *.

О существовании области ньютоновского течения у линейных полимеров

Из уравнения (1) следует, что у линейных полимеров не должно быть ньютоновской области течения при малых напряжениях, которая обычно наблюдается для дисперсных систем. Действительно, скорость падения

вязкости с увеличением напряжения сдвига

$$\frac{d\eta}{dP} = -\eta_0 \alpha e^{-\alpha P}$$

имеет максимальное значение $-\alpha \eta_0$ при $P \rightarrow 0$. Это значит, что именно при малых напряжениях сдвига должен наблюдаться наиболее резкий спад вязкости.

Этот вывод, между тем, находится в противоречии с многими работами [5, 8, 16—18], в которых доказывается, что линейные полимеры характеризуются ньютоновской областью течения при малых напряжениях.

Как показало внимательное рассмотрение, одна из возможных причин этого противоречия заключается в том, что часто применяется некорректный метод графического изображения результатов измерений вязкости. Так, например, принято строить кривые, выражающие зависимость вязкости η (или $\lg \eta$) от логарифма скорости деформации (рис. 3) или логарифма напряжения сдвига (рис. 4, I).

Рис. 3. Зависимость между вязкостью полизобутилена с молекулярным весом 900 тыс. и скоростью деформации сдвига в логарифмических координатах:

1 — данные Бартенева и Вишницкой [2];
2 — Ребиндера и Ивановой-Чумаковой [18],
кривая вычерчена по уравнению (1) при
 $\gamma = P/\eta$

Из рис. 3 можно сделать вывод, что полизобутилен с высоким молекулярным весом в области малых скоростей деформации имеет ньютоновский характер течения ($\eta = \text{const}$). Этот вывод, часто встречающийся в литературе, является недостаточно обоснованным. Это видно из того, что кривая на рис. 3, вычерченная по уравнению (1), также создает впечатление выхода на ньютоновскую область течения при малых деформациях сдвига. Объясняется это тем, что участок кривой вязкости, соответствующий весьма малым значениям деформации сдвига, при которых вязкость практически равна η_0 , растянут неограниченно влево вдоль отрицательной оси абсцисс.

Из рис. 4, I, взятого из статьи Танга [5], также можно сделать вывод, что полиэтилен имеет ньютоновскую область течения. Необоснованность этого вывода очевидна, если обратиться к тем же данным, изображенным на рис. 4, II в других координатах.

Таким образом, при создавшейся ситуации следует считать недоказанным существование области ньютоновского течения у полизобутилена и

* Впрочем, отклонение экспериментальных данных от прямой на рис. 2, а также в других случаях при больших напряжениях сдвига, вероятно, можно объяснить влиянием постоянной η_m в уравнении (7).

полиэтилена. Для выяснения этого вопроса необходимо провести очень тщательные исследования при весьма малых скоростях деформации сдвига. Можно лишь допустить, что при очень малых скоростях деформации сдвига течение полимера происходит с неизменной надмолекулярной структурой, так как последняя успевает полностью восстанавливаться в процессе течения. Поэтому существование области ньютоновского течения с $\eta = \text{const}$, где уравнение (1) неприменимо, вполне вероятно, причем границы этой области определяются стабильностью микрочаек и средним временем их жизни.

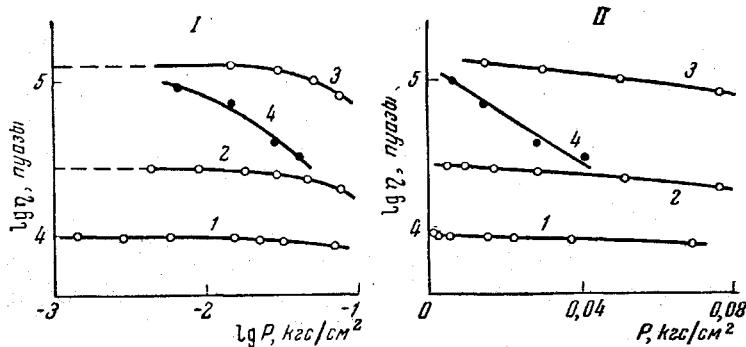


Рис. 4. Зависимости между вязкостью полиэтилена высокой плотности при 190° и напряжением сдвига в двух системах координат:

1 — фракция с молекулярным весом 43 тыс.; 2 — 51 тыс., 3 — 65 тыс.;
4 — нефракционированный полиэтилен, по данным [5]

Косвенное подтверждение этого предположения вытекает из следующего. При внимательном рассмотрении данных рис. 3 можно заметить, что экспериментальные точки в области малых скоростей деформации располагаются несколько выше кривой. Это явление можно объяснить эффектом Каргина и Соголовой [19]. Авторами показано, что вязкость полизобутилена при развертывании и выпрямлении макромолекул в процессе вязкого течения несколько возрастает. Так как с увеличением напряжения сдвига высокоэластическая составляющая вязкого потока возрастает, следовательно, должна возрастать и вязкость полимера. Этот относительно слабый эффект выявляется лишь в области очень малых напряжений, где в предполагаемой области ньютоновского течения разрушения надмолекулярной структуры еще не происходит.

При больших напряжениях (вероятно, больших 10^3 — 10^4 дин/см²) более мощный эффект снижения вязкости из-за разрушения надмолекулярной структуры является главным и определяет реологические свойства линейных полимеров.

Выводы

1. Теория вязкого течения Эйринга не объясняет реологических свойств линейных полимеров, в связи с чем предположено, что снижение вязкости с увеличением напряжения сдвига связано с разрушением надмолекулярной структуры, характерной для линейных полимеров в вязко-текущем состоянии.

2. Линейные полимеры в отношении реологических свойств выделяются в особый класс веществ, подчиняющихся экспоненциальной зависимости вязкости от напряжения $\eta = \eta_0 \exp(-\alpha P)$, где η_0 — функция температуры и молекулярного веса, α — постоянная, не зависящая от температуры и напряжения сдвига, но зависящая от молекулярного веса и надмолекулярной структуры полимера. С уменьшением молекулярного веса α уменьшается, обращаясь в нуль для низкомолекулярных полимеров, что означает переход к ньютоновскому течению.

3. Рассмотрен вопрос о существовании у линейных полимеров при малых напряжениях сдвига области ньютоновского течения. Показано, что хотя из общих соображений эта область должна существовать, однако убедительных экспериментальных доказательств в настоящее время не приведено. Обычные доказательства, которые основываются на анализе графической зависимости вязкости от логарифма напряжения или скорости деформации сдвига, являются ложными.

Московский педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
16 II 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **133**, 88, 1960.
2. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишникоя, Высокомолек. соед., **6**, 751, 1964.
3. D. Saunders, L. Treloar, IRI Trans., **24**, 92, 1948.
4. H. Schott, W. S. Kagan, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 175, 1961.
5. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **46**, 409, 1960.
6. H. Eyring, J. Chem. Phys., **4**, 283, 1936.
7. А. Тобольский, Р. Поузел, Г. Эйринг, Химия больших молекул, сб. № 2, Изд. ин. лит., 1948, стр. 206.
8. T. Ree, H. Eyring, J. Appl. Phys., **26**, 793, 800, 1955.
9. Г. М. Бартенев, Ж. физ. химии, **29**, 2007, 1955.
10. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
11. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, **144**, 1089, 1962.
12. T. Fox, P. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 221, 1951; J. Appl. Phys., **21**, 581, 1950.
13. F. Bueche, J. Appl. Phys., **24**, 423, 1953.
14. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Г. Траянова, Докл. АН СССР, **151**, 140, 1963.
15. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, Физ. твердого тела, **4**, 2681, 1963.
16. Н. В. Захаренко, Ф. С. Толстухина, Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., **22**, 168, 1960.
17. W. K. Kim, N. Hirai, T. Ree, H. Eyring, J. Appl. Phys., **31**, 358, 1960.
18. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., **18**, 429, 1956.
19. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 540, 551, 1949.

EFFECT OF THE SHEARING STRESS ON THE VISCOSITY OF LINEAR POLYMERS

G. M. Bartenev

Summary

General rheological properties of linear polymers are discussed on the basis of available experimental data on the effect of the shearing stress upon the viscosity of steady state flow. It has been shown that Eyring's theory cannot explain the rheological properties of the linear polymers. In view of this it has been proposed that the decrease in viscosity with increase in shearing stress is associated with breakdown of the supramolecular structure characteristic of linear polymers in the state of viscoous flow. It has been shown that in respect of their rheological properties linear polymers form a special class of compounds showing an exponential dependence of the viscosity on the shearing stress: $\eta = \eta_0 \exp(\alpha P)$, where η_0 is a function of temperature and molecular weight, and the constant α is independent of temperature and shearing stress, but depends on the molecular weight and the supramolecular structure of the polymer. The value of α diminishes with decrease in molecular weight and for low molecular polymers reduces to zero which means transition to Newtonian flow. It has been shown on the basis of theoretical considerations that there should exist a region of Newtonian flow in linear molecules at low shearing stresses, but there is at present no convincing experimental data to confirm this view. The proofs often given in the literature are invalid, because they are based on analysis of the graphic dependence of the viscosity on the logarithm of the stress or the logarithm of the rate of shearing deformation.