

УДК 678.01:53

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ**

Г. М. Бартенев

Течение различных аномально-вязких систем исследуется на ротационных вискозиметрах либо при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma} = \text{const}$, либо при постоянном напряжении сдвига $P = \text{const}$. Оба метода в неустановившемся периоде течения отражают некоторые различия в поведении системы при различных режимах испытания. Однако, каким путем достигается установившееся течение, совершенно безразлично, так как между скоростью деформации вязкого течения $\dot{\gamma}$, напряжением сдвига P и вязкостью установившегося течения $\eta = P/\dot{\gamma}$ имеется вполне однозначная связь.

Энергия активации вязкого течения полимера U обычно определяется из формулы, аналогичной формуле Френкеля — Андраде для низкомолекулярных простых жидкостей

$$\eta = A e^{U/kT}, \quad (1)$$

где η — вязкость установившегося процесса течения. Величина A в установленном процессе не зависит от времени. Поэтому в координатах $\lg \eta$, $1/T$ из наклона прямой может быть определена энергия активации, если считать ее величиной, не зависящей от температуры.

Так как метод $\dot{\gamma} = \text{const}$ наиболее распространен, то в большинстве работ энергия активации определяется по экспериментальным данным, полученным при этом режиме. Как это ни странно, энергия активации, определенная из этих данных, находится в резком несогласии с энергией активации, определенной для тех же полимеров из данных, полученных методом $P = \text{const}$. Формальная причина этого расхождения, как показывает анализ данных, состоит в том, что неявно допускается, что величина A в формуле (1) считается не зависящей от температуры при обоих режимах испытания.

Для сравнения результатов определения энергии активации двумя методами в НИИ резиновой промышленности были получены данные при двух режимах испытания для образцов полизобутилена одной партии изготовления и технологической истории. До сих пор кусок полимера с данной конкретной технологической историей, как правило, исследовался либо при одном, либо при другом режиме испытания. Это замечание существенно, так как один и тот же полимер, синтезированный и подвергшийся переработке и хранению в различных невоспроизводимых технологических условиях, имеет разную структуру и свойства. Вследствие этого не всегда можно сопоставлять данные различных исследователей, полученные, казалось бы, для одного и того же полимера.

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости вязкости полизобутилена ($M_v = 900\,000$) в соответствующих координатах, полученные при режимах $\dot{\gamma} = \text{const}$ (рис. 1) и $P = \text{const}$ (рис. 2). Из этих данных

следует, что с увеличением скорости деформации сдвига энергия активации уменьшается до 2 ккал/моль, тогда как от напряжения сдвига она не зависит (рис. 2) и равна 13,5 ккал/моль.

Это противоречие было замечено давно и обсуждалось неоднократно [1—3]. Вывод, к которому пришли Ри и Эйринг, заключался в том, что

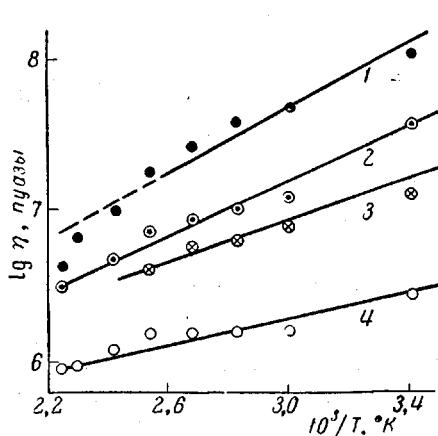


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости между логарифмом вязкости полизобутилена и обратной абсолютной температурой при различных скоростях деформации сдвига $\dot{\gamma}$

1 — 0,015; 2 — 0,067; 3 — 0,13; 4 — 0,59 сек⁻¹, по данным З. Г. Поваровой

Рис. 2. Зависимость между логарифмом вязкости полизобутилена и обратной температурой при различных напряжениях сдвига:

1 — 0,17; 2 — 0,31; 3 — 0,52; 4 — 0,73 кГ/см², по данным Л. А. Вишницкой

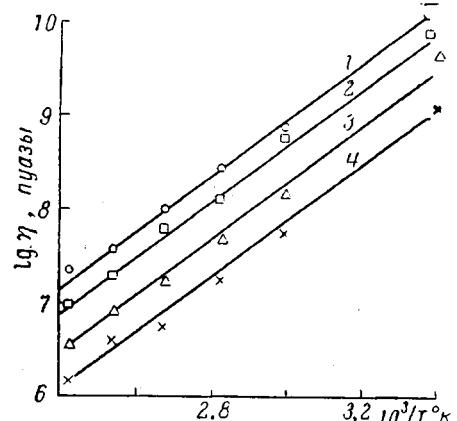


Рис. 2

согласовать расхождение можно, только допустив некоторые произвольные предположения, делающие теорию Эйринга некорректной. Таким образом, полной ясности в причине расхождения до сих пор в литературе нет, и во многих работах энергия активации по-прежнему определяется неверно.

В настоящее время твердо установлено (см., например, [4—6]), что линейные полимеры (в определенных температурных границах, при напряжениях сдвига от 0 до 10^7 дин/см²) подчиняются следующей зависимости

Таблица 1 Типичные при установившемся вязком потоке:

Энергия активации вязкого течения некоторых полимеров

$$\eta = C\varphi(P)e^{U/kT}, \quad (2)$$

Полимер	ккал/моль
Полиэтилен линейный	7
Полиэтилены разветвленные	12—15
Натуральный каучук	8
Полизобутилена	10—13
Бутадиенстирольные каучуки (типа СКС-30)	9—13

где P — величина напряжения сдвига ($P \geq 0$), $\varphi(P)$ — функция напряжения сдвига, причем $d\varphi/dP < 0$; постоянная C зависит от молекулярного веса, природы и структуры полимера, а для смесей полимеров — от состава, природы и количества активного наполнителя [7]. Энергия активации вязкого течения многих полимеров в пределах ошибок измерений не зависит в определенных

границах изменений от молекулярного веса, активного наполнителя, температуры и напряжения сдвига (рис. 2), но зависит от природы и структуры полимера (табл. 1). Природа независимости U от P рассматривалась в работах [4, 6].

Учитывая сказанное, уравнение (2) запишем иначе

$$\lg \eta = \lg [C\varphi(P)] + \frac{U}{2,3kT}. \quad (3)$$

Следовательно, при $P = \text{const}$ соответствующие зависимости (рис. 2) должны быть прямыми, параллельными друг другу, так что $d \lg \eta / d(1/T) = U/2,3k$ независимо от величины напряжения сдвига.

Учитывая, что $P = \eta \dot{\gamma}$, уравнение (2) можно записать в виде

$$\lg \eta = \lg C + \lg \varphi(\eta \dot{\gamma}) + \frac{U}{2,3kT}, \quad (4)$$

где при режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$, $\eta \dot{\gamma} = P(T)$. Поэтому, учитывая, что $\varphi(P)$ — убывающая функция, получим

$$d \lg \eta / d(1/T) = \frac{U}{2,3k} - \left| \frac{d \lg \varphi(P)}{dP} \right| \frac{\dot{\gamma} d\eta}{d(1/T)}. \quad (5)$$

Все выражения в этом уравнении рассчитываются при условии $\dot{\gamma} = \text{const}$.

Уравнение (5) упростится, если записать конкретный вид функции $\varphi(P) = e^{-\alpha P}$,

предложенный в работе [4] для линейных полимеров:

$$d \lg \eta / d(1/T) = \frac{U}{2,3k} - \frac{\alpha \dot{\gamma}}{2,3} \frac{d\eta}{d(1/T)}. \quad (6)$$

Заметим, что при $\dot{\gamma} = \text{const}$, $\eta = \eta(P, T)$ с понижением температуры будет одновременно возрастать за счет температурного члена в формуле (2) и уменьшаться за счет возрастания напряжения сдвига. В результате изменение η с температурой будет несколько скомпенсировано. Как показывает опыт $d\eta / d(1/T)$ — величина положительная.

Производная логарифма вязкости по обратной температуре в уравнении (5) или (6) — величина, определяемая экспериментально из наклона прямых (рис. 1). Она зависит также и от второго члена в правой части, который возрастает с увеличением $\dot{\gamma} = \text{const}$. Определение энергии активации без учета этого члена, что обычно и делается, является ложным, за исключением очень малых скоростей течения. Последнее ясно из того, что при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ второй член в уравнении (5) исчезает. Поэтому при малых $\dot{\gamma}$ энергия активации может быть определена приблизительно правильно, а при экстраполяции на нулевую скорость течения — вполне точно. По-видимому, впервые на это обратили внимание Бестул и Бельчер [1].

Данные Шотта и Кагана [3] наглядно подтверждают сказанное (рис. 3). Энергия активации линейного полиэтилена при изменении $\dot{\gamma} = \text{const}$ от 0 до 1600 сек^{-1} , по данным этих авторов, падает от 7,0 до 2,2 ккал/моль, а при изменении напряжения сдвига от 0 до $1,5 \text{ кГ/см}^2$ она не зависит от напряжения и равна 7,0 ккал/моль.

Из уравнения (5) следует также, что если при $P = \text{const}$ температурные зависимости вязкости (рис. 2) считать линейными, то при $\dot{\gamma} = \text{const}$

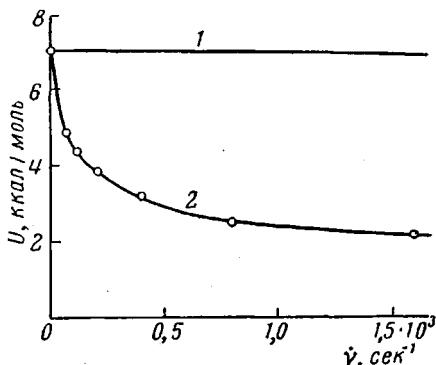


Рис. 3. Истинное значение (1) и ложные значения энергии активации (2) при различных скоростях деформации сдвига для линейного полиэтилена, по данным Шотта и Кагана

они же будут выражаться кривыми. Это, впрочем, заметно по данным рис. 1 и подтверждается другими данными [3]. Если не обращать на это внимание, то можно ошибочно принять, что в исследуемом интервале температур энергия активации заметно зависит от температуры.

Таким образом, уменьшение энергии активации при определении методом $\dot{\gamma} = \text{const}$ — кажущееся и объясняется тем, что U определяется из данных, которым соответствуют различные напряжения сдвига при различных температурах, т. е. неясно сопоставляются различные напряженные

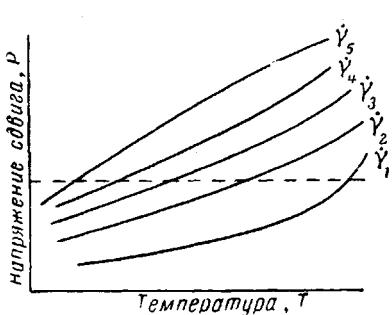


Рис. 4. Схематическое изображение семейства кривых при различных $\dot{\gamma} = \text{const}$
 $\dot{\gamma}_5 > \dot{\gamma}_4 > \dot{\gamma}_3 > \dot{\gamma}_2 > \dot{\gamma}_1$

Рис. 5. Температурная зависимость логарифма вязкости полизобутилена при напряжении сдвига $0,52 \text{ кГ/см}^2$ в интервале от 20 до 170° , по данным, полученным: 1 — при режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$; 2 — при режиме испытания $P = \text{const}$

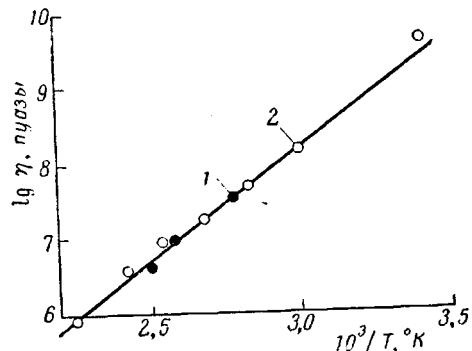


Рис. 5

состояния. Непонимание этого часто приводит к неправильным трактовкам механизма процесса течения полимеров (см., например, [8]).

Между тем, простой обработкой данных, полученных методом $\dot{\gamma} = \text{const}$, можно правильно определить энергию активации, если имеется семейство температурных зависимостей при различных скоростях деформации (рис. 4). Точки пересечения кривых со штриховой прямой соответствуют разным скоростям деформации сдвига $\dot{\gamma}$ при различных температурах, но при постоянном напряжении сдвига P . Из этих данных строится зависимость $lg \eta$ от $1/T$, и из наклона прямой находится энергия активации *. Например, для исследуемого полизобутилена энергия активации оказалась той же ($13,5 \text{ ккал/моль}$), что из опытов при постоянном напряжении сдвига. Совпадение результатов хорошо видно из данных рис. 5.

Следовательно, правильно определенная энергия активации не зависит ни от напряжения сдвига, ни от скорости деформации сдвига и является инвариантом вязкого течения полимера.

В табл. 1 приведены наиболее достоверные данные об энергии активации для некоторых линейных полимеров. Замечено, что хорошо выраженные линейные полимеры обычно дают низкую энергию активации ($7-8 \text{ ккал/моль}$), а разветвленные — высокую ($13-14 \text{ ккал/моль}$). Последние, кроме того, не обнаруживают вполне определенного значения U в связи с тем, что степень разветвления их сильно варьируется. Полиэтилены низкой плотности, например, полученные различными лабораториями и фирмами, имеют различную степень разветвления и различные энергии активации. Полизобутилены — линейные полимеры — представляют собой отклонение от этого правила.

* К тому же результату можно прийти, если имеется семейство кривых в координатах $lg \cdot \dot{\gamma}, P$ при различных температурах.

Танг [9] установил, что ответственными за высокую энергию активации у полиэтиленов низкой плотности являются скорее длинные разветвления, чем короткие. Это согласуется с предположением Шотта и Кагана [3] о том, что большая энергия активации у разветвленных полиэтиленов объясняется снижением гибкости цепей и увеличением размера сегмента течения.

Для полиизобутилена температурная зависимость вязкости в координатах, изображенных на рис. 5, выражается прямой в довольно широком интервале температур (от 20 до 170°), что свидетельствует практически о независимости энергии активации вязкого течения полиизобутилена в этом интервале.

Однако в более широком интервале температур (от -9 до +217°) полиизобутилен, по данным Фокса и Флори [10], дает в тех же координатах слабую нелинейную зависимость. Поэтому в общем случае следует считать, что энергия активации вязкого течения полимеров является более или менее слабой функцией температуры. Отсюда немедленно следует вопрос о том, каков же смысл энергии активации, определяемый рассмотренным выше методом. Для того чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к схеме (рис. 6), выражающей температурную зависимость энергии активации. Так как U , по предположению, слабая функция температуры, то в исследуемом интервале температур с некоторым приближением можно воспользоваться линейной зависимостью:

$$U = U(T_0) + (\partial U / \partial T)_{T_0}(T - T_0), \quad (7)$$

которую можно выразить иначе

$$U = U_0 - bT, \quad (8)$$

где

$$U_0 = U(T_0) - T_0(\partial U / \partial T)_{T_0}; \quad b = -(\partial U / \partial T)_{T_0} > 0,$$

а T_0 — температура, лежащая в середине интервала измерений (рис. 6).

Учитывая (8), в уравнении (2) следует вместо U записать U_0 , а вместо постоянной C ввести постоянную

$$C_0 = Ce^{-b/T_0}.$$

Следовательно, уравнение (8), не изменяя вида закона (2), уточняет смысл постоянных. Таким образом, на опыте определяется U_0 — энергия активации, экстраполированная на абсолютный нуль, которая, по-видимому, мало отличается от значений энергии активации в исследуемом интервале температур, если трактовать ее как энергию активации разрыва вторичных поперечных связей или временных узлов сетки [4].

Дальнейшие исследования температурной зависимости энергии активации вязкого течения необходимы для уточнения природы течения полимеров и метода определения энергии активации.

Выводы

Сформулированы условия экспериментального определения энергии активации вязкого течения полимеров и уточнен физический смысл ее.

Государственный педагогический
институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
7 I 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Bestul, H. V. Belcher, J. Appl. Phys., **24**, 696, 1953.
 2. T. Ree, H. Eyring, J. Appl. Phys., **26**, 793, 1955.
 3. H. Schott, W. S. Kaghan, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 175, 1961.
 4. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **133**, 88, 1960.
 5. Н. В. Захаренко, Ф. С. Толстухина, Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., **22**, 168, 1960.
 6. F. D. Dexter, J. Appl. Phys., **25**, 1124, 1954.
 7. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Коллоидн. ж., **24**, 121, 1962.
 8. H. A. Pohl, C. G. Gogos, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 67, 1961.
 9. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **46**, 409, 1960.
 10. T. Fox, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2384, 1948.
-

DETERMINATION OF THE ACTIVATION ENERGY OF POLYMERIC VISCOS FLOW FROM EXPERIMENTAL DATA

G. M. Bartenev

Summary

The reasons for the deviation of the results of activation energy determinations of viscous flow of polymers from constant shearing rate and constant shearing stress data have been examined. It has been concluded that the activation energy determined by the method of $\dot{\gamma} = \text{const}$ is erroneous and lacks physical meaning. However, the activation energy can be determined from these same data if the viscosity η be compared at definite values for the shearing stress and differing temperatures. The physical meaning of the quantity determined has been modified, assuming that there is a temperature dependence of the activation energy.