

УДК 678.01:53+678.742

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая

Вязкое течение полиизобутилена (ПИБ), как линейного полимера, изучалось многими исследователями при различных напряженных состояниях [1—6]. Несмотря на то, что этот линейный полимер привлекал наибольшее внимание исследователей, многие его реологические свойства не ясны и противоречивы.

В этой работе основное внимание было обращено на наименее изученную сторону реологических свойств ПИБ — влияние напряжения сдвига на вязкое течение. Исследовался ПИБ с высоким молекулярным весом (900 000). Низкомолекулярный ПИБ (60 000) был исследован ранее [6].

Метод исследования

При анализе прежних работ было обращено внимание на то, что обычно в опытах применялись малые напряжения. В результате всегда получалась (при заданном напряжении) типичная кривая деформации (рис. 1). Участок I соответствует неуставновившейся, а II — установившейся стадии вязкого течения, причем на первой стадии одновременно с вязкой нарастает и высокоэластическая составляющая деформации до тех пор, пока не достигнет равновесного значения.

Из существующих двух методов исследования вязкого течения полимеров, при постоянной скорости деформации сдвига $d\gamma/dt = \dot{\gamma} = \text{const}$ и при постоянном напря-

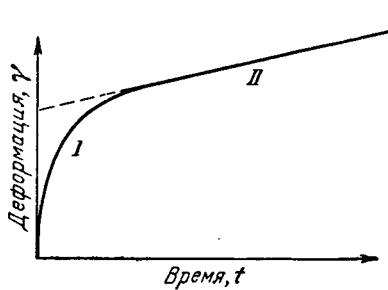


Рис. 1. Типичная кривая деформации сдвига $\gamma(t)$ линейного полимера при малом постоянном напряжении сдвига $P = \text{const}$

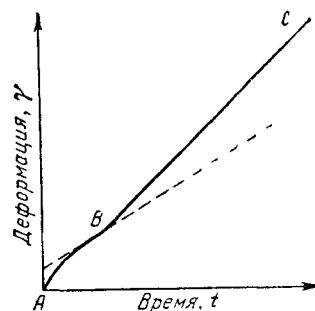


Рис. 2. Кривая деформации сдвига $\gamma(t)$ линейного полимера при большом постоянном напряжении сдвига $P = \text{const}$

жении сдвига $P = \text{const}$, был выбран последний по соображениям, которые будут ясны при обсуждении результатов. Реализация относительно больших напряжений возможна на ротационных вискозиметрах, один из которых [7] применялся в наших опытах.

Интервал напряжений сдвига, в котором производили измерения, находился между 0,01 и 1 кГ/см², а соответствующие скорости деформации изменялись в пределах пяти десятичных порядков. Исследование производили в интервале температур

от 20 до 140°. Основные измерения производили при температуре, примерно равной 80°.

При малых напряжениях кривые деформации имели обычный характер (рис. 1), при больших — наблюдали кривые с перегибом (рис. 2). Все данные обрабатывали графическим методом с тем, чтобы определить скорость деформации $\dot{\gamma}$ в процессе течения, причем $\dot{\gamma}$ — общая скорость деформации, состоящая из скорости вязкой составляющей и скорости высокоэластической составляющей, а скоростью упругой составляющей пренебрегается, так как величина упругой составляющей лежит далеко за пределами ошибок измерений и развивается за доли секунды, не регистрируемые прибором. Соответственно начальный период приложения напряжения от 0 до $P = \text{const}$, в течение которого скорость деформации сдвига быстро возрастала до максимального значения, не изменился. Поэтому все последующие данные относятся к отсчетам через 1—2 сек. после приложения напряжения, когда можно считать, что $P = \text{const}$.

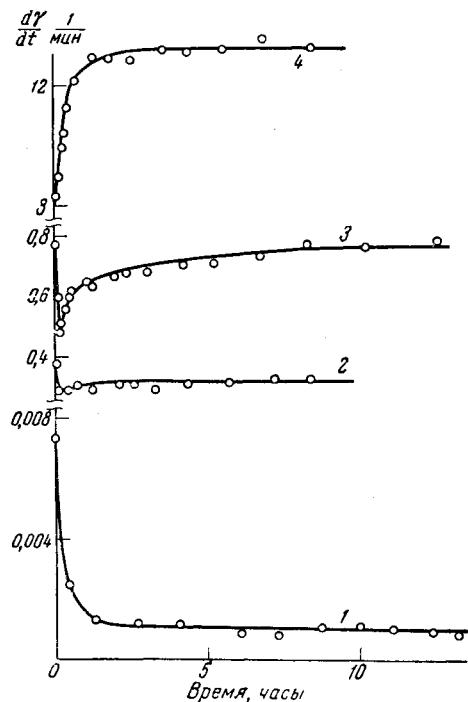


Рис. 3. Кривые изменения скорости деформации сдвига $\dot{\gamma}$ в процессе деформации полизобутилена высокого молекулярного веса при 83° и различных постоянных напряжениях сдвига:

1 — 0,014; 2 — 0,31; 3 — 0,45; 4 — 1,01 kG/cm^2

вится равной пулю (тем скорее, чем меньше молекулярный вес и выше температура). Одновременно вязкая составляющая скорости деформации непрерывно нарастает, а вязкость η непрерывно уменьшается, пока не достигается установившийся режим. Наложение падающей и возрастающей характеристик обеих составляющих скорости деформации сдвига дает наблюданную кривую скорости деформации с минимумом.

Уменьшение вязкости в процессе течения ПИБ является новым эффектом, который на первый взгляд вступает в противоречие с противоположным эффектом возрастания вязкости, обнаруженным Каргином и Соголовой у полизобутилена [2]. Последний, как показано авторами, связан с развертыванием и выпрямлением макромолекул в процессе деформации. Этот эффект может объяснить только монотонно падающую характеристику скорости деформации сдвига, наблюдавшуюся при малых напряжениях (рис. 3).

* На кривых в координатах P, t , полученных методом $\dot{\gamma} = \text{const}$, вместо минимумов должны получаться максимумы, что наблюдалось в работе [8] для низкомолекулярного ПИБ ($M = 40\,000$).

Особенности неустановившейся стадии течения. Характер изменения скорости деформации со временем (рис. 3) резко меняется при увеличении напряжения. При малых напряжениях скорость монотонно падает, что соответствует кривой на рис. 1. При больших напряжениях наблюдаются кривые с минимумом, что соответствует кривой на рис. 2. Минимум тем резче и тем ближе сдвигнут к оси ординат, чем больше напряжение сдвига и выше температура. При больших напряжениях он практически сливаются с осью ординат. Аналогичные закономерности раньше наблюдались на каучуке СКС-30 и, по-видимому, представляют собой общее явление для всех линейных полимеров [7].

Резкое падение скорости деформации в самом начале опыта объясняется замедлением развития высокоэластической составляющей, скорость которой сравнительно скоро становится равной пулю (тем скорее, чем меньше молекулярный вес и выше температура). Одновременно вязкая составляющая скорости деформации непрерывно нарастает, а вязкость η непрерывно уменьшается, пока не достигается установившийся режим. Наложение падающей и возрастающей характеристик обеих составляющих скорости деформации сдвига дает наблюданную кривую скорости деформации с минимумом.

Уменьшение вязкости в процессе течения, наблюдаемое при относительно больших напряжениях, может быть объяснено либо изменением исходной надмолекулярной структуры полимера, роль которой была отмечена ранее в работе [9], либо уменьшением молекулярного веса в процессе течения.

Изменение молекулярного веса контролировали по вязкости. Оказалось, что в условиях наших опытов молекулярный вес не изменялся при температурах до 100°, а выше изменялся незначительно, вплоть до 140°. Поэтому приведенные результаты, полученные в основном ниже 100°, нельзя объяснить уменьшением молекулярного веса в процессе течения.

Одновременно с этим были поставлены опыты с целью выяснить проходит ли паряду с «физическим» и «химическим» течение. Ранее аналогичные опыты были проведены для полимера СКС-30 [7]. Так как ПИБ трудно поддается сшиванию, то нами был взят близкий к нему по структуре бутилкаучук, который в тех же условиях опыта, после сшивания непрерывными химическими — S — связями, показал отсутствие вязкого течения (вязкость больше 10^{13} пуз). Это прямым образом указывает на то, что в пределах напряжений сдвига до нескольких $\text{kГ}/\text{м}^2$ в каучукоподобных полимерах наблюдается в основном «физическое» течение, а уменьшение вязкости в процессе течения объясняется изменением структуры каучукоподобного полимера.

Молекулярная модель каучукоподобного полимера при высоких температурах. В работах Каргина с сотр. [10, 11] обнаружена молекулярная упорядоченность не только у твердых полимеров, но и у ряда каучуков. Чем ниже температура, тем лучше выявляется надмолекулярная структура у каучуков. В связи с этим структуру каучукоподобных полимеров нельзя рассматривать как хаотическое переплетение макромолекул. С другой стороны, в отличие от твердых аморфных полимеров, пачки в каучукоподобных полимерах не являются стабильными образованиями. При достаточно высоких температурах (в вязкотекущем состоянии) пачки, как фибриллярные образования, становятся неустойчивыми из-за слабых межмолекулярных сил между цепями каучукоподобных полимеров и интенсивного теплового движения, вследствие чего они распадаются. Однако вполне вероятно, что остаточные процессы упорядочения все же остаются при высоких температурах. Так, вместо фибрилл-пачек, длина которых намного длиннее макромолекул, возможно, образуются упорядоченные микрообласти * или «микропачки». Последние являются своего рода зародышами, из которых при низких температурах формируются настоящие пачки.

Микропачки представляют собой структуры, которые постоянно разрушаются в одних местах и образуются в других, так что время их жизни при высоких температурах составляет малую величину по сравнению с временем наблюдения **. За достаточно большое время наблюдения структура полимера при высоких температурах воспринимается в среднем как структура хаотически переплетенных цепей.

В связи с этим молекулярную модель ПИБ можно рассматривать как сетку, временными узлами которой являются микропачки. Отрезки цепей, не входящие в данный момент в микропачки, изменяют свою конформацию со скоростью теплового движения и за время жизни микропачки они успевают много раз изменить свою конформацию.

Так как время жизни микропачек значительно больше, чем время перехода сегментов, не входящих в микропачки, из одного равновесного

* Они имеют такую же общую природу как и области ближнего порядка в жидкостях, но отличаются большей устойчивостью и большей упорядоченностью, так как отрезки цепей, входящих в микропачку, располагаются примерно параллельно друг другу.

** Время жизни микропачек, по-видимому, значительно больше, чем время перехода свободных сегментов (не входящих в микропачки) из одного равновесного положения в другое.

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.

При малых напряжениях течение полимера происходит практически с неразрушенной структурой, так как в процессе медленного течения среднее число микропачек не меняется. В соответствии с этим при малых напряжениях превалирует эффект Каргина и Соголовой, в результате чего наблюдаются монотонные зависимости (рис. 3). При больших же напряжениях разрушенные микропачки не успевают полностью восстанавливаться и течение происходит в условиях частично разрушенной структуры полимера. Процесс разрушения идет тем быстрее и тем дальше, чем больше напряжение. С увеличением напряжения процесс разрушения надмолекулярной структуры и связанный с ним эффект уменьшения вязкости является главным, вследствие чего скорость вязкого течения возрастает, несмотря на увеличение высокоэластической составляющей деформации.

В установившемся процессе течения, когда скорость течения становится постоянной (кривая выходит на прямолинейный участок, параллельный оси напряжений), среднее число распавшихся микропачек равно среднему числу восстановленных за единицу времени.

Закономерности установившегося процесса течения. В установившемся процессе течения вязкая составляющая скорости деформации в точности равна наблюдаемой скорости деформации сдвига $\dot{\gamma}$, так как высокоэластическая составляющая скорости деформации равна нулю.

Кроме известного степенного закона Освальда-де-Вила, выражающего связь между напряжением и скоростью деформации сдвига, для полимеров применяется уравнение Айзеншитца [12]:

$$d\gamma / dt = P / \eta_0(1 + \beta P^2), \quad (1)$$

а также уравнение Ферри [3]:

$$d\gamma / dt = P / \eta_0(1 + \alpha P), \quad (2)$$

где β и α — постоянные.

Оба уравнения проверялись при небольших напряжениях сдвига и преимущественно на полимерах с небольшими молекулярными весами. Лидерман [4] отмечает, что для полимеров лучше подходит формула Ферри.

В области весьма малых напряжений сдвига, согласно этим уравнениям, течение происходит с вязкостью η_0 , не зависящей от напряжения, что и наблюдалось на полимерах главным образом с невысоким молекулярным весом [1, 5, 6, 13]. Для других полимеров область ньютоновского течения не наблюдается, так как с увеличением молекулярного веса или при введении активного наполнителя эта область практически исчезает [6]. Наши данные также подтверждают это.

Ни одно из предложенных уравнений не описывает вязкое течение ПИБ в исследованном нами интервале напряжений. Для ПИБ закон течения лучше всего выражается следующим уравнением, предложенным в работе [7]:

$$d\gamma / dt = (P / \eta_0) e^{\alpha P}, \quad (3)$$

где P — напряжение сдвига ($P \geq 0$), η_0 — вязкость при бесконечно малом напряжении, α — константа, не зависящая от температуры и равная для ПИБ $5,5 \text{ см}^2/\text{кГ}$. При малых напряжениях ($P \ll \alpha^{-1}$) это уравнение совпадает с уравнением (2).

Вязкость ПИБ $\eta = P / \dot{\gamma}$ в соответствии с уравнением (3), равна

$$\eta = \eta_0 e^{-\alpha P}. \quad (4)$$

Из данных рис. 4 можно оценить степень достоверности этой формулы.

Из трех величин P , γ и η физическим параметром, определяющим процесс установившегося течения, следует считать напряжение сдвига, так как вязкость $\eta(P)$ и $\gamma = P / \eta(P)$ являются однозначными функциями этого параметра. Так как между γ и P в установившемся режиме течения имеется вполне однозначная связь, то безразлично каким способом достигается установившееся течение (методом $\gamma = \text{const}$ или $P = \text{const}$). Однако исследование неустановившегося течения предпочтительнее.

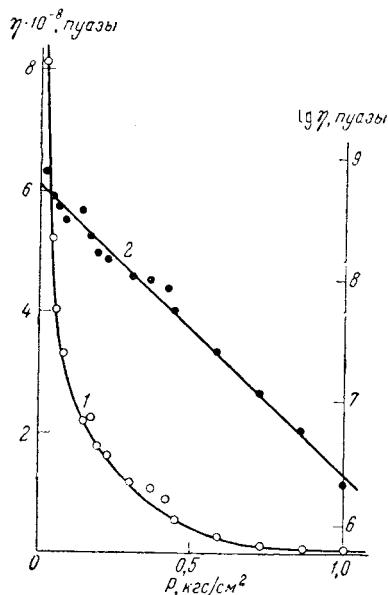


Рис. 4

Рис. 4. Вязкость (1) и логарифм вязкости (2) полизобутилена в установившемся режиме течения при 80° в зависимости от напряжения сдвига

Рис. 5. Зависимость между логарифмом отношения вязкости полизобутилена при данной температуре η к вязкости при 20° η_{20} и обратной абсолютной температурой

Данные получены при различных напряжениях сдвига: 1 — 0,17; 2 — 0,31; 3 — 0,51; 4 — 0,73 кгс/см².

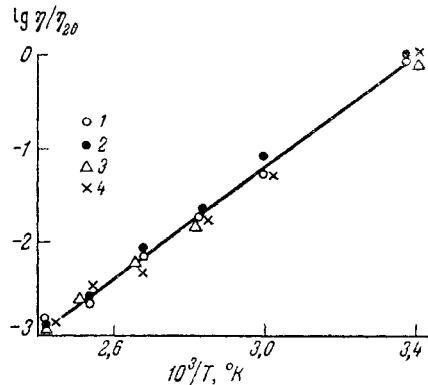


Рис. 5

тельнее проводить методом $P = \text{const}$, так как при этом вскрывается физически более определенная картина вязкого течения.

Вязкость η_0 не зависит от напряжения сдвига и является функцией только температуры

$$\eta_0 = A e^{U/kT} \quad (5)$$

где U — энергия активации вязкого течения, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, A — константа, не зависящая от напряжения и температуры.

Так как A и k не зависят от температуры, то отношение η / η_{20} , где η — вязкость при любой температуре, а η_{20} — вязкость при 20°, не должно зависеть от величины напряжения. Данные рис. 5 подтверждают это, так как при всех напряжениях точки ложатся на единую прямую, соответствующую уравнению

$$\lg \frac{\eta}{\eta_{20}} = \frac{U}{2,3k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right).$$

Энергия активации, согласно этим данным, равна 13,4 ккал/моль.

Правило логарифмической аддитивности. Вязкость установившегося течения полизобутилена, как следует из результатов предыдущего раздела и работ [1, 6, 7, 14], подчиняется правилу логарифмической аддитив-

ности вязкости

или

$$\lg \eta/c = \Sigma \lg \eta_i (X_i) \quad (6)$$

$$\eta = c \eta_1(T) \eta_2(P) \eta_3(M) \eta_4(\kappa) \quad (7)$$

где c — константа, характеризующая структуру полимера, T — абсолютная температура, P — напряжение сдвига, M — средневесовой молекулярный вес и κ — объемное содержание активного наполнителя, обозначаемые в формуле (6) параметрами X_i ; $\eta_1 = \exp(U/kT)$; $\eta_2 = \exp(-\alpha P)$; $\eta_3 = M^n$, где $n = 3,5$; η_4 — выражается сложной зависимостью [44].

Правило логарифмической аддитивности означает, что механизм течения линейных полимеров таков, что все параметры действуют на вязкость независимо друг от друга. Оно применимо, конечно, в некоторых, хотя и широких, пределах изменений параметров, например, когда молекулярный вес больше некоторого критического, характеризующего переход от низкомолекулярного к высокомолекулярному соединению; содержание активного наполнителя находится в пределах совместимости наполнителя с полимером, напряжение сдвига и температура не столь велики, чтобы вызвать химическое течение и распад полимера и т. д.

Из правила логарифмической аддитивности следует очень важный практический вывод: введение активного наполнителя, изменение молекулярного веса или напряжения не изменяют температурный коэффициент вязкости материала, хотя и изменяют практически как угодно величину вязкости. Известно, что с введением активного наполнителя вязкость ПИБ резко возрастает, а энергия активации остается постоянной [14]. Аналогичное явление наблюдается и с увеличением напряжения сдвига с той только разницей, что вязкость не возрастает, а падает.

О механизме вязкого течения полизобутилена. Наряду с диффузионно-сегментальным механизмом течения, предложенным Эйрипгом, развивался и другой взгляд на механизм вязкого течения линейного полимера в связи с представлением о линейном полимере, как о структуре, сшитой вторичными или временными узлами [7, 15], которыми могут быть и микропачки. Согласно этому взгляду, течение полимера представляется как результат перегруппировки временных узлов пространственной сетки под действием теплового движения и внешних сил. Разрушение и восстановление временных узлов происходит и в отсутствие напряжения. Чем выше температура, тем меньше число неразрушенных узлов, а следовательно, меньше начальная вязкость η_0 . Напряжение сдвигает равновесие между числом разрушенных и неразрушенных узлов в сторону увеличения числа первых и тем самым влияет на вязкость в соответствии с формулой (4).

В работе [7] это объяснялось тем, что напряжение сдвига уменьшает вероятность восстановления разрушенных узлов сетки, так как после разрушения узла напряжение способствует удалению друг от друга активных участков макромолекул с тем большей скоростью, чем больше напряжение. Таким образом, вероятность восстановления узлов уменьшается и среднее число разрушенных узлов возрастает. Энергия активации при этом не изменяется, так как определяется не числом узлов, а их природой. Из этого следует, что напряжение влияет не на энергию, а на энтропию активации процесса течения.

С другой стороны, не вызывает сомнения, что кипетической единицей течения в полимерах является сегмент цепи, так как величина энергии активации мала. Возникает вопрос о том, как согласовать диффузионно-сегментальный механизм вязкого течения с ролью временных узлов, которыми, по всей вероятности, являются микропачки. Для этого следует только предположить, что средняя длина микропачки в полизобутилене соответствует длине сегмента (30—40 углеродных атомов в главной цепи), а ее разрушение и образование происходит путем отрыва или прилипания сегментов как отдельных кинетических единиц.

Выводы

Приведены новые данные о влиянии напряжения сдвига и температуры на вязкость полиизобутилена высокого молекулярного веса и высказаны соображения о механизме вязкого течения линейных полимеров. Сформулирован закон логарифмической аддитивности вязкости.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
13 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Fox, R. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2384, 1948.
2. B. A. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 540, 551, 1949.
3. J. D. Ferry, Physica, **6**, 356, 1935; J. Amer. Ceram. Soc., **64**, 1330, 1942.
4. H. Leaderman, J. Polymer Sci., **13**, 371, 1954.
5. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж. **18**, 429, 1956.
6. Н. В. Захаренко, Ф. С. Толстухина, Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., **24**, 168, 1960.
7. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, **133**, 88, 1960.
8. Н. А. Ройл, C. G. Gogos, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 67, 1961.
9. Т. И. Соголова, Диссертация, Москва, 1963.
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. R. Eise nschitz, Kolloid. Z., **64**, 484, 1933.
13. L. H. Tung, J. Polymer Sci., **46**, 409, 1960.
14. Г. М. Бартенев, Н. В. Захаренко, Коллоидн. ж., **24**, 121, 1962.
15. Sh. Hayashi, Suppl. Progr. Theoret. Phys., 1959, № 10, 82.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYISOBUTYLENE *G. M. Bartenev, L. A. Vishnitskaya*

Summary

New data have been presented on the effect of shearing stress and temperature upon the viscosity of high molecular weight polyisobutylene, in connection with which suggestions have been made on the supermolecular structure of linear polymer at high temperatures and on the mechanism of their viscous flow. A rule specifying the additivity of the logarithm viscosities of linear polymers has been formulated.