

УДК 678.01:53+678.742

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКУЧЕСТИ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян

Переработка полимерных материалов в изделия требует перевода их в вязко-текущее состояние, изучению особенностей которого посвящены работы [1—3] и др. Течение полимеров, в отличие от течения низкомолекулярных жидкостей, в значительной степени осложнено одновременно развивающимися высокоэластическими деформациями, с той или иной скоростью достигающими своего максимального значения.

При изучении истинной текучести полимеров существенным является разделение полной деформации на составные части, впервые выполненное в [4]. В цитируемой работе найден закон течения линейных полимеров:

$$\sigma = \eta_n \hat{d}\varepsilon / dt,$$

где σ — истинное напряжение; η_n — константа материала, называемая начальным коэффициентом вязкости; $\hat{\varepsilon}(\hat{l} - l_0) / l_0$ (\hat{l} — равновесная длина образца после течения; l_0 — начальная длина образца).

Выполнимость закона проверена на полиизобутилене с различными высокими молекулярными весами при разных температурах.

Нам представлялось интересным провести изучение текучести на том же полимере (полиизобутилене) с другими значениями молекулярного веса при разных температурах, величинах напряжения и длительностях течения.

Кроме того, большой интерес вызывало выяснение соотношения остаточной и высокоэластической составляющих деформации при разных величинах полной деформации (на разных участках кривой деформации).

Приготовление образцов, методика измерений

Образцы полиизобутилена были предварительно очищены осаждением ацетоном из бензольного раствора с последующей сушкой в вакууме при 70° и вальцеванием при 100° в течение 1—2 мин. (для разрушения возможно имеющихся в материале случайных межмолекулярных химических связей). Молекулярные веса, определенные вискозиметрически в изооктане при 25° [5] и из термомеханической кривой при помощи формулы [6]:

$$\lg N = 1,35 + \frac{6,7 (T_t - T_c)}{263 + (T_t - T_c)}$$

(где T_t — температура перехода из высокоэластического в вязкотекущее состояние; T_c — температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое; N — коэффициент полимеризации), оказались равными $\sim 100\,000$. Из обработанного указаным способом материала прессовали пленки (при 150° и давлении 100 кГ/см^2) толщиной 1,5—2,0 мм, из которых вырубали образцы в виде полосок определенного размера. Изготовленные образцы закрепляли в зажимы и подвергали одноосному растяжению в воздушном термостате.

Растяжение образцов проводили как при помощи гидростатического компенсатора (для достижения менее резкого нарастания напряжения в образце), так и без него [4]. Величину деформации измеряли при помощи катетометра.

После окончания опыта образцы освобождали из зажимов и помещали в термостат при 60–70° для сокращения до равновесной длины (удаление высокоэластической части деформации). Оставшаяся необратимая часть деформации была обусловлена истинным течением материала.

Результаты измерений и их обсуждение

Растяжение образцов производили при разных величинах приложенных напряжений. Кроме того, изучали влияние длительности действия одинаковых напряжений. Кривые растяжения при 60° приведены на рис. 1 (по оси абсцисс отложено время действия постоянной силы, по оси ординат —

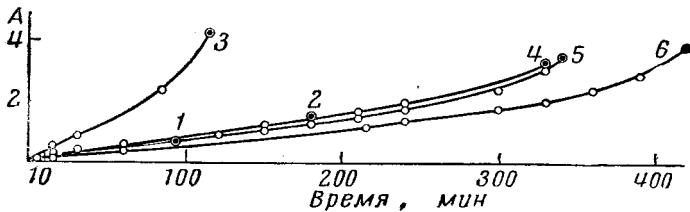


Рис. 1. Зависимость полной деформации от величины и длительности действия напряжения на образец:

1 — $\sigma = 0,134 \text{ кГ/см}^2$, $t = 90 \text{ мин.}$; 2 — $\sigma = 0,138 \text{ кГ/см}^2$, $t = 180 \text{ мин.}$;
3 — $\sigma = 0,331 \text{ кГ/см}^2$, $t = 115 \text{ мин.}$; 4 — $\sigma = 0,131 \text{ кГ/см}^2$, $t = 330 \text{ мин.}$;
5 — $\sigma = 0,137 \text{ кГ/см}^2$, $t = 340 \text{ мин.}$; 6 — $\sigma = 0,126 \text{ кГ/см}^2$, $t = 420 \text{ мин.}$

По оси ординат: $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ (A)

нат — величина относительного удлинения). Аналогичные измерения были выполнены при 20, 40 и 80°.

Из полученных данных были рассчитаны высокоэластическая деформация $\varepsilon_{\text{эл}} = (l - \hat{l}) / \hat{l}$, остаточная деформация $\hat{\varepsilon} = (\hat{l} - l_0) / l_0$ и начальный коэффициент вязкости

$$\eta_h = \int_0^t \sigma dt / \hat{\varepsilon}.$$

Изучение графиков показывает, что время развития деформации значительно возрастает с уменьшением величины приложенного напряжения. Сравнение с [7] показывает, что скорость развития деформации сильно зависит от молекулярного веса полимера, так как с понижением молекулярного веса снижается вязкость (η_h), способствуя более быстрому развитию деформации.

Из рис. 1 (кривые 1, 2) видно, что при действии малых напряжений величины деформации длительно остаются малыми. Постепенно (иногда за весьма продолжительное время) под действием силы сечение образца уменьшается, возрастает истинное напряжение, способное вызвать уже значительные деформации полимера.

Если по оси абсцисс отложить величины высокоэластической деформации, а по оси ординат значения истинного напряжения (рассчитанного на фактическое сечение образца в момент прекращения действия напряжения), то получим результаты, представленные на рис. 2. Как видно из рис. 2, между этими величинами наблюдается линейная зависимость, из которой можно определить величину модуля высокоэластичности полизобутилена, равную $\sim 1 \text{ кГ/см}^2$. Полученная величина совпадает со значениями модуля высокоэластичности, указанными для мягкой резины [8].

Из рис. 3 видно, что истинная остаточная деформация линейно возрастает с ростом величины и продолжительности действия напряжения на

образец. Следовательно, начальный коэффициент вязкости (определенный наклоном графика зависимости $\dot{\varepsilon} - \int_0^t \sigma dt$) не зависит от величины напряжения и продолжительности течения, являясь характеристикой истинного течения полимеров. Колебания в значениях η_n обусловлены хорошо известной неоднородностью полимера (рис. 4).

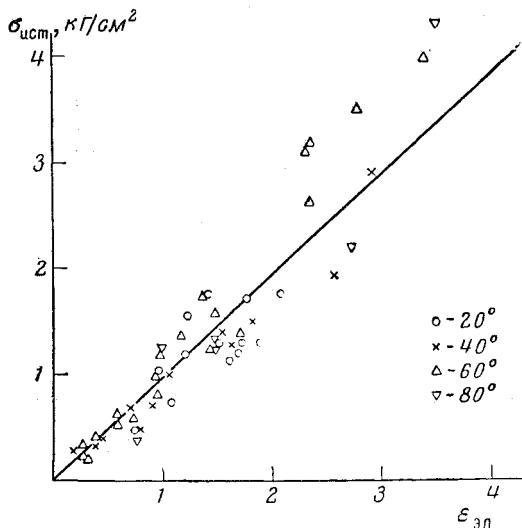


Рис. 2. Зависимость величины высокоэластической деформации от значения истинного напряжения

С повышением температуры увеличивается подвижность структуры, возрастает обусловленная этим текучесть, т. е. величина остаточной деформации.

Из рис. 5 видно, что $\lg \eta_n$ линейно зависит от обратной абсолютной температуры, в отличие от имеющихся данных о нелинейной зависимости $\lg \eta_n = 1/T$ [7]. Это расхождение можно объяснить тем, что при повышенных температурах и больших деформациях растяжения происходит частичное разрушение физической структуры полимерного тела, приводящее к более резкой температурной зависимости вязкости. Это разрушение, по-видимому, тем более заметно, чем выше температура, больше напряжение и длительнее его действие. В наших условиях, когда деформации и растягивающие напряжения сравнительно невелики, можно считать, что в процессе течения структурные элементы сохраняются неизменными на всем протяжении опыта, что имеет своим следствием линейную зависимость $\lg \eta_n = 1/T$.

Из указанной зависимости $\lg \eta_n$ от $1/T$ может быть получено значение энергии активации вязкого течения U :

$$\eta = \eta_0 e^{U/kT},$$

где η — вязкость полимера; U — энергия активации; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

Расчет энергии активации дает величину $\sim 16 \text{ ккал/моль}$. В [9] для полизобутилена молекулярного веса $1,2 \cdot 10^6$ также приведена величина $\sim 13-16 \text{ ккал/моль}$.

В заключение рассмотрим характер изменения высокоэластической деформации, развивающейся в процессе течения.

Как показано в [10], расчет высокоэластической деформации следует производить по отношению к длине, которую образец приобрел вследствие развития необратимого течения. Наибольший интерес представляет изменение отношения высокоэластического удлинения к полной длине образца $(l - \hat{l})/l$ с изменением температуры и истинного напряжения $\sigma_{\text{ист}}$.

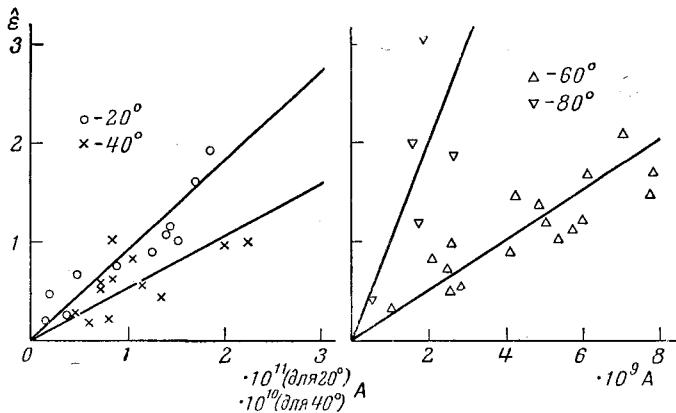


Рис. 3. Зависимость истинной остаточной деформации от величины и продолжительности действия напряжения на образец ($A = \int_0^t \sigma dt$)

Из рис. 6 видно, что при всех исследованных температурах это отношение плавно изменяется с напряжением, достигая максимального значения при сравнительно невысоких величинах $\sigma_{\text{ист}}$. Однако предельное зна-

чение $(l - \hat{l})/l$ не зависит ни от величины $\sigma_{\text{ист}}$, ни от температуры, ни от молекулярного веса полизобутилена.

В работе [10] к образцам прилагали достаточно высокое напряжение, вызывающее развитие макси-

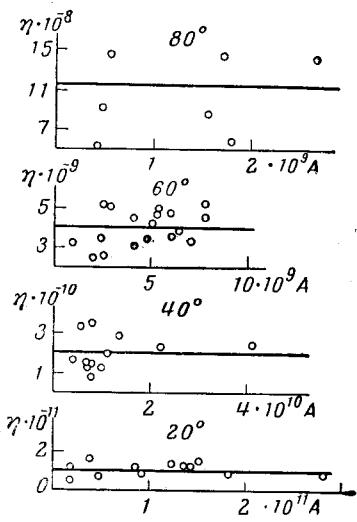


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость начального коэффициента вязкости η_h от $\int_0^t \sigma dt(A)$

Рис. 5. Зависимость $\lg \eta_h$ от $1/T$

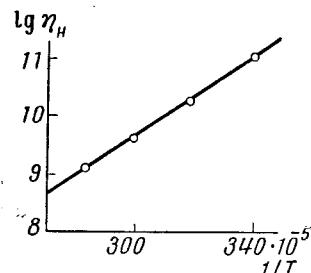


Рис. 5

мальной величины указанного отношения, чем и объясняется малое различие в долях высокоэластической деформации, измеренных в упомянутой работе.

Изменение отношения высокоэластического удлинения к полной длине образца при малых величинах $\sigma_{\text{ист}}$ вызывается, несомненно, выпрямле-

нием гибких элементов структуры полимера, что приводит к увеличению их жесткости.

Таким образом, при достаточно больших напряжениях в процессе течения участвуют уже частично выпрямленные, более жесткие цепи, не спо-

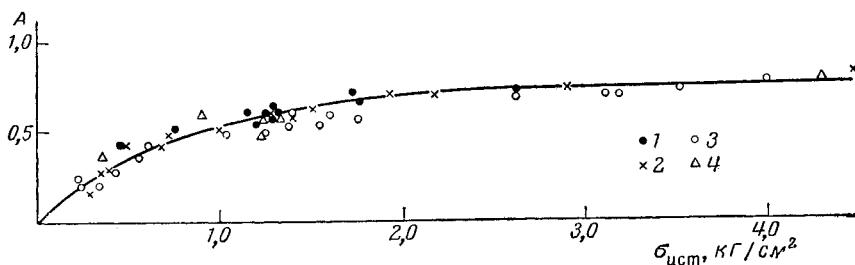


Рис. 6. Зависимость отношения высокомодульного удлинения к полной длине образца от температуры и напряжения:

1 — 20°; 2 — 40°; 3 — 60°; 4 — 80°. По оси ординат: $(l - \hat{l})/l$

собные значительно деформироваться. Поэтому процесс течения развивается за счет необратимого перемещения ранее деформированных элементов структуры, что имеет своим следствием постоянство отношения $(l - \hat{l})/l$.

Выводы

1. Разделение обратимой и необратимой частей полной деформации при одноосном растяжении полизобутилена оказывается весьма эффективным методом получения характеристик текучести и высокомодульности полимера.

2. Для полизобутилена определены коэффициенты вязкости, энергия активации вязкого течения и модуль высокомодульности, являющиеся константами материала.

3. На основе полученных характеристик рассмотрен механизм течения линейного аморфного полимера и отмечена роль физических измерений структурных элементов в процессе течения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лопешек, *Реология* (под ред. Ф. Эйриха), Изд. ин. лит., 1962, гл. 12.
2. Г. М. Бартенев, *Ж. физ. химии*, 29, 2007, 1955.
3. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, И. В. Конюх, ЖВХО им. Менделеева, 6, 417, 1961.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *Ж. физ. химии*, 23, 540, 1949.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *Ж. физ. химии*, 23, 530, 1949.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *Ж. физ. химии*, 23, 563, 1949.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *Ж. физ. химии*, 23, 551, 1949.
8. Б. А. Догадкин, *Химия и физика каучука и резины*, Госхимиздат, 1947, гл. 8.
9. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962.
10. Т. И. Соголова, *Диссертация*, М., 1963.

FLUIDITY OF POLYISOBUTYLENE G. L. Stonimskii, I. N. Musaelyan

S u m m a r y

The high elastic and fluid properties of polyisobutylene have been investigated. The viscosity coefficients, activation energy of viscous flow and the high elasticity modulus have been determined.