

УДК 678.01:53+678.742

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

**Э. Мустафаев, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова,
Г. В. Виноградов**

Полиизобутилен является интересным объектом реологических исследований, что связано как с практической важностью этого полимера, так и с его использованием в качестве модельного вещества. Именно этим объясняется повышенное внимание к изучению полиизобутилена и его растворов. Каргин и Соголова [1] исследовали течение полиизобутилена при деформации растяжения и обнаружили эффект увеличения вязкости по мере развития деформации. Ребиндер и Иванова-Чумакова [2] и совсем недавно Тагер и Древаль [3] подробно изучили вязкость растворов полиизобутилена в различных растворителях в широком диапазоне концентраций и температур. Реологические свойства разбавленных растворов полиизобутилена в широком диапазоне скоростей сдвига рассмотрены в работах [4—8]. Подробные и весьма полные исследования зависимостей между вязкостью, температурой и молекулярным весом полиизобутилена выполнены в работах [9—12]. Большая часть этих работ проводилась в области ньютоновского течения или в очень узком интервале изменения эффективной вязкости. Бартенев с сотрудниками [13] исследовали установившиеся режимы течения полиизобутилена и его сажевых смесей. Опыты проводили при относительно низких скоростях деформации (до $0,1 \text{ сек}^{-1}$). Аномалия вязкости полиизобутилена также в узком интервале температур и напряжений сдвига описана в работе [14].

Таким образом, несмотря на то, что полиизобутилену было посвящено большое число работ, исследователей интересовала в основном область установившегося ньютоновского течения.

Целью настоящей работы было получение возможно более полной деформационной характеристики полиизобутилена в вязко-текучем состоянии на основе анализа зависимости напряжений от величины относительной сдвиговой деформации при различных постоянных температурах и скоростях деформации. Изучалось развитие деформации во времени, переход через предел сдвиговой прочности, достижение режима установившегося течения и релаксации напряжений при постоянной деформации.

Методика работы и экспериментальные результаты

В работе использовали полиизобутилен П-20. Его молекулярный вес по Штаудингеру составлял $2 \cdot 10^4$. Характеристическая вязкость при 30° была равна: в бензole 0,375, в циклогексане 0,843. Молекулярный вес, рассчитанный по Флори [9], равнялся $1,0 \cdot 10^5$. Эксперименты проводили на эластовискозиметре РЭВ-1 типа конус-плоскость и частично на биконической приставке к этому прибору [15]. Исследуемый полимер деформировали в поле напряжений высокой степени однородности. Эластовискозиметр снабжен динамометрическим устройством очень высокой жесткости,

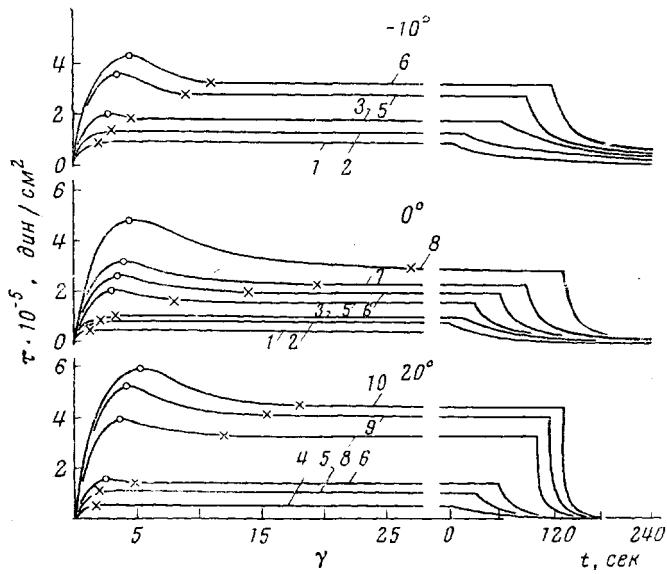


Рис. 1. Деформационные характеристики полизобутилена: зависимость напряжений от относительных деформаций при развитии течения $\tau(\gamma)$ и от времени при релаксации напряжений $\tau(t)$

Скорости деформации, сек^{-1} : 1 — 0,004; 2 — 0,008; 3 — 0,013; 4 — 0,016; 5 — 0,04; 6 — 0,08; 7 — 0,13; 8 — 0,4; 9 — 0,8; 10 — 1,2

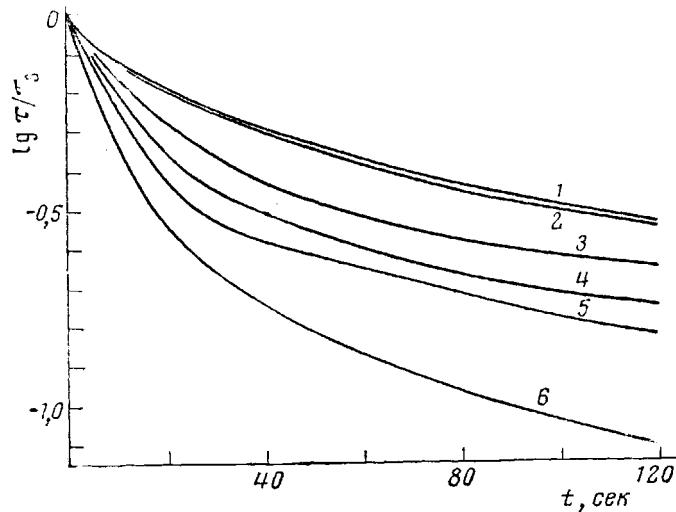


Рис. 2. Релаксация напряжений при $\gamma = \text{const}$
Температура 0° . Скорости деформации, сек^{-1} : 1 — 0,004; 2 — 0,013; 3 — 0,04; 4 — 0,08; 5 — 0,13; 6 — 0,4

поэтому осуществим простой переход от экспериментально наблюдаемой зависимости напряжение — продолжительность опыта к зависимости напряжение — относительная деформация. Постоянная скорость деформации и остановка течения достигались приблизительно за 0,1 сек.

Типичные экспериментальные кривые показаны на рис. 1. Здесь в левой части рисунка представлена зависимость напряжений сдвига τ от величины относительной деформации γ при различных постоянных температурах и скоростях деформации $\dot{\gamma}$, а в правой части — зависимость τ от времени t при релаксации. Релаксационные кривые при 0° представлены также на рис. 2 в координатах $\lg \tau / \tau_s$ и t , где τ_s — исходные значения τ в установившемся режиме течения. Если бы релаксация напряжений протекала в соответствии с законом Максвелла, то кривые на рис. 2 были бы прямыми и тангенс угла их наклона определял максвелловское время релаксации.

Кривые течения зависимости $\dot{\gamma}(\tau_s)$ для различных температур показаны на рис. 3.

Наибольшая ньютоновская вязкость η_n является важнейшим параметром, характеризующим полимер. Поэтому особое значение имеет метод экстраполяции эффективной вязкости η к значению $\gamma = 0$. Метод определения η_n показан на рис. 4.

Температурная зависимость η_n показана на рис. 5. Вязкостные свойства полизобутилена могут быть представлены в приведенных координатах $\eta_n = \eta / \eta_n$ и $\gamma_n = \dot{\gamma} \eta_n$ в температурно-инвариантной форме [16], как это показано на рис. 6 (кривая 1). Кривая 2 на рис. 6 представляет собой функцию вида: $\eta_n / \eta = 1 + (\tau / G)$, где $G = 5 \cdot 10^4$ дин/см². Кривая 3 на рис. 6 является функцией вида $\eta / \eta_n = e^{-\tau/G}$, где G имеет вышеуказанное значение.

Обсуждение результатов

Теоретическая трактовка формы зависимости $\tau(\gamma)$ была ранее дана в работе [17]. Здесь укажем только, что при переходных (неустановившихся) режимах деформирования непрерывно изменяется соотношение обратимых и необратимых деформаций, причем эти деформации — одного порядка. Поэтому ошибочно пользоваться значениями τ до достижения τ_s (значения τ_s отмечены на рис. 1 крестиками) для расчета вязкости полимерной системы, как это делалось в работе [18].

В случае достаточно высоких $\dot{\gamma}$ на кривых $\tau(\gamma)$ появляется более или менее резко выраженный максимум, который экспериментально обнаруживается лишь весьма далеко от области ньютоновского течения. Появлению этого максимума соответствует интенсивное разрушение надмолекулярных структур полимера [19], поэтому максимальные значения напряжений τ_m (отмечены на рис. 1 кружком) являются пределом сдвиговой прочности. За меру относительной прочности надмолекулярных структур

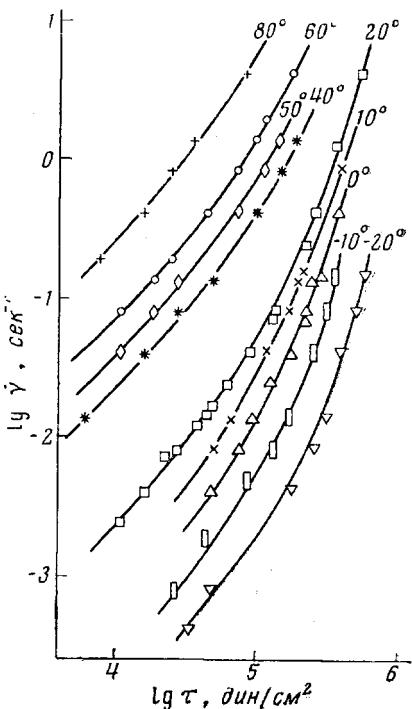


Рис. 3. Кривые течения полизобутилена

можно принять величину τ_m / τ_s . Для исследованного полизобутилена τ_m / τ_s не превышало 1,7. В наших опытах наблюдалась лишь полностью обратимые изменения структуры. При использовании «мягких» динамометров при тех же установившихся значениях τ_s , которые исследовались в настоящей работе, в условиях неустановившихся режимов могут развиваться очень высокие γ (и соответственно очень высокие τ), что, по-видимому, обусловливало интенсивную механодеструкцию полизобутилена, описанную в работе [18].

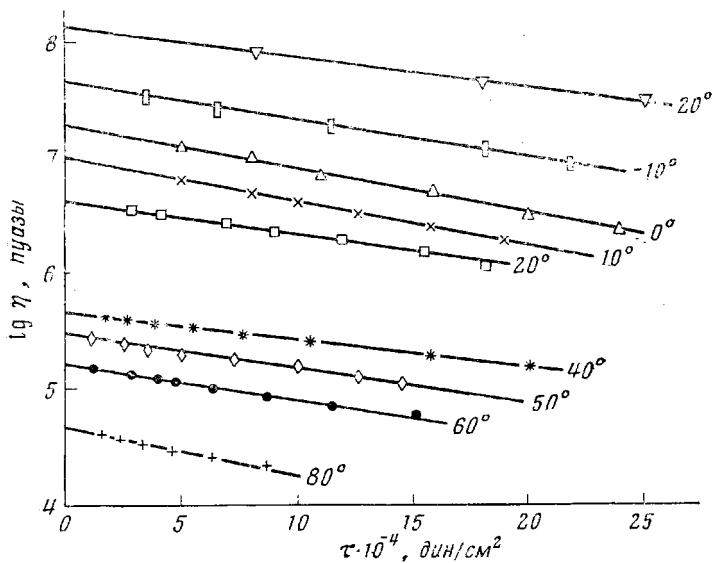


Рис. 4. Определение значений наибольшей ньютоновской вязкости методом экстраполяции

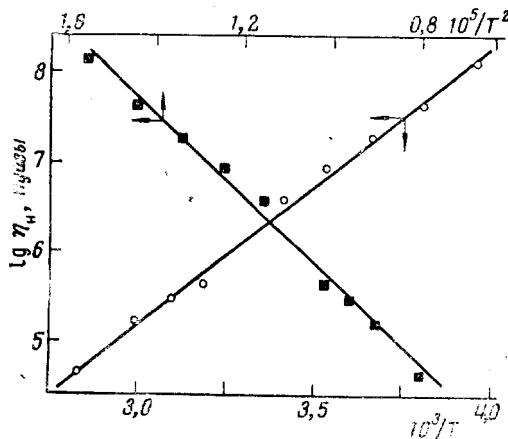


Рис. 5. Температурная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости

Пользуясь кривыми $\tau(\gamma)$, можно определить ряд характерных параметров (τ_m , τ_s и соответствующие достижению этих напряжений относительные деформации γ_m , τ_s) и их температурную зависимость. Характер этих зависимостей аналогичен описанным для полиэтилена и полистирола [17].

Данные рис. 1 и 2 по релаксации напряжений при $\gamma = \text{const}$ представляют особый интерес, поскольку это явление в полимерах, находящихся в вязко-текучем состоянии, ранее практически не изучалось. Ход кривых

на рис. 2 показывает, что процесс релаксации существенно зависит от исходных значений τ_s , т. е. от той γ , при которой был достигнут режим установившегося течения. Отсюда следует, что деформирование полимеров в конденсированном состоянии, сопровождаемое переходом через предел сдвиговой прочности, вызывает изменение их релаксационного спектра. Только при значительном снижении γ (в области ньютоновского течения) ход процесса релаксации перестает зависеть от τ_s . Отсюда, в частности, следует, что теория линейной вязкоупругости может применяться только в области очень малых γ .

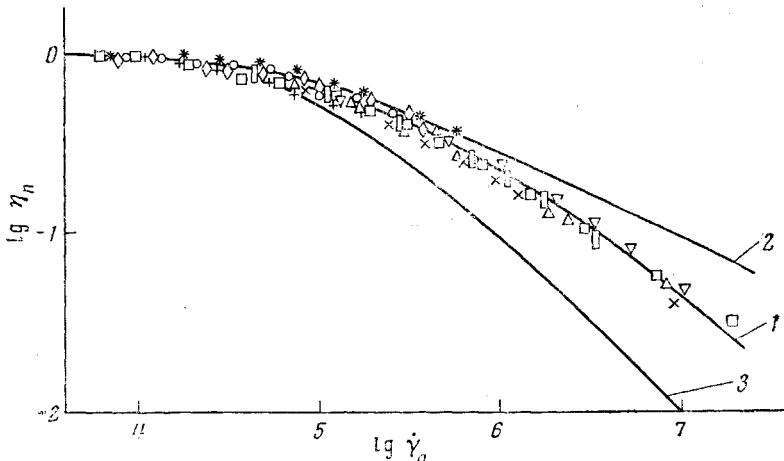


Рис. 6. Температурно-инвариантная характеристика вязкости полизобутилена (1), гиперболическая функция Ферри — Лидермана (2) и экспоненциальная функция Гуревича (3)

Пояснения точек см. на рис. 3

Как было показано в работе [16], на основе исследования вязкости линейных полимеров в конденсированном состоянии в достаточно широком диапазоне скоростей деформации существует универсальная температурно-инвариантная характеристика вязкости, которая может быть представлена формулой:

$$1 / \eta_{\text{пп}} = 1 + 0,4(\dot{\gamma}_{\text{пп}} / c)^{0,855} + (\dot{\gamma}_{\text{пп}} / c)^{0,71}, \quad (1)$$

где $c = 1,32 \cdot 10^5$ дин/см². Универсальность температурно-инвариантной характеристики была проверена и на примере полизобутилена. Отдельные участки кривой течения могут быть аппроксимированы различными аналитическими выражениями, в частности степенным законом, как было предложено в работе [13], или экспоненциальной функцией, предложенной Гуревичем и примененной в области малых τ для экстраполяционного нахождения $\eta_{\text{пп}}$ (рис. 3). Очевидно, что в области очень низких τ может применяться ранее предложенная Ферри и использованная Лидерманом [11] гиперболическая функция, поскольку она представляет собой первый член разложения экспоненциальной функции в степенной ряд. Из рис. 6 следует, что эти функции (кривые 2 и 3) не отражают правильно хода температурно-инвариантной характеристики вязкости (кривая 1) во всем диапазоне изменения γ .

Особый интерес представляет сравнение полученных экспериментальных данных с эмпирической функцией Бикки [20], которую можно представить в виде: $1 / \eta_{\text{пп}} = 1 + (\dot{\gamma}_{\text{пп}} / c)^{0,75}$, если положить, что введенное им характерное время релаксации прямо пропорционально $\eta_{\text{пп}}$. Как было показано в [16], функция Бикки не может использоваться, если рассматривается достаточно широкий диапазон изменения γ . В частности, предельное значение тангенса угла наклона касательной к кривой $\lg \eta_{\text{пп}} = F(\lg \dot{\gamma}_{\text{пп}})$

в области больших γ_p оказалось равным $-0,71$, а не $-0,75$, как полагал Бикки, или $-0,66$, как указывалось при уточнении этой формулы в работе [10]. Однако, ввиду ограниченности данных рис. 6, по сравнению с диапазоном изменения γ_p , изученным в работе [16], зависимость $\eta_p = f(\gamma_p)$ в рассмотренном в настоящей работе диапазоне γ может описываться не только точным уравнением (1), но и достаточно хорошо приближенным уравнением Бикки.

Температурная зависимость вязкости полизобутилена неоднократно рассматривалась в литературе [2, 9—14]. Как показывает существование температурно-инвариантной характеристики, температурная зависимость η при любой γ вполне определяется функцией $\eta_n(T)$. Энергия активации вязкого течения E , определенная по η_n (см. рис. 5), оказалась равной $14,2 \text{ ккал/моль}$. Значения E полизобутилена, по данным различных авторов, отличаются друг от друга примерно в 2 раза (от $9,8$ [13] до 19 ккал/моль [9]). Возможно, что в ряде случаев различия в приводимых значениях E связаны с разными условиями расчета этой величины, а именно, не всегда ясно, достигалась ли экспериментально η_n и проводился ли расчет E по η_n , или E рассчитывалась по η , которая могла в свою очередь определяться при $\tau = \text{const}$ или при $\gamma = \text{const}$. Кроме того, в ряде работ зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ — нелинейна, что также делает неопределенным расчет E .

Эксперименты показали, что зависимость $\eta_n(T)$ может быть также с удовлетворительной точностью аппроксимирована прямой при представлении данных в координатах $\lg \eta_n$ и $1/T^2$. Тангенс угла наклона графика $\lg \eta_n = f(1/T^2)$ оказался равным $0,475$, что неплохо согласуется с величиной $0,515$, найденной Лидерманом [11].

Величина средневесового молекулярного веса \bar{M}_w , исследованного об разда полимера, вычисленная по η_n при 20° (см. [11]), оказалась равной $7,1 \cdot 10^4$, что удовлетворительно согласуется с \bar{M}_w , определенным по характеристической вязкости.

Авторы выражают признательность В. А. Каргину за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Выводы

1. На ротационном эластовискозиметре в условиях высокой однородности напряженного состояния с использованием очень жесткого динамометра в широком диапазоне температур и скоростей деформации получены реологические характеристики низкомолекулярного полизобутилена.

2. Изучен переход через предел сдвиговой прочности, связанный с разрушением надмолекулярных структур, режимы установившегося течения, а также релаксация напряжений в условиях постоянной деформации.

3. Показано, что вязкостные свойства полизобутилена могут быть представлены в температурно-инвариантной форме. Рассмотрены различные уравнения, описывающие зависимость эффективной вязкости от скорости деформации. Энергия активации вязкого течения, рассчитанная по наибольшей пьютоновской вязкости, определена равной $14,2 \text{ ккал/моль}$.

4. Показано, что релаксация напряжений при постоянной деформации не подчиняется закону Максвелла. Кроме того, характер спада напряжений во времени зависит от начального напряжения, что указывает на зависимость релаксационного спектра от скорости деформации. Характерно также, что изменение релаксационного спектра при повышении напряжений происходит в сторону возрастания роли малых времен релаксации. При достаточно малых скоростях деформации релаксационный спектр практически не изменяется.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР
Лаборатория реологии полимеров

Поступила в редакцию
10 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 540, 551, 1949.
2. П. А. Ребиндер, Л. В. Иванова-Чумакова, Коллоидн. ж., **18**, 429, 1956.
3. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, **145**, 136, 1962; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., **5**, 432, 1963.
4. F. J. Paddeп, T. W. DeWitt, J. Appl. Phys., **25**, 1086, 1954.
5. M. F. Johnson, W. W. Evans, T. Jordan, J. D. Ferry, J. Colloid Sci., **7**, 498, 1952.
6. H. Markovitz, R. B. Williamson, Trans. Soc. Rheol., **1**, 25, 1957.
7. J. D. Brodnyan, F. H. Gaskins, W. Philippoff, Trans. Soc. Rheol., **1**, 109, 1957.
8. E. W. Merrill, H. S. Mickley, A. Ram, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., **1A**, 1201, 1963.
9. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2384, 1948; J. Phys. Chem., **55**, 221, 1951.
10. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Appl. Phys., **32**, 2326, 1961; J. Polymer Sci., **50**, 379, 1961.
11. H. Leaderman, J. Polymer Sci., **13**, 371, 1954; H. Leaderman, R. G. Smith, R. W. Jones, J. Polymer Sci., **14**, 47, 1954; H. Leaderman, R. G. Smith, L. C. Williams, J. Polymer Sci., **36**, 233, 1959.
12. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лопек. Сб.: Реология, т. 1, Изд. ин. лит., 1962, стр. 508—578.
13. Н. В. Захаренко, Ф. С. Толстухина, Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., **22**, 168, 1960.
14. W. Holzmüller, I. Lorenz, Plaste und Kautschuk, 1959, № 5, 227.
15. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, А. А. Константинов, С. К. Крашениников, В. А. Рогов, А. Я. Малкин, И. В. Коноух, Заводск. лаборатор., **30**, 364, 1964.
16. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, И. В. Прозоровская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **150**, 754, 1963; **154**, 890, 1964.
17. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **148**, 369, 1963.
18. H. A. Pohl, C. G. Gogos, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 67, 1961.
19. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **154**, 1421, 1964.
20. F. Bueche, S. W. Harding, J. Polymer Sci., **32**, 177, 1958; F. Bueche, J. Appl. Phys., **30**, 1114, 1959.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYISOBUTYLENE

E. Mustafaev, A. Ya. Malkin, E. P. Plotnikova, G. V. Vinogradov

Summary

The deformation characteristics (time development of deformation, transition through the yield value, onset of steady state flow condition, stress relaxation under constant strain) have been investigated for low molecular polyisobutylene over a wide range of temperatures and deformation rates. Flow curves have been plotted and the maximum Newtonian viscosity value has been determined. The temperature dependence of viscosity has been examined. It has been shown that polyisobutylene possesses a temperature-invariant viscosity parameter. The analytical form of the effective viscosity dependence on the deformation rate has been discussed. Stress relaxation has been shown to be non-Maxwellian, and moreover to be dependent on the initial stress, the dependence becoming insignificant at low stress values. The relaxation spectrum is therefore dependent on the deformation rate, excepting in the region of sufficiently low stresses.