

УДК 678.01 : 53

**РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ.
О ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ В ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ**

A. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, В. А. Каргин

Ранее было показано, что релаксационные свойства различных линейных полимеров в текучем состоянии могут быть описаны универсальным спектром времен релаксации, если в качестве нормирующего фактора использовать наибольшую ньютоновскую вязкость рассматриваемого материала [1, 2]. Существование такой универсальной характеристики было проверено на примере поведения полимеров при релаксации напряжений после задания постоянной деформации при остановке установившегося течения, а также при динамических испытаниях текучих полимеров в широком диапазоне частот [3].

Поскольку известно [4], что между функциями релаксации и функциями запаздывания существует однозначная зависимость, то следует ожидать, что и механическое поведение полимеров в текучем состоянии при заданном напряжении сдвига будет подчиняться таким же общим закономерностям, как и их поведение при заданных деформациях. В частности это означает, что должна существовать универсальная температурно-инвариантная функция распределения времен запаздывания и универсальная функция ползучести, определяющая деформацию при заданных напряжениях.

Настоящая работа посвящена определению этих функций и экспериментальной проверке рассчитанной функции ползучести по известным из литературы экспериментальным данным. Тем самым независимым способом проверяется существование универсальных характеристик, описывающих весь комплекс вязко-упругих свойств широкого круга полимеров, находящихся в текучем состоянии.

В соответствии с принципом Больцмана — Вольтерра в линейной области деформации (γ) системы в зависимости от времени (t) при заданных напряжениях определяются уравнением [4]:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\tau(\vartheta)}{d\vartheta} \left[I_0 + \frac{t - \vartheta}{\eta} + \psi(t - \vartheta) \right] d\vartheta, \quad (1)$$

где I_0 — мгновенная податливость, ψ — функция обратимой ползучести (обратимого крипа), η — вязкость в той области, где она не зависит от условий деформирования, τ — напряжение.

Отметим, что рассматривается случай текучих систем, когда (во всяком случае в рассматриваемом ниже диапазоне времен) $I_0 \ll \psi$ и можно принять, что $I_0 = 0$.

Кроме того известно [4], что функция ползучести может быть представлена следующим интегралом:

$$\psi(t) = \int_0^\infty f(\vartheta) (1 - e^{-t/\vartheta}) d\vartheta, \quad (2)$$

где $f(\vartheta)$ — непрерывный спектр времен запаздывания данной системы.

Соотношение между спектрами времен запаздывания и релаксации запишем через частотные спектры, причем сразу же введем нормировку по наибольшей ньютоновской вязкости с целью получения универсальных зависимостей [1, 2]. В соответствии с [4]

$$P_n(\omega_n) = \frac{1}{\omega_n^2} \frac{N_n(\omega_n)}{\left[\int_0^\infty \frac{N_n(s_n)}{s_n - \omega_n} ds_n \right]^2 + [\pi N_n(\omega_n)]^2}, \quad (3)$$

где $N(\omega)$ — спектр распределения частот релаксации, связанный со спектром распределения времен релаксации $F(\vartheta)$ простым алгебраическим преобразованием:

$$N(\omega) = \frac{1}{\omega^2} F(1/\omega); \quad \omega = 1/\vartheta, \quad (4)$$

где ω — частота, ϑ — время релаксации, $P(\omega)$ — спектр распределения частот запаздывания, связанный с $f(\vartheta)$ аналогичным преобразованием:

$$P(\omega) = \frac{1}{\omega^2} f(1/\omega). \quad (5)$$

Индекс n показывает, что используются нормированные (приведенные) величины; при этом приведенные и обычные величины связаны соотношениями [1, 2]: времена $t_n = t / \eta$; $\vartheta_n = \vartheta / \eta$; частоты $\omega_n = \omega \eta$; $s_n = s \eta$; спектры $N_n = N / \eta$; $P_n = P / \eta$; $f_n = f \eta$; $F_n = F \eta$. Поэтому:

$$\Psi_n = \int_0^\infty f \eta (1 - e^{-t \eta / \vartheta \eta}) d(\vartheta / \eta) = \psi.$$

Численные значения, встречающиеся в настоящей работе, выражены через: ω , S (сек⁻¹); t , ϑ (сек.); η (пузы).

В работах [1, 2] было найдено следующее удобное аналитическое представление функции $N_n(\omega_n)$, с удовлетворительной степенью точности аппроксимирующее действительные значения этой функции:

$$N_n = \begin{cases} 2,24 \cdot 10^{-3} \omega_n^{0,40} & (0 < \omega_n \leqslant 4,68 \cdot 10^4) \\ 0,166 & (4,68 \cdot 10^4 < \omega_n < 3,80 \cdot 10^5) \\ 7,1 \cdot 10^2 \omega_n^{-0,65} & (3,80 \cdot 10^5 \leqslant \omega_n < \infty). \end{cases} \quad (6)$$

Зависимость $f_n(t_n)$, рассчитанная по формулам (3), (5), (6), представлена на рис. 1.

Как видно из этого рисунка, f_n может быть аппроксимирована следующим аналитическим выражением, удобным для дальнейших расчетов:

$$f_n = \begin{cases} 1,45 \cdot 10^{-4} \vartheta_n^{-0,65} & (0 < \vartheta_n \leqslant 1 \cdot 10^{-6}) \\ 1,51 \cdot 10^{-3} \vartheta_n^{-0,475} & (1 \cdot 10^{-6} < \vartheta_n < 1 \cdot 10^{-3}) \\ 2,42 \cdot 10^{-3} \vartheta_n^{-0,40} & (1 \cdot 10^{-3} \leqslant \vartheta_n < \infty). \end{cases} \quad (7)$$

Теперь в соответствии с формулой (2) найден ψ_n . Рассчитанные значения ψ_n представлены на рис. 2 в виде сплошной линии, которая является характеристикой обратимой ползучести полимеров при заданном напряжении сдвига. Характеристикой необратимых деформаций (или, другими

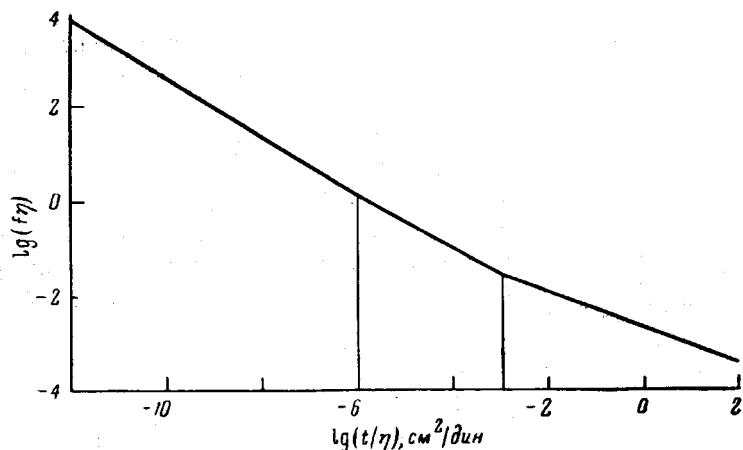


Рис. 1. Температурно-инвариантный универсальный спектр времен запаздывания в приведенных переменных

словами, течения полимера) является величина $\bar{\Phi}_n$, которая в соответствии с формулой (1) в приведенных переменных может быть представлена в следующем виде:

$$\bar{\Phi}_n = t/\eta = t_n. \quad (8)$$

Соотношение между эластическими деформациями и необратимыми в данный момент времени определяется численными значениями функций ψ и $\bar{\Phi}$. При $\bar{\Phi} \ll \psi$ (что для рассматриваемых систем имеет при $t_n < 10^{-7}$ см²/дин) происходит в основном только обратимые (высокоэластические) деформации, а вкладом вязкого течения можно пренебречь. При $\bar{\Phi} \gg \psi$ (что справедливо при $t_n > 10^{-2}$ см²/дин) практически имеет место только вязкое течение и вязкость можно определять по углу наклона графика зависимости деформации от времени, который при этом оказывается практически прямолинейным. В практически важном диапазоне $10^{-7} < t_n < 10^{-2}$ наблюдается сложное наложение высокоэластических и вязких (необратимых) деформаций; разделение этих деформаций, являющееся обычно трудной экспериментальной задачей, может быть проведено в соответствии с данными рис. 2. Конкретные значения границ областей времени, в которых можно пренебречь одним из видов деформации по сравнению с другими, полностью определяются значением наибольшей ньютоновской вязкости данного полимера при температуре эксперимента.

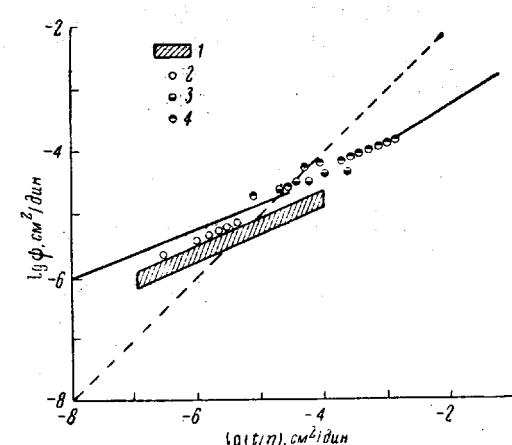


Рис. 2. Универсальная функция ползучести:

1 — полизобутилены, по данным работ [6, 7]; 2 — полизобутилен, по данным работы [5]; 3 — полиэтилен ПЭ-1, по данным работы [8]; 4 — полизилен ПЗ-11, по данным работы [8]

вии с данными рис. 2. Конкретные значения границ областей времени, в которых можно пренебречь одним из видов деформации по сравнению с другими, полностью определяются значением наибольшей ньютоновской вязкости данного полимера при температуре эксперимента.

Экспериментально ползучесть при сдвиге полимеров в текучем состоянии исследована слабо. К числу немногочисленных, но чрезвычайно полезных исключений относятся исследования различных полизобутиленов, выполненные Ребиндером и Ивановой-Чумаковой [5], и зарубежные ра-

боты [6, 7]. Важно отметить, что введение в полизобутилены различных добавок (полиэтилена, поливинилхлорида и др.) неизменно приводит к уменьшению вязкости и, следовательно, к уменьшению времени, в течение которого можно пренебречь вязкими деформациями. Поэтому для полизобутиленов с различными добавками, вероятно, необходимо проводить эксперименты в различных температурных интервалах, чтобы определить, каким образом вязкость влияет на границы областей времени, в которых можно пренебречь вязкими деформациями.

боты [6, 7], а также исследование ползучести полиэтилена низкой плотности, проведенное Бойдом [8].

В работе [5] приведены результаты непосредственных экспериментальных наблюдений высокоэластических деформаций полизобутилена с молекулярным весом 600 тысяч при 82° . За величину η можно принять $1 / K_0$, где, согласно [5], K_0 — текучесть полимера с «неразрушенной структурой» при очень низких напряжениях сдвига. Данные работы [5], пересчитанные в приведенные переменные по формулам, приведенным выше, показаны на рис. 2 в виде светлых кружков. В работах [6, 7] выполнено исследование ползучести самых различных полизобутиленов с молекулярными весами от 11 до 800 тысяч. Интересно отметить, что в работе [6] авторам удалось чисто эмпирическим путем установить существование температурно-инвариантных характеристик ползучести полизобутиленов и обнаружить, что такие характеристики полимеров с различными молекулярными весами сдвинуты друг относительно друга по шкале времени на величину вязкости, будучи аналогичными по форме. Лидерман и др. [7] построили кривые ползучести, используя в качестве аргумента t / η и при этом обнаружили, что кривые ползучести отдельных полимеров образуют узкую полосу, т. е. на примере данных по ползучести показали, что для образцов одного полимера с разным молекулярным весом и разным молекуловесовым распределением существует универсальная характеристика вязко-упругих свойств (в данном случае — ползучести). Этот факт является частным случаем более широкого принципа универсальности всех вязко-упругих характеристик широкого круга весьма различных по своей химической природе полимеров, находящихся в текучем состоянии [1, 2]. Кривая обратимой ползучести на рис. 2 представляет собой количественное выражение этого принципа. Ввиду большого количества кривых, приводимых в работах [6, 7], и нецелесообразности вычисления по кривым отдельных точек, на рис. 2 отмечена штриховкой область, в которую укладываются практически все данные цитируемых работ. Данные Бойда [8] по ползучести двух образцов полиэтилена с индексом расплава 2,0 и плотностями 0,923 и 0,914 г/см³ (обозначаемых соответственно ПЭ-I и ПЭ-II) приведены в оригинальной работе в виде таблиц зависимости податливости от времени измерений при упругом восстановлении. Так как податливость при восстановлении является зеркальным отображением интересующей нас функции ползучести, то по данным работы [8] легко найти $\psi_n(t_n)$. Отметим, что для ПЭ-I значения ψ при $t > 360$ сек. становятся явно недостоверными, так как для больших значений t величины податливости при восстановлении очень малы и приведены в оригинальной работе не в логарифмической шкале. Значение η составляет для ПЭ-I $7,3 \cdot 10^5$ и для ПЭ-II $7 \cdot 10^5$ пуз. Данные работ [8] представлены на рис. 2 в виде кружков, зачерненных снизу (для ПЭ-I) и сверху (для ПЭ-II).

Можно видеть, что в соответствии с (2) и (7) $\psi(\infty) = \int_0^\infty f(\vartheta) d\vartheta \rightarrow \infty$.

Аналогичные результаты часто получаются при теоретическом рассмотрении функции ползучести (см. например, [9]). Однако, вероятно, распространение полученных результатов на область $t \rightarrow \infty$ неправомерно. Физически это может объясняться существованием не учитываемого выше максимального времени релаксации ϑ_m , так что $f(\vartheta > \vartheta_m) = 0$. Соответственно $N(\omega < 1 / \vartheta_m) = 0$. Установление значения ϑ_m связано с необходимостью достоверного определения $\psi(\infty)$, что представляет сложную экспериментальную задачу, так как при длительном воздействии нагрузки и повышенных температур (выше температуры текучести), кроме всего прочего, полимеры склонны к химическим изменениям.

Таким образом, известные в литературе экспериментальные данные по двум различным полимерам — полизобутилену, исследованному в чрез-

вычайно широком диапазоне молекулярных весов, и полиэтилену двух марок — служат подтверждением справедливости принципа универсальности характеристик вязко-упругих свойств полимеров в текучем состоянии, его применимости к экспериментальным данным по деформации полимеров в условиях заданного напряжения сдвига, правильности найденного спектра времен запаздывания и его аналитического приближенного представления.

Выводы

1. На основании ранее установленного принципа универсальности вязко-упругих характеристик полимеров, находящихся в текучем состоянии, рассмотрено поведение этих систем в условиях заданных напряжений.

2. Определены универсальный температурно-инвариантный спектр распределения времен запаздывания и вычислена функция ползучести.

3. Полученные результаты сопоставлены с рядом известных из литературы экспериментальных данных по ползучести некоторых полимеров, находящихся в текучем состоянии. Обнаружено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений рассматриваемых величин.

4. Проведено количественное сравнение высокоэластических и необратимых деформаций, развивающихся в полимере при приложении постоянных напряжений в различные моменты времени.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Прикл. мех. и техн. физ., 1964, № 5, 66.
- А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 27, 234, 1965.
- А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 7, 1140, 1965.
- B. Gross, Mathematical Structure of the Theories of Viskolasticity, Hermann. Paris, 1953; Г. Л. Слонимский, Ж. теорет. физ., 9, 1791, 1939.
- П. А. Ребиндер, Л. В. Иванова-Чумакова, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, т. 2, Госхимиздат, М., 1957, стр. 146.
- K. E. Van Holde, J. Williams, J. Polymer Sci., 11, 243, 1953.
- H. Leaderman, R. G. Smith, R. W. Jones, J. Polymer Sci., 14, 47, 1954.
- R. H. Boyd, J. Appl. Phys., 29, 953, 1958.
- Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 140, 343, 1961.

RHEOLOGY OF POLYMERS. THE CREEP OF POLYMERS IN THE MOLTEN STATE

A. Ya. Malkin, G. V. Vinogradov, V. A. Kargin

Summary

The behavior of polymers in the molten state under fixed stress conditions has been investigated. The universal temperature-invariant lag time distribution spectrum has been determined and the creep function calculated. The latter was compared with the experimental data of various authors for polyisobutylenes of different molecular weights and for low density polyethylene. Good agreement between the calculated and experimental values of the quantities in question has been found. The relation between high elastic and irreversible deformations in the polymer due to the application of constant load has been examined and the time regions of predominance of the one or the other types of deformation have been established. The concrete values for the boundaries of these regions are completely determined by the maximum Newtonian viscosity of the given polymer at the experimental temperature.