

УДК 678.01:53

ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА,  
ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЕЛИЧИН, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ РЕЖИМ  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ВЯЗКО-ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ

*А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов*

Вязкость полимеров, находящихся в вязко-текучем состоянии, зависит от молекулярного веса, температуры и режима деформирования (скорости и напряжения сдвига). При рассмотрении этих факторов желательно суметь разделить их влияние на вязкость и найти общую форму зависимости вязкости от указанных факторов. Желательно также не ограничиться подбором тех или иных эмпирических или полуэмпирических формул, с той или иной точностью описывающих вязкостные свойства отдельных полимеров, а попытаться установить наиболее общие существующие закономерности, причем особый интерес представляет вопрос о том, какие физические параметры данного полимера надо знать, чтобы оценить его вязкостные свойства при различных условиях деформирования.

Хорошо известно, что наибольшая ньютоновская вязкость  $\eta_n$  полимерных систем (расплавов и концентрированных растворов) прямо пропорциональна молекулярному весу полимера  $M$  в степени 3,4, если  $M > M_{kp}$  (здесь и далее речь идет о средневесовом молекулярном весе). Под критическим молекулярным весом  $M_{kp}$ , как обычно, понимается такое значение  $M$ , при котором происходит резкое изменение вида зависимости  $\eta_n(M)$  вследствие образования надмолекулярных структур. С другой стороны, было показано [1], что зависимость вязкости от температуры и от скорости сдвига, по крайней мере в первом приближении, может быть представлена в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от температуры, а другая только от напряжений сдвига. В виде произведения двух независимых функций может быть представлена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от температуры и от молекулярного веса (см., например, [2]). Естественно поставить вопрос: можно ли отдельно учитывать влияние на вязкость молекулярного веса и величин, определяющих режим деформирования полимеров (скоростей и напряжений сдвига)? Из экспериментальных данных известно [3–6], что когда имеют дело с эффективной вязкостью  $\eta$ , то показатель степени  $b$  в соотношении  $\eta \sim M^b$  существенно уменьшается с увеличением скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

Рассмотрим вопрос о характере изменения вида зависимости  $\eta(M)$  при изменении скорости сдвига.

Ранее было показано [7], что температурно-инвариантные характеристики вязкости различных полимеров [1] при их совмещении в приведенных координатах образуют весьма узкую полосу, определяющую универсальную характеристику их вязкостных свойств. Была предложена также

формула для описания этой характеристики. Ниже предполагается, что  $M > M_{\text{кр}}$  и что в отношении рассматриваемых полимеров справедлив принцип универсальности вязкостной характеристики.

Пусть у двух полимеров (относящиеся к ним величины далее везде будут отмечаться соответственно одним или двумя штрихами) молекулярные веса  $M'$  и  $M''$ , а наибольшие ньютоновские вязкости  $\eta_{\text{н}}'$  и  $\eta_{\text{н}}''$ . Тогда  $\eta_{\text{н}}' / \eta_{\text{н}}'' = (M' / M'')^b$ , где  $b = 3,4$ . Кроме того,  $\eta(\dot{\gamma}) / \eta_{\text{н}} = f(\eta_{\text{н}}\dot{\gamma})$  и, согласно [7],  $f(\eta_{\text{н}}\dot{\gamma}) = [1 + A_1(\eta_{\text{н}}\dot{\gamma})^k + A_2(\eta_{\text{н}}\dot{\gamma})^{2k}]^{-1}$ . Числовые значения коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  здесь несущественны;  $2k = 0,71$ .

Для двух сравниваемых полимеров, очевидно, справедливо соотношение:

$$\frac{\eta'(\dot{\gamma})}{\eta''(\dot{\gamma})} = \frac{1 + A_1(\eta_{\text{н}}''\dot{\gamma})^k + A_2(\eta_{\text{н}}''\dot{\gamma})^{2k}}{1 + A_1(\eta_{\text{н}}'\dot{\gamma})^k + A_2(\eta_{\text{н}}'\dot{\gamma})^{2k}}. \quad (1)$$

При достаточно больших  $\dot{\gamma}$  (точнее, если  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ):

$$\eta'/\eta'' = (\eta_{\text{н}}'/\eta_{\text{н}}'') (\eta_{\text{н}}''/\eta_{\text{н}}')^{2k} = (\eta_{\text{н}}'/\eta_{\text{н}}'')^{1-2k},$$

поэтому  $\eta'(\infty) / \eta''(\infty) = (M' / M'')^{3,4(1-2k)}$ .

Так как  $2k = 0,71$ , то

$$\eta'(\infty) / \eta''(\infty) \cong (M' / M'')^{1,0}. \quad (2)$$

Полученное в последнем выражении значение показателя  $b$  является естественным пределом его изменения при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . Очевидно, что при значениях  $\dot{\gamma}$ , промежуточных между крайними ( $0$  и  $\infty$ ), отношение  $\eta'/\eta''$ , будучи сложной функцией  $\dot{\gamma}$ , меняется. Поэтому вопрос о форме зависимости  $\eta(M)$  при промежуточных значениях  $\dot{\gamma}$  требует рассмотрения, основанного на знании зависимости  $\eta(\dot{\gamma})$ . Во всяком случае, функция  $\eta(M)$  будет, безусловно, степенной лишь при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  или  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ .

Уравнение (2), в частности, позволяет производить сравнительные определения молекулярных весов по значениям эффективных вязкостей, измеренных при достаточно высоких скоростях сдвига. Оценка значений, при которых возможно такое определение, должна производиться по уравнению (1). Необходимое условие возможности использования уравнения (2):

$$(\eta_{\text{н}}'\dot{\gamma})^k \gg A_1 / A_2 \quad \text{и} \quad (\eta_{\text{н}}''\dot{\gamma})^k \gg A_1 / A_2.$$

Аналогичные рассуждения можно провести, пользуясь другими предложенными уравнениями для  $\eta(\dot{\gamma})$ . Так, если пользоваться известной формулой Бикки — Хардинга [8], то при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty \eta \sim \dot{\gamma}^{-0,75}$ , поэтому предельное значение  $b$  было бы 0,85; остальные выводы сохраняют силу. Если считать, как это написано в [5], что при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty \eta \sim \dot{\gamma}^{-0,66}$ , то предельное значение показателя равнялось бы 1,15.

Таким образом, изменение формы зависимости  $\eta(M)$  с увеличением  $\dot{\gamma}$  и уменьшение показателя степенного закона с 3,4 до  $\sim 1,0$  при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  с необходимостью следуют из экспериментально установленной универсальности температурно-инвариантной характеристики вязкости и является следствием зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига. Поскольку при  $M < M_{\text{кр}}$  зависимость  $\eta(M)$  также может быть представлена степенным законом, показатель которого больше единицы, то ясно, что при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  зависимость  $\eta(M)$  при  $M > M_{\text{кр}}$  может стать даже менее резкой, чем при  $M < M_{\text{кр}}$ .

Недавно Кантов [9] провел подробную серию измерений вязкости различных полистиролов при скорости сдвига 20 сек<sup>-1</sup> и температуре 217°. Представляет интерес сравнить его экспериментальные результаты с выводами настоящей работы.

На рис. 1 представлены (в виде точек) полученные им значения  $\eta$  для полимеров с различными  $\bar{M}_v$  ( $\bar{M}_v$  — средневязкостный молекулярный вес) и молекулярновесовыми распределениями. Там же показана (пунктирная прямая 1) зависимость наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_n$  от  $M$  по данным Фокса — Флори — Кантова (прямая 1 и экспериментальные точки приведены здесь по работе [9]). Если теперь для ряда значений  $M$  найти  $\eta_n$  (прямая 1 на рис. 1) и по ним, пользуясь предложенной в работе [7], аналитической формой универсальной характеристики вязкости, рассчитать соответствующие значения  $\eta$  при  $\dot{\gamma} = 20 \text{ сек}^{-1}$ , то получится зависимость  $\eta(M)$ , показанная на рис. 1 в виде кривой 2. Очевидно, что с учетом неэквивалентности  $\bar{M}_v$  и средневесового молекулярного веса и других побочных факторов (усредненности самой универсальной характеристики вязкости, некоторого влияния молекулярновесового распределения и т. п.) кривая 2 весьма хорошо описывает полученные экспериментальные результаты. Характерно также, что зависимость  $\eta(M)$  при  $\dot{\gamma} \neq 0$  оказывается нелинейной (в двойных логарифмических координатах).

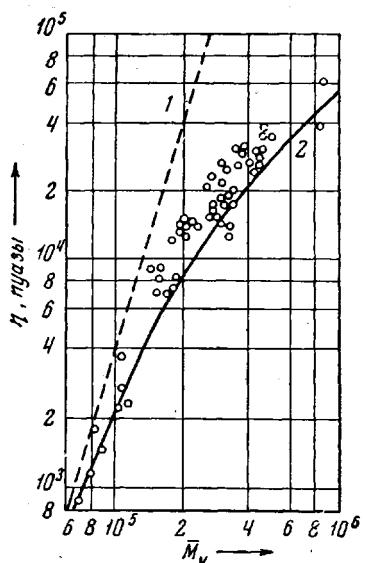


Рис. 1. Зависимость вязкости полистирола от молекулярного веса при скорости сдвига  $20 \text{ сек}^{-1}$  и температуре  $217^\circ$ . Экспериментальные данные — по работе [9].

Пояснения кривых см. в тексте  
мощность  $\eta$  от  $\dot{\gamma}$  начинает проявляться при одном критическом значении молекулярного веса, и зависимости  $\eta(M)$  при различных  $\dot{\gamma}$  (от  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  до  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ) имеют вид, аналогичный показанному на рис. 2, а. Во втором случае каждому  $M$  соответствует свое значение  $\dot{\gamma}$ , выше которого прояв-

ется с изложенным интересно выяснить, при какой  $\dot{\gamma}$  для полимера с данным  $M$  начинаются заметные отклонения от ньютоновского режима течения. В работе [4] предполагалось, что возможны два варианта. В первом случае принимается, что зависи-

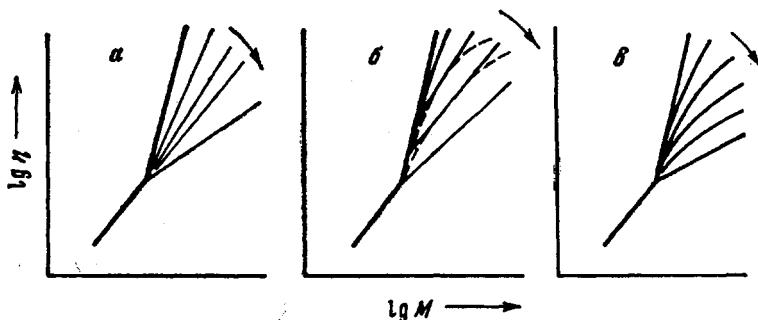


Рис. 2. Общий вид зависимости вязкости от молекулярного веса при различных скоростях сдвига.

Пояснения см. в тексте

ляется аномалия вязкости. При этом, согласно [4], характер зависимости  $\eta(M)$  при разных  $\dot{\gamma}$  таков, как показано на рис. 2, б. Заметим, что на рис. 2 стрелка показывает направление увеличения  $\dot{\gamma}$ . Экспериментальные данные работы [9] и приведенные выше расчеты показывают, что если действительно зависимость  $\eta$  от  $\dot{\gamma}$  начинает проявляться у полиме-

ров с молекулярными весами выше некоторого критического, то степень отклонения  $\eta$  при данной  $\dot{\gamma}$  от значения  $\eta_n$  должна зависеть от  $M$ . Схематически это представлено на рис. 2, *a*. В эту схему укладываются и данные рис. 2, *a*, так как вероятно, что расширение экспериментальных данных показало бы (как это и действительно имело место в работе [9]), что прямые являются лишь первым грубым приближением, справедливым для узкой области молекулярных весов. Также можно предположить, что при более полных экспериментах прямые на рис. 2, *b* на самом деле окажутся несколько искривленными (как это показано пунктиром).

Изложенные выше соображения относительно зависимости вязкости полимеров в вязко-текучем состоянии от молекулярного веса при изменении скорости сдвига позволяют также сделать некоторые принципиальные выводы о характере совокупного влияния на их вязкость температуры, молекулярного веса и величин, определяющих режим деформирования.

Из общего выражения температурно-инвариантной характеристики вязкости  $\eta = \eta_n f(\eta_n \dot{\gamma})$  следует, что  $\eta = \eta_n f[\dot{\gamma} \eta(\eta_n / \eta)] = \eta_n f[\tau(\eta_n / \eta)]$ , где  $\tau$  — напряжение сдвига. Последнее выражение может рассматриваться как представление неявной функции  $\eta / \eta_n$  от  $\tau$  и, следовательно, всегда можно записать, что  $\eta / \eta_n = F(\tau)$ . Таким образом, отношение эффективной вязкости к наибольшей ньютоновской оказывается универсальной функцией сдвиговых напряжений  $F(\tau)$ , т. е. для двух полимеров  $(\eta' / \eta'')_{\tau=\text{const}} = \eta'_n / \eta''_n$ . Отсюда, в частности, следует тот факт, что энергия активации вязкого течения, вычисленная при  $\tau = \text{const}$  не зависит от того значения  $\tau$ , при котором она определялась. Последнее хорошо согласуется с представлениями об энергии активации вязкого течения, развивающимися в работах [10].

Так как зависимость  $\eta_n$  от температуры и молекулярного веса можно представить в виде произведения двух независимых функций, то можно заключить, что зависимость эффективной вязкости от температуры  $T$  молекулярного веса и напряжения сдвига (но не скорости сдвига) выражается следующим образом:

$$\eta(T, M, \tau) = f_1(T) \cdot f_2(M) \cdot F(\tau). \quad (3)$$

К такому же выводу пришел Бартенев [41], назвавший (3) правилом логарифмической аддитивности.

Представление функции  $\eta(T, M, \tau)$  в виде уравнения (3) позволяет установить некоторые принципиальные количественные закономерности, общие для весьма многих полимеров, находящихся в вязко-текучем состоянии.

Известно [12], что температурная зависимость вязкости, выраженная в уравнении (3) функцией  $f_1(T)$  для стеклющихся полимеров самого различного строения, хорошо описывается уравнением, которое можно записать (с точностью до некоторого произвольного слагаемого) в виде:

$$\lg f_1(T) = \frac{c_1(T - T_c)}{c_2 + T - T_c}, \quad (4)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — универсальные константы, а индивидуальные отличия полимеров выражаются только через их температуру стеклования  $T_c$ . Отметим, что уравнение (4), по существу, родственно уравнению, связывающему молекулярный вес и величину молекулярно-кинетической единицы течения (сегмента) с температурами текучести и стеклования полимера, как это было сделано в известной работе Каргина и Слонимского [13].

Зависимость вязкости от молекулярного веса полимеров, выраженная в уравнении (3) функцией  $f_2(M)$ , может быть записана (с точностью до

постоянного слагаемого) в виде:

$$\lg f_2(M) = 3,4 \lg (M / M_{kp}). \quad (5)$$

Введение  $M_{kp}$  в аргумент функции, отличающее (5) от обычно встречающихся в литературе формул, как будет видно из дальнейшего изложения, весьма полезно. Этим показывается, что индивидуальные отличия полимеров в отношении влияния их молекулярного веса на вязкость проявляются через величину  $M_{kp}$ , т. е. значение того минимального (критического) молекулярного веса, при котором полимерные цепи начинают образовывать надмолекулярные структуры.

Как было показано выше, функция  $F(\tau)$  является универсальной функцией сдвиговых напряжений, не зависящей ни от  $M$ , ни от  $T$ , и, по крайней мере в первом приближении, от природы полимера. Дело в том, что  $F(\tau)$  является просто иным представлением универсальной температурно-инвариантной характеристики вязкости [7]. Общность  $F(\tau)$  для рассматриваемых систем говорит о качественно одинаковом влиянии сдвиговых напряжений на молекулярные взаимодействия и разрушение надмолекулярных структур в полимерах, находящихся в вязко-текущем состоянии, вне зависимости от их природы. Универсальность  $F(\tau)$  подтверждает предположение об одинаковости для различных полимеров статистического множителя, который в существующих теориях вязкости [2] отражает взаимосвязь (кооперативность) движения отдельных молекулярно-кинетических единиц. Таким образом, в выражении  $F(\tau)$  не содержится никаких индивидуальных констант. Теперь, комбинируя (4), (5) с выражением (3), получим:

$$\lg \eta = \frac{c_1(T - T_c)}{c_2 + T - T_c} + 3,4 \lg (M/M_{kp}) + \lg F(\tau) - \lg \eta_0. \quad (6)$$

Константа  $\eta_0$  включает в себя пропущенные в формулах (4), (5) постоянные слагаемые. Ее физический смысл становится ясным из следующего. Пусть  $T = T_c$ ,  $M = M_{kp}$ , а  $\tau = 0$ , тогда  $F = 1$ . Отсюда видно, что  $\eta_0$  представляет собой ньютоновскую вязкость полимера соответствующего строения с молекулярным весом  $M = M_{kp}$  при его температуре стеклования  $T_c$ .

Из сказанного выше следует, что существует не более трех параметров, полностью характеризующих индивидуальные особенности вязкостных свойств полимеров. Это — температура стеклования, критическое значение молекулярного веса в данном полимерномологическом ряду и вязкость полимера в этом ряду с молекулярным весом  $M_{kp}$  при  $T_c$ . Обычно можно принять, что  $\eta_0 \approx 10^{13}$  пуз. Тогда вязкостные свойства полимеров в конденсированном состоянии определяются температурой стеклования и критическим значением молекулярного веса в полимерномологическом ряду.

Как это было впервые показано в работе [14], для полимеров с достаточно высокими молекулярными весами температура стеклования не зависит от молекулярного веса полимера. Тогда очевидно, что величина  $T_c$  становится уже не константой данного полимера, а характеристикой всего полимерномологического ряда. Поэтому эффективные вязкости полимеров при любых значениях  $T$ ,  $M$  и  $\tau$  (в том интервале значений этих переменных, в которых полимер течет, не подвергаясь деструкции) однозначно определяются значениями двух указанных выше параметров ( $T_c$  и  $M_{kp}$ ) полимерномологического ряда.

Отметим также, что использование формулы (6) открывает возможность оценки молекулярного веса полимера, если известны его вязкость при определенных значениях  $T$  и  $\tau$ , а также температура стеклования и критическое значение молекулярного веса для того полимерномологического ряда, к которому принадлежит данный полимер.

## Выводы

1. На основании ранее установленного принципа универсальности температурно-инвариантных характеристик вязкости полимеров, находящихся в текучем состоянии, рассмотрена общая форма зависимости эффективной вязкости от температуры, молекулярного веса и механических условий деформирования (скорости и напряжения сдвига).

2. Рассмотрена зависимость вязкости от молекулярного веса при высоких скоростях сдвига и установлен характер изменения этой зависимости при повышении скорости сдвига. При высоких скоростях сдвига рассмотренная зависимость приближается к линейной.

3. Показано, что зависимость вязкости от температуры, молекулярного веса и напряжения сдвига может быть представлена в виде произведения трех независимых функций, каждая из которых зависит только от одного аргумента. Рассмотрен вид этих функций, который оказывается вполне универсальным для широкой группы полимеров. Поэтому вязкостные свойства этих полимеров определяются двумя параметрами полимеромолекулярного ряда: температурой стеклования и критическим значением молекулярного веса, при котором происходит образование надмолекулярных структур.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VI 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 574, 1963; Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, J. Polymer Sci., 2A, 2357, 1964.
2. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек, Сб. Реология (под ред. Ф. Эйриха), т. 1, Изд. ин. лит., 1962.
3. E. B. Bagley, D. C. West, J. Appl. Phys., 29, 1511, 1958.
4. H. P. Schreiber, E. B. Bagley, D. C. West, Polymer, 4, 355, 1963; H. P. Schreiber, Polymer, 4, 365, 1963.
5. P. S. Porter, J. F. Johnson, J. Appl. Phys., 32, 2326, 1961.
6. P. S. Porter, J. F. Johnson, Trans. Soc. Rheol., 6, 107, 1962; 7, 241, 1963; SPE Trans., 3, 18, 1963.
7. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 154, 890, 1964.
8. F. Bueche, S. W. Harding, J. Polymer Sci., 32, 177, 1958.
9. N. J. Cantow, Plast. Inst. Trans. J., 31, 141, 1963.
10. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 133, 88, 1960; Каучук и резина, 1963, № 6, 30; Высокомолек. соед., 6, 335, 1964.
11. Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Высокомолек. соед., 6, 756, 1964.
12. Г. Л. Слонимский, В. К. С. Р. Рафикова и др.: Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963.
13. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 23, 563, 1949.
14. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

---

## DEPENDENCE OF THE VISCOSITY ON THE MOLECULAR WEIGHT, TEMPERATURE AND PARAMETERS DETERMINING THE DEFORMATION PROCESS OF POLYMER MELTS

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

### Summary

The dependence of the viscosity of polymer melts on the temperature, molecular weight and deformation conditions is determined by its glass temperature and the critical value of the molecular weight in the polymer homologous series at which the effect of the deformation conditions on the apparent viscosity and the polymer structure is manifested. This generalized characteristic of the viscosity properties of polymers follows from the earlier demonstrated principle of the universality of the temperature — invariant viscosity characteristic with account of reported data on the effect of temperature and molecular weight upon the maximum Newtonian viscosity.