

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1965

Том VII

№ 7

УДК 678.01:53

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНО-ИНВАРИАНТНОЙ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ

*А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Г. В. Виноградов*

Исследование динамических свойств полимеров, находящихся в текучем состоянии, и прежде всего определение зависимости комплексного модуля сдвига от частоты, имеет важное значение не только для полной характеристики механических свойств, но и для выяснения особенностей их структуры, так как на основе динамических измерений возможно определение релаксационного спектра, т. е. функции распределения времен релаксации. Несмотря на то, что к настоящему времени в основном сложились четкие представления о строении полимерных систем и о релаксационной природе их вязко-упругих характеристик [1], а также накоплен значительный материал по динамическим свойствам полимеров, находящихся в стеклообразном и высокоэластическом состояниях (этис исследования были начаты в известной работе Александрова и Лазуркина [2], а результаты более поздних исследований были обобщены в монографии Ферри [3]), очень мало известно об этих свойствах для полимеров, находящихся в текучем состоянии.

Одним из наиболее распространенных и поддающихся наиболее четкой трактовке методов исследования релаксационных свойств полимеров (и других систем) является измерение напряжений при задаваемых гармонических деформациях. При этом отношение амплитудных значений этих величин и разность фаз, возникающая между ними, вполне характеризуют вязко-упругие свойства исследуемой системы. Количественно результаты таких измерений можно описать, если рассматривать отношения компонент напряжений, совпадающих по фазе с заданной деформацией и отличающихся от нее на  $90^\circ$ , к самой деформации. Эти отношения называют соответственно действительной  $G'$  и мнимой  $G''$  частями комплексного модуля сдвига  $G^*$  (иногда эти величины называют упругим модулем и модулем потерь). Такой подход идентичен рассмотрению модуля сдвига как комплексной величины  $G^* = G' + iG''$ , что становится особенно наглядным при графическом рассмотрении упомянутых величин. Важной характеристикой динамических свойств является также динамическая вязкость ( $\eta_d$ ), которая равна отношению  $G''$  к круговой частоте  $\omega$ . Что касается функции распределения, определяющей релаксационный спектр полимеров, то ниже она будет представлена в форме функции распределения частот  $N(\omega)$ , т. е. величин, обратных временам релаксации. Определение понятия функции  $N(\omega)$  и ее связи с другими спектральными функциями, рассматриваемыми в литературе, см. [4].

Следует отметить, что на возможность расчета (при помощи интеграла Больцмана) различных вязко-упругих характеристик по результатам измерений свойств системы, найденных в других условиях деформирования, указывалось еще в ранней работе Слонимского [5].

Ранее было показано [6, 7], что релаксационный спектр полимеров в текущем состоянии может быть представлен в температурно-инвариантной форме, которая универсальна относительно их природы, во всяком случае, по отношению к линейным полимерам. Отсюда следует, что должна существовать возможность представления частотных функций  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  в температурно-инвариантной форме, которая при этом должна быть независимой от их природы. Целью настоящей работы являются нахождение такого рода функций и экспериментальная проверка их справедливости. Универсальность температурно-инвариантных динамических функций для полимеров, находящихся в текущем состоянии, представляет интерес для теории вязко-текущего состояния полимеров и существенна в экспериментальной работе, так как чрезвычайно упрощает ее постановку, сокращая объем работ, необходимых для возможной более полной характеристики свойств полимеров.

### Экспериментальная часть

Измерение динамических свойств проводили на частотном реометре, помещенном в термостатирующую камеру, дно которой представляет собой виброзоляционную плиту, что предохраняет рабочий узел частотного реометра от внешних воздействий.

Рабочий узел прибора построен по принципу электромагнитных преобразователей и представляет модифицированную установку Фитцджеральда [3, 8]. На нем

можно проводить измерения комплексного модуля сдвига, начиная от жидкотекущих систем до типичных твердых тел при температурах от  $-50$  до  $+170^\circ$  в диапазоне звуковых частот. В известных описаниях прибора Фитцджеральда [3, 8] отсутствует ряд важных сведений, без которых затруднено его воспроизведение и использование. Это касается как конструктивных особенностей прибора, так и методики измерений.

Схема рабочего узла частотного реометра показана на рис. 1. Принцип действия прибора состоит в следующем. Между подвижной трубой 1 и неподвижным большим сердечником — «плавающей массой» 3 располагаются образцы 2. Как труба, так и плавающая масса подвешены каждая на восьми растяжках 6, поддерживающие в нужном положении подвижную трубу (четыре других перпендикулярны плоскости чертежа). Труба 1 несет катушки — токовую A и измерительную B, которые находятся в поле постоянного магнита 5 с сердечником 4. При пропускании переменного тока через катушку 1 труба колеблется под действием заданной силы с заданной частотой в осевом направлении, при этом образцы 2 подвергаются действию напряжения сдвига, изменяющемуся по закону  $S = S_0 \cos \omega t$ , где  $S_0$  — амплитуда напряжения,  $t$  — время. Возникающая при этом деформация образца  $\gamma$  в общем случае имеет вид  $\gamma = \gamma_0 \cos (\omega t - \delta)$ , где  $\gamma_0$  — амплитуда деформации,  $\delta$  — фазовый угол между приложенным напряжением и возникающей деформацией. Испытания проводятся при постоянном поджатии образцов.

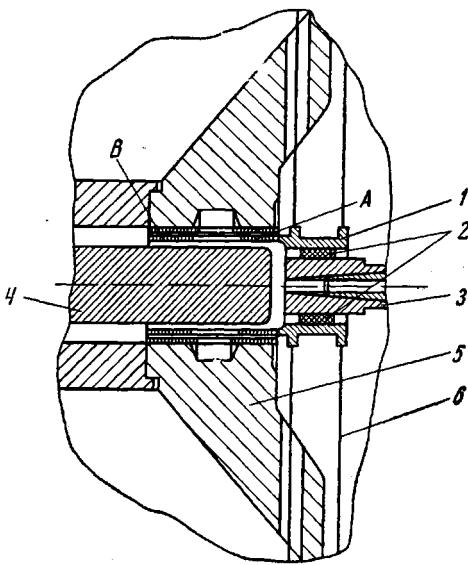


Рис. 1. Принципиальная схема рабочего узла частотного реометра.

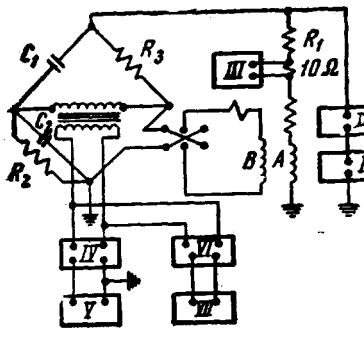


Рис. 2. Принципиальная схема измерительного устройства реометра:

I — звуковой генератор З-44; II — усилитель мощности; III — ламповый вольтметр МВЛ-2М; IV — усилитель УИП-2; V — осциллограф ЭНО-1; VI — анализатор спектра частот АСЧХ-1; VII — источник питания АСЧХ-1

Непосредственно на установке находится электрический импеданс  $Z_{эл}$  катушки  $B$  (рис. 2). Связь между электрическим импедансом и механическим импедансом  $Z_m$  может быть найдена согласно [1, 5], причем  $Z_{эл}$  обратно пропорционально  $Z_m$ . Константа пропорциональности находится при калибровке. Комплексный модуль сдвига  $G^*$  находится из соотношения  $G^* = i\omega Z_m' c$ , где  $Z_m'$  — механический импеданс образца,  $c$  — коэффициент формы образца (для образцов цилиндрической формы высотой  $h$  и площадью поперечного сечения  $A$  этот коэффициент равен  $h/A$ ).

Для исключения з.д.с. взаимной индукции между катушками  $A$  и  $B$  труба  $I$  выполняется разрезной.

При реализации метода электромагнитных преобразователей необходимо избегать механических и электрических резонансов, что достигается приданием трубе должной жесткости, оптимальных размеров и подбором параметров катушек  $A$  и  $B$  (ширина намотки, сечение проводов и т. д.). Калибровка прибора позволяет выявить рабочий частотный диапазон установки, т. е. область, где отсутствуют резонансные явления. Резонансные области оцениваются визуально по осциллографу или при помощи анализатора спектра частоты. Также необходимо, чтобы в процессе работы на частотном реометре натяжение струн, на которых подвешена труба и плавающая масса, не менялось. В нашем приборе это удалось достичь при помощи зажимов растяжек, которые представляют собой червячные пары с тонкой регулировкой натяжения.

Для получения наибольшей чувствительности при проведении испытаний важен правильный выбор размеров образцов. Если образцы находятся в высокозластическом или вязко-текучем состоянии, то можно рекомендовать, чтобы коэффициенты формы были меньше 0,03, для твердых полимеров они могут быть больше 0,2.

Максимально ожидаемая (расчетная) ошибка измерений не превышает  $\pm 5\%$ . Расхождение между двумя последовательными измерениями менее 3%.

Описанный прибор позволяет проводить измерения  $G'$  и  $G''$  в широком диапазоне звуковых частот. Ниже будут рассмотрены экспериментальные данные, полученные для низкомолекулярного полиизобутилена П-20 (молекулярный вес по Флори — 100 тыс.) при температурах от 22 до 80° и для полистирила высокого давления (алкатаина-2) при температурах от 112 до 150°. Экспериментальные данные о динамических свойствах текучих полимеров для указанного диапазона звуковых частот в литературе отсутствуют.

Обработка экспериментальных данных дается ниже в приведенных координатах. Под приведенной частотой понимается величина  $\omega \eta_H$ , под приведенной динамической вязкостью — отношение  $\eta_d / \eta_n$ , где  $\eta_n$  — наибольшая ньютоновская вязкость, причем по определению  $\eta_n = \lim \eta_d$  при  $\omega \rightarrow 0$ . Использование приведенных координат позволяет исключить из рассмотрения влияние температуры и построить универсальные динамические характеристики [6, 7].

## Теория

Ранее было показано, что релаксационный (частотный) спектр многих полимеров в текучем состоянии выражается следующей формулой:

$$\frac{N(\omega \eta_H)}{\eta_H} = \left( \sum_{k=1}^2 L_k (\omega \eta_H)^{0,355k} \right) : \left( \sum_{k=0}^4 M_k (\omega \eta_H)^{0,355k} \right), \quad (1)$$

где  $L_k$  и  $M_k$  — константы, численные значения которых определяются достаточно просто [6, 7]. Выражение (1) оказывается неудобным для числовых расчетов, поэтому была предложена простая аппроксимация  $N(\omega \eta_H)$  выражениями:

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

Значения  $\omega$  здесь и далее выражены в  $\text{сек}^{-1}$ , а  $\eta$  в  $\eta_H$  — в  $\text{пазах}$ . Здесь следует указать, что, когда  $\omega \eta_H \geqslant 10^{10}$ , формула (2) недостаточно хорошо аппроксимирует (1). Действительно, согласно (2), при достаточно больших  $\omega \eta_H$   $N \sim \omega^{-0,65}$ . Однако, как непосредственно следует из точного выражения (1), в случае достаточно больших  $\omega \eta_H$  в действительности  $N \sim \omega^{-0,71}$ . Это обстоятельство будет учтено при вычислении  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  для  $\omega \eta_H \geqslant 10^{10}$ . Поскольку нам известен релаксационный спектр, то динамические функции находятся при помощи известных интеграль-

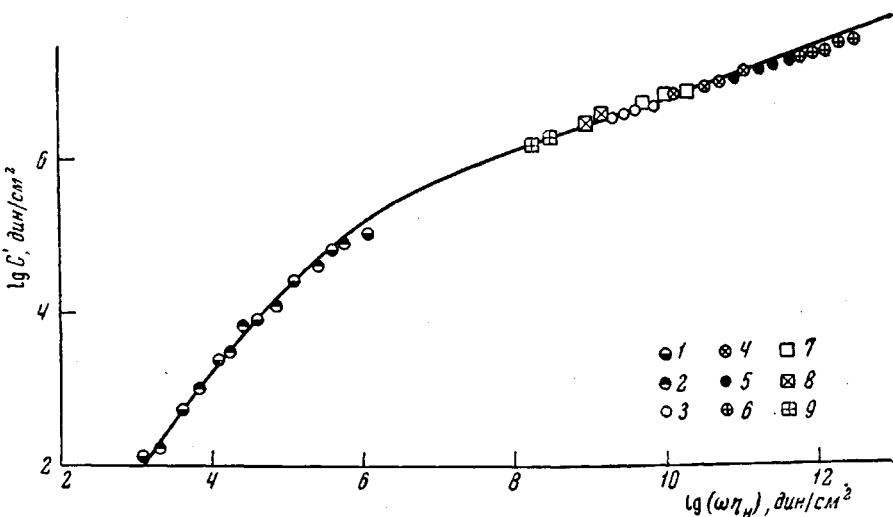


Рис. 3. Частотная зависимость действительной части комплексного модуля сдвига.

Смеси полиэтиленов — по работе [6] (температуры от 140 до 200° С):  
 1 — система  $A + B$ ; 2 — система  $A + E$ . Полиэтилен высокого давления; температура,  
 $^{\circ}\text{C}$ : 3 — 150; 4 — 130; 5 — 120; 6 — 112. Полиизобутилен, температура,  $^{\circ}\text{C}$ : 7 — 22;  
 8 — 40; 9 — 80

ных преобразований теории линейной вязко-упругости [4], а именно:

$$G'(\omega) = \int_0^\infty \frac{N(s)\omega^2}{\omega^2 + s^2} ds; \quad G''(\omega) = \int_0^\infty \frac{N(s)\omega s}{\omega^2 + s^2} ds, \quad (3)$$

где  $s$  — переменная интегрирования.

Для вычисления  $G''$  нет необходимости пользоваться весьма сложной формулой (3);  $G''(\omega)$  значительно проще вычислять, если воспользоваться сделанным выше замечанием о связи между динамической вязкостью и  $G''$ , а именно:

$$G''(\omega) = \omega \eta_d(\omega). \quad (4)$$

Согласно методу построения универсального температурно-инвариантного спектра [6, 7],  $\eta_d(\omega)$  эквивалентна универсальной температурно-инвариантной зависимости эффективной вязкости (определенной в установившемся потоке) от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , если считать, что  $\omega \equiv \dot{\gamma}$ . Зависимость же эффективной вязкости от  $\dot{\gamma}$  изучена в чрезвычайно широком диапазоне изменения аргумента [9].

Для вычисления  $G'(\omega)$  соответствующую формулу из (3) желательно представить в температурно-инвариантном виде, для чего следует  $N$  разделить, а  $\omega$  умножить на  $\eta_h$ :

$$G'(\omega \eta_h) = \int_0^\infty \frac{(N/\eta_h)x^2}{(\omega \eta_h)^2 + x^2} dx, \quad x = s \eta_h. \quad (5)$$

Определение  $G'$  и  $G''$  может быть проведено до конца и функции  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  могут быть представлены в сколь угодно широком диапазоне изменения частоты.

На рис. 3 и 4 сплошными линиями показаны функции  $G'(\omega \eta_h)$  и  $G''(\omega \eta_h)$ , вычисленные по (4) и (5). Сделанному выше замечанию об уточнении аппроксимации  $N(\omega)$  при  $\omega \eta_h \gg 10^{10}$  соответствует изменение тангенса угла наклона графика на рис. 3 при  $\omega \eta_h = 10^{10}$  с 0,35 до 0,29.

Область  $\omega \eta_h$  от  $10^2$  до  $10^6$ , представленная в левой части рис. 3 и 4,

экспериментально изучалась в работе [10]. На рисунках точками показаны данные, заимствованные из этой работы. Область  $\omega_{\eta_n}$  от  $10^8$  до  $3 \cdot 10^{12}$  экспериментально проверялась в настоящей работе. Точками показаны данные, полученные на описанном выше частотном реометре.

### Обсуждение результатов

Экспериментальная проверка вычисленных функций  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  (см. точки на рис. 3 и 4, относящиеся к различным полимерам, исследованным при различных температурах) показала, что во всем исследованном диапазоне частот экспериментально определенные значения  $G'$  и  $G''$

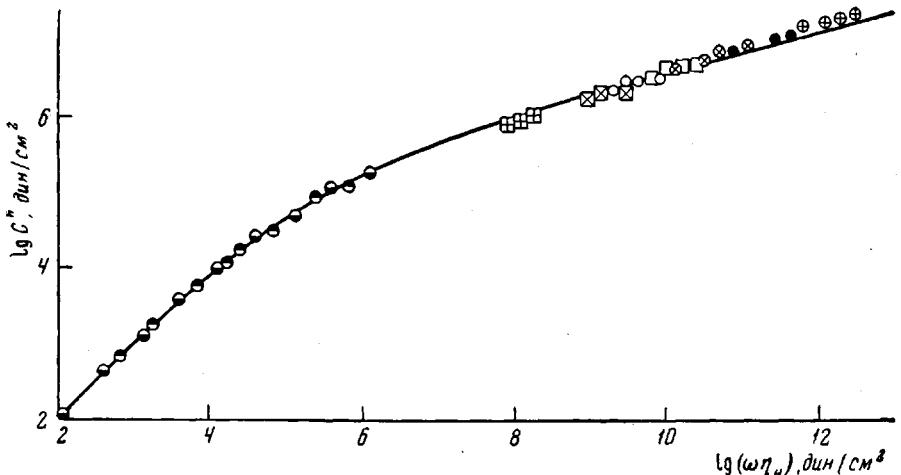


Рис. 4. Частотная зависимость мнимой части комплексного модуля сдвига.

Обозначения см. в подписи к рис. 3

хорошо согласуются с расчетными. Это свидетельствует о том, что вычисленные нами динамические функции обладают не только свойством температурной инвариантности, что можно было бы ожидать уже по работам Ферри [3], но и значительно более общим свойством — универсальностью, по крайней мере, для исследованных систем. Если же учесть ранее полученные результаты [6, 7] в отношении вязкостных и релаксационных характеристик полимеров в текучем состоянии, то можно с полным основанием ожидать, что вычисленные динамические функции окажутся универсальными, по крайней мере, для всех линейных полимеров в текучем состоянии.

Определение частотной зависимости  $G'(\omega)$  (рис. 3) явилось независимым экспериментом, подтверждающим применимость к полимерам в текучем состоянии, найденного ранее [6, 7] универсального релаксационного спектра. Как показывают экспериментальные данные, во всем исследованном диапазоне частот наблюдаемые значения  $G'$  хорошо согласуются с вычисленными по универсальному температурно-инвариантному спектру. Характерно, что при  $\omega \rightarrow 0$   $G' \sim \omega^2$ , а при  $\omega \rightarrow \infty$   $G' \sim \omega^{0.29}$ . Динамическими испытаниями удалось проверить полученный универсальный релаксационный спектр в весьма широком диапазоне частот (более 10 десятичных порядков), что практически не осуществимо ни в каком другом эксперименте. Динамические испытания явились третьим независимым экспериментом (в дополнение к приведенным в работах [6, 7] данным по релаксации напряжений после задания постоянной деформации и после остановки установившегося течения), подтверждающим справедливость принципа универсальности температурно-инвариант-

ного представления (в виде спектральной функции) вязко-упругих свойств полимеров в текучем состоянии.

Факт совпадения расчетных и экспериментальных значений  $G''$  (рис. 4) является не самостоятельной проверкой применимости к рассматриваемому случаю универсального релаксационного спектра, а представляет собой подтверждение справедливости принятого при вычислении  $N(\omega)$  предположения об эквивалентности зависимостей динамической вязкости от частоты и эффективной вязкости от скорости сдвига. Это связано с тем обстоятельством, что величина  $G''$  вычислялась по вязкости. Очевидно, возможен и справедлив обратный расчет: раз известна зависимость  $G''(\omega)$ , то по (4) находится зависимость  $\eta_d(\omega)$ . Тогда, сопоставляя эту функцию с найденной в работе [9] универсальной зависимостью эффективной вязкости от скорости сдвига, можно видеть, что они эквивалентны друг другу. Экспериментальные данные о зависимости  $G''(\omega)$  показывают, что эквивалентность динамической и статической вязкостей по отношению к полимерам, не содержащим низкомолекулярных добавок, подтверждается экспериментально не только в области относительно низких скоростей сдвига, но и при значениях приведенных частот (скоростей сдвига) до  $10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>; таким образом, динамические измерения могут служить дополнением к статическим (или наоборот) от области ньютоновского течения до указанных значений аргументов.

Результаты, полученные выше для расплавов полимеров, нельзя безоговорочно переносить на растворы полимеров. Присутствие низкомолекулярного растворителя приводит к тому, что при достаточно высоких частотах вблизи области верхней (наименьшей) ньютоновской вязкости динамическая вязкость начинает убывать с ростом частоты быстрее, чем эффективная вязкость с ростом скорости сдвига. Очевидно, именно этим объясняется то, что в случае растворов полимеров динамическую вязкость иногда считали аналогом неэффективной вязкости, а дифференциальной, т. е. производной по скорости сдвига. Приведенные экспериментальные данные по  $G''(\omega)$ , равно как и ранее приведенные [6, 7] экспериментальные данные по релаксационным свойствам расплавов полимеров, говорят убедительно об эквивалентности  $\eta_d$  и именно эффективной вязкости.

Таким образом, в настоящей работе показано, что использование приведенных параметров, если в качестве нормирующего фактора выбрана наибольшая ньютоновская вязкость полимера, позволяет получить динамические функции не только в температурно-инвариантной форме, но и в универсальном виде по отношению к различным линейным полимерам в текучем состоянии, т. е. вид полученных функций не зависит ни от температуры, ни от природы этих полимеров.

Авторы выражают благодарность Н. В. Дергуновой и Л. С. Бублик за участие в проведении измерений.

### Выводы

1. Описаны измерительная схема и особенности устройства рабочего узла частотного реометра — прибора для исследования динамических свойств полимеров. Прибор работает на звуковых частотах по методу электромагнитных преобразователей.

2. Найдены температурно-инвариантные динамические функции, универсальные для линейных полимеров, находящихся в текучем состоянии, что свидетельствует о возможности представления их релаксационных спектров в форме, не зависящей от температуры и природы этих полимеров.

3. Показана эквивалентность динамической и эффективной вязкостей (измеряемой в установившемся потоке) для полимеров в текучем состоянии в очень широком диапазоне частот и скоростей сдвига.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
  2. А. И. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ., 9, 1249, 1939.
  3. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. ин. лит., 1963.
  4. B. Gross, Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity, Hermann, Paris, 1953.
  5. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физ., 9, 1791, 1939.
  6. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 27, 234, 1965.
  7. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ж. прикл. мех. и теор. физ., 1964, № 5, 66.
  8. E. R. Fitzgerald, J. D. Ferry, J. Colloid. Sci., 8, 1, 1953.
  9. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 154, 890, 1964.
  10. M. Horio, T. Fujii, S. Onogi, J. Phys. Chem., 68, 778, 1964.
- 

## UNIVERSALITY OF THE TEMPERATURE-INVARIANT CHARACTERISTIC OF THE DYNAMIC PROPERTIES OF LINEAR POLYMERS IN THE STATE OF FLOW

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

### Summary

The dynamic properties of polymer melts have been investigated. The experimental part of the work was carried out on a frequency rheometer based on the electromagnetic converter principle. It has been shown that there exist temperature-invariant dynamic characteristics common to all the polymers examined. The normalization parameter is the maximum Newtonian viscosity. The dynamic functions have been calculated according to the universal relaxation spectrum, the method of determination of which has been described earlier. Proof of the existence of the universal temperature-invariant relaxation spectrum is the agreement found between the calculated and experimental values of the dynamic functions over a frequency range of 10 orders of magnitude. The equivalency of the dynamic and apparent (static) viscosities has been demonstrated over the same broad region of frequencies and shearing rates.