

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

1969

№ 3

УДК 678.742:678.01:53

УПРУГОВЯЗКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БУТИЛКАУЧУКА

Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский

В работе [1] было изучено влияние температуры и скорости деформации на величину и закономерности проявления нормальных напряжений при сдвиговом течении типичного упруговязкого материала — пластифицированного бутилкаучука. Данная работа посвящена изучению влияния разных количеств низкомолекулярного растворителя, введенных в полимер, на характер проявления нормальных напряжений.

Можно полагать, что основной результат введения в полимер низкомолекулярного вещества состоит в увеличении свободного объема (см. [2]), что в первую очередь повышает возможность необратимых перемещений полимерных цепей и в меньшей степени сказывается на гибкости самой цепи. Это связано с тем, что изменение свободного объема в большей степени приводит к ослаблению межмолекулярных, чем внутримолекулярных взаимодействий. Поэтому можно ожидать, что при введении в полимер растворителя изменение его вязкостных и эластических свойств произойдет существенно по-разному. Это, в свою очередь, должно привести к разному характеру зависимости касательных и нормальных напряжений от концентрации и скорости сдвига.

Объекты и метод исследования

В качестве объекта исследования был выбран бутил-каучук с практически таким же молекулярным весом как и у образца, исследованного в работе [1]. В качестве растворителя использовали *n*-гексадекан ($C_{16}H_{34}$) с т. пл. $\sim 18^\circ$ и т. кип. 287° (вязкость при 20° 3,3 *спуаз*, плотность $0,77 \text{ г}/\text{см}^3$). Так как все измерения проводили при $25 \pm 0,5^\circ$, испарения растворителя во время измерений практически не происходило и можно считать, что строго сохранялась одна и та же концентрация растворов (ниже концентрации везде приводятся в объемных процентах).

Измерения проводили на ротационном эластовискозиметре РЭВ-3 и реогониометре РГ-1 (детальное описание этих приборов см. [3]), а также на модифицированном приборе для измерения нормальных напряжений, сконструированном А. С. Морозовым [4]. Во всех случаях измеряли суммарное осевое усилие, возникающее при сдвиговом течении в зазоре между конической и плоской поверхностями ротационного прибора, и крутящий момент и по нему рассчитывали нормальное и касательное напряжения (подробнее см. в [1]).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основные экспериментальные результаты, полученные в данной работе, представлены на рис. 1 в виде зависимостей касательных τ и нормальных σ_w напряжений от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для установившихся режимов течения. На рис. 1 показаны данные, относящиеся к чистому бутилкаучуку, пластифицированному бутилкаучуку, исследованному в работе [1], и растворам бутилкаучука, содержащим 50, 20 и 10 об. % полимера (кривые 3—5, соответственно).

Из рис. 1 отчетливо видны основные закономерности изменения τ и σ_w в зависимости от γ и содержания полимера в системе. При достаточно низких скоростях и напряжениях сдвига, специфичных для каждой концентрации полимера, достигается «линейная» область, которую можно определить как такую область значений τ , σ_w и γ , в которой наблюдается линейная $\tau(\gamma)$ и квадратичная $\sigma_w(\gamma)$ зависимости: $\tau = \eta_0 \gamma$ и $\sigma_w = K_0 \gamma^2$. Величины η_0 и K_0 представляют собой параметры данного раствора, η_0 —

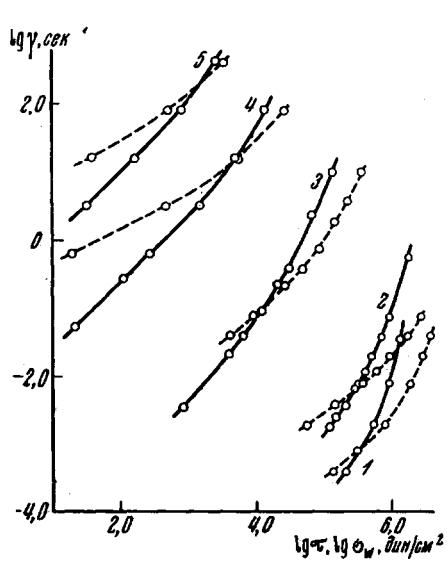


Рис. 1. Зависимости касательных (сплошные кривые) и нормальных (пунктирные кривые) напряжений в установившемся течении от скорости сдвига для растворов бутилкаучука различных концентраций

Содержание полимера в системе, %: 1 — 100; 2 — 85; 3 — 51; 4 — 20; 5 — 9 при 25°

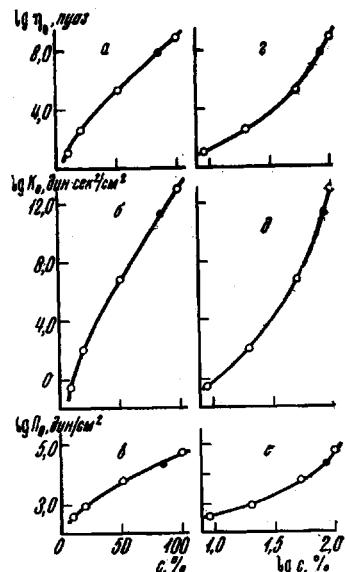


Рис. 2. Зависимости констант, характеризующих упруговязкие свойства растворов в линейной области от концентрации (a — e — в линейном масштабе, г — д — в логарифмическом); темные точки — пластифицированный бутилкаучук, описанный в работе [1]

наибольшая ньютоновская вязкость и K_0 — наибольший коэффициент нормальных напряжений.

При возрастании скоростей деформаций наблюдаются отклонения от линейной области, заключающиеся в снижении темпа возрастания напряжений при увеличении скорости сдвига. Эти отклонения от линейности начинаются при одних и тех же скоростях сдвига как в случае касательных, так и в случае нормальных напряжений. При низких скоростях сдвига $\tau \gg \sigma_w$, но при некоторой скорости сдвига, характерной для каждого раствора, $\tau = \sigma_w$, и при еще более высоких скоростях сдвига $\sigma_w > \tau$. Все эти закономерности в целом достаточно ясно были видны уже при рассмотрении экспериментальных данных по пластифицированному бутилкаучуку, изученному в работе [1]. Здесь те же закономерности совершенно отчетливо проявляются на растворах при изменении относительного содержания полимера в системе в 10 раз, что соответствует изменению вязкости системы примерно в 10^8 раз, т. е. можно полагать, что наблюдавшийся в работе [1] характер изменения напряжений с увеличением скорости сдвига носит достаточно общий характер.

Влияние концентрации на упруговязкие свойства исследованных растворов бутилкаучука можно проследить по изменению параметров η_0 и K_0 с концентрацией c (рис. 2). Кроме того, на том же рисунке показано

влияние концентрации на величину Π_0 , которую в работе [1] мы определили как отношение η_0^2 / K_0 . Эта величина является независящей от скорости сдвига мерой соотношения вязкостных и эластических свойств, проявляющихся при течении полимерной системы в линейной области.

Как видно из рис. 2, концентрационная зависимость вязкости растворов бутилкаучука в очень широком интервале концентраций описывается экспоненциальной зависимостью вида:

$$\eta_0 = A e^{\delta c}, \quad (1)$$

где A — некоторая постоянная. Параметр δ , согласно [5], выражается через относительные свободные объемы растворителя f' и полимера f_0 :

$$\delta \cong f' / f_0^2.$$

Причем, как было показано в работе [5], f' обычно составляет величину порядка 0,15—0,30 и лишь в отдельных случаях были найдены более низкие значения f' . Значение f_0 можно рассчитать обычным способом, принимая, что свободный объем полимера при температуре стеклования составляет 0,025, коэффициент объемного расширения полимера равен $4,8 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, а температуру стеклования бутилкаучука можно принять равной -60° . Тогда f_0 при температуре эксперимента составляет 0,0658. Из рис. 2 следует, что $\delta = 17,7$. Тогда, используя значения величин, приведенные выше, находим, что $f' = 0,076$, т. е. следует принять, что в использованном растворителе аномально мал свободный объем. Этот вывод представляется вполне разумным, так как в данной работе использовали относительно высокомолекулярный растворитель вблизи его температуры плавления. Таким образом, эффект пластификации в исследованном случае выражен не очень резко.

Этот вывод становится очевидным, если учесть, что величина снижения температуры стеклования при пластификации ΔT_c выражается формулой [5]:

$$\Delta T_c \sim f' \varphi,$$

где φ — концентрация пластификатора, т. е. малым значениям f' отвечает и слабое снижение температуры стеклования. Именно такой случай представляет собой система бутилкаучук — гексадекан. Интересно также отметить, что экспериментальная «точка», полученная при исследовании пластифицированного бутилкаучука, достаточно хорошо ложится на концентрационную зависимость вязкости растворов этого полимера в гексадекане. Это же относится и к концентрационным зависимостям других рассматриваемых параметров (точки, относящиеся к пластифицированному полимеру, на рис. 2 зачернены).

Наиболее резко меняется с концентрацией параметр K_0 , что указывает на очень сильную зависимость нормальных напряжений от концентрации. Наиболее слабо зависит от концентрации величина Π_0 . При изменении вязкости на восемь десятичных порядков параметр Π_0 изменяется менее, чем на три порядка.

Такое соотношение в характере концентрационных зависимостей параметров η_0 , K_0 и Π_0 хорошо понятно в связи со сделанным выше замечанием о роли свободного объема в проявлении вязкостных и эластических свойств. Действительно, вязкость (η_0) оказывается значительно сильнее зависящей от содержания низкомолекулярного компонента в системе, чем эластичность, выраженная константой Π_0 , которая пропорциональна модулю высокогоэластичности в линейной области [6]. Наиболее резкая зависимость от концентрации коэффициента нормальных напряжений K_0 обусловлена соотношением между тремя сопоставляемыми параметрами: действительно, $K_0 = \eta_0^2 / \Pi_0$ и так как η_0 сильно зависит от концентрации, а Π_0 относительно слабо, то K_0 должно зависеть от концентрации очень сильно. Это и наблюдается экспериментально.

При больших концентрациях ($>50\%$) зависимости всех изученных параметров от концентрации можно выразить экспоненциальными зависимостями, аналогичными формуле (1). При этом показатели δ соответствующих зависимостей составляют: $\delta_1 = 17,7$; $\delta_2 = 30,4$; $\delta_3 = 5,0$ (подстрочный индекс указывает к какому параметру относится данное значение показателя δ).

Представление экспериментальных данных в двойных логарифмических координатах (рис. 2 справа) показывает, что зависимости рассматриваемых

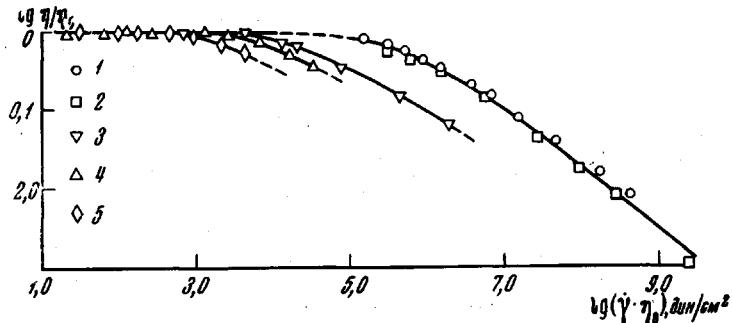


Рис. 3. Развитие аномалии вязкости в растворах бутилкаучука
Содержание полимера в системе, %: 1 — 100; 2 — 85; 3 — 51; 4 — 20;
5 — 9

ваемых параметров от концентрации в широком интервале концентраций не описываются степенными функциями.

Данные, представленные на рис. 2 (слева), относятся к линейной области. Характер развития нормальных и касательных напряжений (в установившемся течении) от концентрации в нелинейной области удобнее

проследить, используя нормированные переменные. Для этого на рис. 3 представлена зависимость η / η_0 от $\gamma \eta_0$ для исследованных растворов и на рис. 4 — зависимости σ_w от $\gamma \eta_0$. Из этих графиков видно, что приведение данных по вязкостным свойствам растворов с помощью нормирования только по наибольшей ньютоновской вязкости не удается, что, впрочем, хорошо известно [7]. Учет же концентрации в аргументе температурно-инвариантной характеристики вязкости позволяет построить зависимость η / η_0 от $\gamma \eta_0 / f(c)$, общую для всех исследованных растворов. Здесь $f(c)$ представляет собой некоторую функцию концентрации, величина которой определяется расположением между зависимостями η / η_0 от $\gamma \eta_0$. Относительно узкий диапазон скоростей сдвига, исследо-

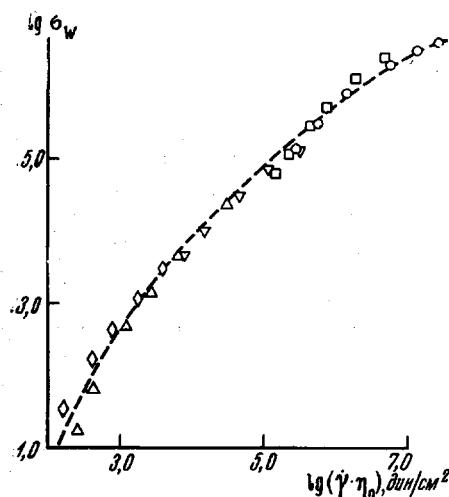


Рис. 4. Зависимость нормальных напряжений от приведенной скорости сдвига.
Обозначения те же, что на рис. 3

ванный в области аномально-вязкого (нелинейного) течения не позволяет достаточно точно определить функцию $f(c)$ влияния концентрации, но, очевидно, что простейшая, линейная функция $f(c) = c$ по Бики [8] не передает влияния концентрации в исследованном диапазоне c . Так, для того чтобы привести вязкостную характеристику раствора с $c = 0,1$ к характеристике блочного полимера, необходимо принять $f(c) = c^2$. В обла-

сти больших концентраций приведением по $f(c)$ можно вообще пренебречь, так как для пластифицированных полимеров остается справедливой универсальная температурно-инвариантная характеристика вязкости [9]. Таким образом, предложенная Бики линейная форма $f(c)$ справедлива только для ограниченного диапазона «средних» концентраций (что и было использовано в оригинальной работе [8]), но в более общем случае $f(c)$ меняется сильнее, чем линейно при малых c и слабее, чем линейно при больших c , близких к единице.

Для целей настоящей работы важно отметить, что отклонения от линейной области наблюдаются для нормальных напряжений практически при тех же скоростях сдвига (или приведенных скоростях, что одно и то же, если рассматривать любой данный раствор), что и для касательных напряжений. Это наблюдение, сделанное ранее [1] для пластифицированного бутилкаучука, остается справедливым и для его растворов во всей изученной области концентраций.

Как видно из рис. 4, полученные экспериментальные данные по нормальным напряжениям в координатах $\lg \sigma_w - \lg (\gamma \eta_0)$ образуют довольно узкую полосу, поэтому необходимость учета сдвига по концентрации, рассмотренная выше при анализе вязкостных свойств растворов, здесь не очевидна.

Наблюдаемый характер отклонения нормальных и касательных напряжений от линейной области свидетельствует о том, что имеется глубокая внутренняя связь между условиями деформирования (скоростью сдвига), изменением состояния системы и одновременно всеми компонентами тензора напряжений. Другими словами, нормальные напряжения должны вполне определяться для данной системы касательными. Это хорошо видно по рис. 10 работы [1], полученному при исследовании бутилкаучука. Применительно к растворам бутилкаучука это хорошо видно из рис. 5, на котором представлены зависимости σ_w от τ для всех изученных растворов. Очень важным здесь является следующий факт. Зависимость $\sigma_w(\tau)$ получается квадратичной практически во всем изученном диапазоне скоростей сдвига, а не только в линейной области. То, что $\sigma_w \sim \tau^2$ в линейной области — тривиально, поскольку в этой области $\sigma_w \sim \dot{\gamma}^2$ и $\tau \sim \dot{\gamma}$. Однако сохранение этого соотношения и в нелинейной области никак не следует из известных теоретических зависимостей, так как характер изменения σ_w и τ в области аномально-вязкого течения определяется видом функций $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ и $\sigma_w = K(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$, и заранее высказать какие-либо предположения о виде этих функций не представляется возможным. Однако теперь на основании полученных результатов можно утверждать, что между функциями η и K существует достаточно простое соотношение:

$$\frac{\eta^2(\dot{\gamma})}{K(\dot{\gamma})} = \frac{\eta_0^2}{K_0} = \Pi_0$$

Это еще раз подчеркивает тесную корреляцию между проявлениями нелинейности реологических свойств как по касательным, так и по нормальным напряжениям. Поэтому нормальные напряжения в нелинейной обла-

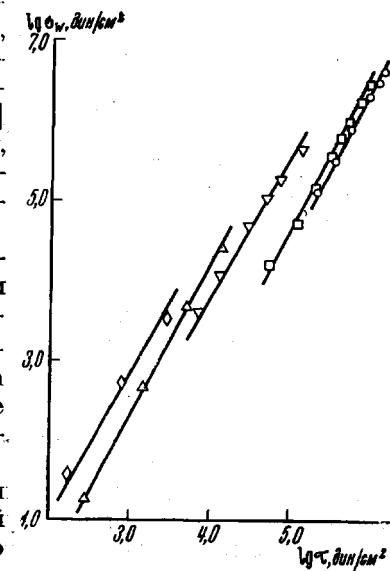


Рис. 5. Связь между нормальными и касательными напряжениями для растворов бутилкаучука. Обозначения те же, что на рис. 3

сти вполне определяются касательными $\sigma_w = \Pi_0 \tau^2$, где константа Π_0 должна находиться для линейной области из независимого эксперимента или теоретически (6), или же нормальные напряжения могут быть выражены через относительную вязкость (η / η_0) следующим образом:

$$\sigma_w = K_0 (\eta / \eta_0)^2 \gamma^2,$$

откуда непосредственно следует, что снижение величины σ_w / γ^2 с ростом γ связано с явлением аномалии вязкости. Представляет интерес сравнить полученные результаты с некоторыми выводами, сделанными группой японских авторов [10—12], проводивших обширное исследование нормальных и касательных напряжений при течении разбавленных растворов различных полимеров, в основном полистирола и производных целлюлозы. Главное отличие настоящей работы от работ [10—12] состоит в изучении очень широкой области составов системы, включающей и случай блочного полимера (без растворителя), а также в более широком охвате области аномально-вязкого течения. Что касается линейной области, то в работах [10—12], как и в описанных выше случаях, наблюдалась квадратичная зависимость σ_w от γ и линейная зависимость τ от γ при достаточно низких γ . В этом отношении вряд ли принципиально правильен результат работы [13], в которой в линейной области по касательным напряжениям наблюдали зависимость σ_w от γ вида $\sigma_w \sim \gamma^{1.5}$. Вероятно, это связано с побочными экспериментальными причинами. Описанные выше результаты, а также данные работ [10—12] в этом отношении представляются более логичными. Как и в данном случае, отклонения от квадратичной зависимости $\sigma_w(\gamma)$ в работах [10—12] наблюдались примерно при тех же скоростях сдвига, что и отклонения от режима ньютона течения.

Важным вопросом представляется возможность построения концентрационно-инвариантных характеристик касательных и нормальных напряжений. Этот вопрос тесно связан с охваченными в эксперименте диапазонами изменения скорости сдвига и концентрации. Как было показано выше, при рассмотрении вязкостных свойств (т. е. касательных напряжений) приведение по концентрации оказывается более сложным вопросом, нежели это считалось ранее на основании рассмотрения ограниченных диапазонов скоростей сдвига и концентраций. Еще более сложен этот вопрос в отношении концентрационно-инвариантного представления нормальных напряжений. Во всяком случае метод построения концентрационно-инвариантных характеристик нормальных напряжений, описанный в [11], представляется, как и в случае вязкостных свойств, чрезмерно упрощенным.

Выводы

1. Изучены основные закономерности влияния скорости сдвига и концентрации на величину и характер изменения касательных и нормальных напряжений в сдвиговом течении типичного полимерного раствора системы бутилкаучук-гексадекан.

2. Показано, что при достаточно низких скоростях сдвига зависимость касательных напряжений от скорости сдвига линейна (область ньютона течения), а зависимость нормальных напряжений от скорости сдвига в этой области скоростей сдвига квадратична. Отклонения от этих простейших зависимостей в обоих случаях начинаются при одних и тех же скоростях сдвига.

3. Изучена концентрационная зависимость параметров, определяющих реологические свойства растворов. При высоких концентрациях зависимости касательных и нормальных напряжений от концентрации выражаются экспоненциальными функциями, причем наиболее резко при добавлении растворителя в систему снижаются нормальные напряжения.

4. Зависимость нормальных напряжений от касательных для всех изученных растворов, как в линейной области по скоростям сдвига, так и в

нелинейной выражается квадратичной функцией. Это прямо указывает на существование связи между всеми компонентами тензора напряжений.

5. Обсужден вопрос о построении концентрационно-инвариантных характеристик касательных и нормальных напряжений для растворов полимеров.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., **A10**, 2672, 1968.
2. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Успехи химии, **36**, 888, 1967.
3. В. Ф. Шумский, А. Я. Малкин, Заводск. лаб., **34**, 1389, 1968.
4. А. С. Морозов, Диссертация, 1967.
5. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Polymer Sci., **28**, 547, 1958.
6. А. Я. Малкин, Rheol. Acta, **7**, 335, 1968.
7. В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, А. А. Тагер, В. К. Постников, О. С. Хватова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., **A9**, 345, 1967.
8. F. Bueche, J. Appl. Phys., **30**, 1114, 1959.
9. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, J. Polymer Sci., **4**, A-2, 135, 1966.
10. T. Kotaka, M. Kurata, M. Tamura, J. Appl. Phys., **30**, 1705, 1959.
11. M. Tamura, M. Kurata, K. Osaki, K. Tanaka, J. Phys. Chem., **70**, 516, 1966.
12. T. Kotaka, K. Osaki, J. Polymer Sci., **C15**, 453, 1966.
13. M. C. Williams, A. I. Ch. E. Journal, **11**, 467, 1965.

ELASTO-VISCOUS PROPERTIES OF BUTYL-RUBBER SOLUTIONS

G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, V. F. Schumskii

Summary

The paper is devoted to determination of elasto-viscous properties of butyl-rubber solutions by means of measuring normal stresses in shearing flow. It was shown that in the range of sufficiently low deformation rates shear stresses are proportional to the first power to shear rate and normal stresses to the square of shear rates. The dependence of normal stresses on shear stresses has a second oder form in the regions of linear and non-linear dependences of stresses on shear rates. The concentration dependences of parameters determining elastic properties of solutions are discussed.
