

УДК 678.762:678.01:53

ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИБУТАДИЕНОВ
С РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

*А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, М. П. Забугина,
Г. В. Виноградов*

В работах [1, 2] было показано, что микроструктура стереорегулярных полибутадиенов в сильной степени влияет на их физико-химические свойства, причем наиболее ярко это влияние проявляется в отношении вязкостных свойств. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от молекулярного веса M полимеров описывается формулой вида

$$\eta_0 = \begin{cases} AM^\alpha & (M < M_{kp}) \\ BM^\beta & (M > M_{kp}) \end{cases} \quad (1)$$

(A и B — постоянные, характерные для данного полимергомологического ряда), где для полибутадиенов, согласно [1], $\alpha = 1,6$; $\beta = 3,65$. Резкое изменение характера зависимости $\eta_0(M)$ при достижении критического молекулярного веса M_{kp} связано с формированием устойчивой флюкуационной сетки с временными узлами, образованной как индивидуальными макромолекулами, так и их ассоциатами [3]. Роль микроструктуры полибутадиенов проявляется в возрастании M_{kp} с увеличением содержания цис-звеньев в цепи.

Не менее важно влияние микроструктуры на другие реологические свойства полибутадиенов. Для полимеров, находящихся в текучем состоянии, наряду с вязкостными центральную роль играют высокоэластические свойства, которые проявляются в возможности накопления при течении больших упругих (высокоэластических) деформаций. Цель настоящей работы — прямое измерение высокоэластических деформаций и обусловленных ими нормальных напряжений, возникающих при сдвиговом течении полибутадиенов с различной микроструктурой цепи, и сопоставление высокоэластических и вязкостных свойств полибутадиенов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Исследовали полибутадиены, полученные на титановой каталитической системе, содержащие различные количества звеньев в цис-1,4 и транс-1,4-положениях при практически постоянном содержании 1,2-групп. Подробно характеристики и маркировка образцов приведены в [1], поэтому здесь только отмечено, что все полибутадиены были разделены на три серии: серия А — $60 \pm 5\%$ (обозначения на рисунках □), серия Б — $79 \pm 2\%$ (обозначения на рисунках ○) и серия В — $89 \pm 2\%$ (обозначения на рисунках Δ) цис-1,4 звеньев. Содержание 1,2-звеньев не превышало 8%. В каждой серии образцы различались по молекулярному весу: маркировка образцов одинакова на всех рисунках.

Методика измерений. Определение высокоэластических деформаций γ , накопленных материалом при его деформировании в однородном поле скоростей и напряжений сдвига, проводили по упругой отдаче после быстрого ($<0,1$ сек.) прекращения установившегося течения. Прибор для измерения высокоэластических деформаций представляет собой модифицированный вискозиметр типа конус — плоскость. Высокоэластическую деформацию определяли по углу поворота конуса после прекращения течения, регистрируемому оптической системой. Экспериментальная установка и также метод обработки результатов описаны в [4].

Измерение и расчет нормальных напряжений проводили интегральным методом по суммарному осевому усилию, развиваемому при сдвиговых деформациях в приборах типа конус — плоскость [5, 6].

Все измерения проводили на образцах с вязкостью от $5 \cdot 10^2$ до $10^{7.5}$ пуз, в диапазоне скоростей сдвига $10^{-4} - 10^2$ сек $^{-1}$ при 50° .

Результаты и их обсуждение

Высокоэластические деформации. Проанализируем вначале влияние молекулярного веса в ряду полибутадиенов с одинаковым содержанием цис-1,4 звеньев на зависимость накапливаемых высокоэластических деформаций от скорости сдвига $\gamma_e(\gamma)$. В качестве типичного и наиболее

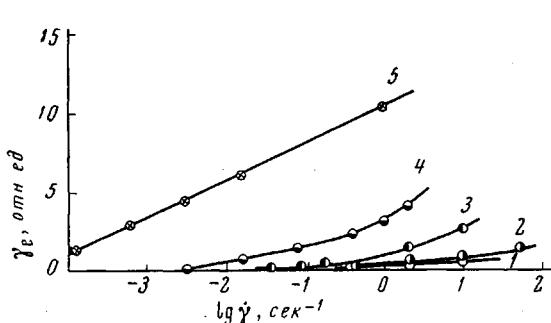


Рис. 1

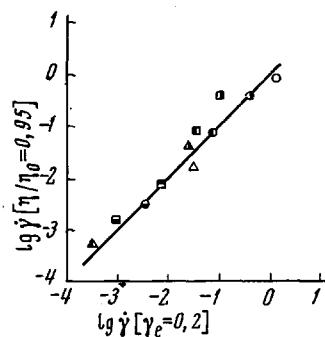


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость высокоэластической деформации от скорости сдвига для полибутадиенов серии Б: $M_v \cdot 10^{-3}$: 1 — 27,6; 2 — 33,1; 3 — 41,5; 4 — 116,5; 5 — 354,0

Рис. 2. Связь между началом развития аномалии (при $\eta/\eta_0 = 0.95$) вязкости и высокоэластическими деформациями, равными 20%

полного примера приведем экспериментальные данные, полученные на серии образцов с 80% цис-звеньев (рис. 1). Общей закономерностью является возрастание γ_e с ростом скорости сдвига, а при $\gamma = \text{const}$ — с ростом молекулярного веса. Однако для каждого образца существует область низких значений скоростей сдвига, когда упругих деформаций обнаружить не удается. С возрастанием молекулярного веса эта область сдвигается в сторону меньших значений скорости сдвига. Как было показано ранее [1], аналогичная зависимость наблюдается и в отношении проявления аномалии вязкости, т. е. с увеличением молекулярного веса отклонение от ньютоновского режима течения начинается при меньших скоростях сдвига. Отсюда следует предположение о корреляции явлений аномалии вязкости (т. е. уменьшения эффективной вязкости η по сравнению с η_0) и развития высокоэластических деформаций. Эта корреляция проявляется прежде всего в том, что у образцов с низким молекулярным весом ($M < M_{kp}$) высокоэластичность вообще не наблюдается; большие упругие деформации достаточно надежно удается зафиксировать только у полимеров с $M > M_{kp}$. Напомним, что образцы с $M < M_{kp}$ не проявляют и аномалии вязкости.

Кроме того, для исследованных нами полимеров в области ньютоновского режима течения высокоэластические деформации практически не обнаруживаются. Переход от ньютоновского ($\eta = \eta_0$) к аномально-вязкому ($\eta < \eta_0$) течению сопровождается появлением заметных высокоэластических деформаций, которые становятся тем выше, чем сильнее выражена аномалия вязкости. Это хорошо видно из рис. 2, на котором показана связь между значениями скоростей деформации, при которых вязкость снижается на 5% по сравнению с ее наибольшим значением, и скоростями деформации, при которых обратимые деформации достигают значения 20%. Прямая линия с наклоном 45° показывает, что $\gamma(\eta/\eta_0 = 0.95) =$

$= \gamma (\gamma_e = 0,2)$, т. е. заметные отклонения от ньютоновского режима течения действительно наблюдаются при тех же скоростях сдвига, при которых у полимера обнаруживаются существенные обратимые деформации. Еще более показателен в этом отношении рис. 3, на котором представлена связь между степенью аномалии вязкости, оцениваемой величиной η_0 / η , и высокоэластическими деформациями γ_e для образцов трех изученных серий. Из данных рис. 3 видно, что при $\eta_0 / \eta = 1$ высокоэластические деформации отсутствуют, т. е. для исследованных серий полибутадиенов существует однозначная связь между этими явлениями.

Однако отсюда было бы преждевременно делать вывод о том, что этот факт является общим для всех неニュтоновских систем и что явление аномалии вязкости определяется только высокоэластическими деформациями или наоборот; вероятно, более правильно считать, что характер развития аномалии вязкости и возрастания высокоэластических деформаций в полимерах связан с одним и тем же общим молекулярным механизмом.

Влияние молекулярного веса на величину γ_e можно проследить по рис. 4, на котором представлены зависимости $\gamma_e(M)$ (сравниваемые при постоянном напряжении $\tau = \text{const}$) для одной из серий полибутадиенов. Стрелка на рис. 4 соответствует значению критического молекулярного веса этой серии. Из данных рис. 4 видно, что действительно высокоэластические деформации стремятся к нулю при $M \rightarrow M_{kp}$.

Как указывалось в [1], влияние микроструктуры цепи на вязкостные свойства полибутадиенов связано, прежде всего, с различием в значениях M_{kp} серий, содержащих

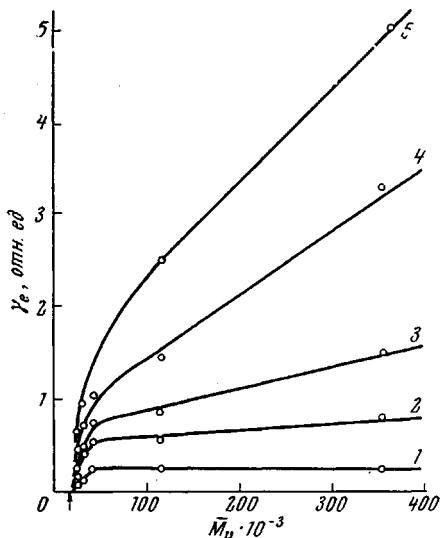


Рис. 4

Рис. 4. Влияние молекулярного веса при постоянном напряжении сдвига на развивающиеся высокоэластические деформации для полимеров серии Б при различных напряжениях сдвига: (дин/см²) 1 — $1 \cdot 10^3$; 2 — $5 \cdot 10^3$; 3 — $1 \cdot 10^4$; 4 — $3 \cdot 10^4$ и 5 — $1 \cdot 10^5$

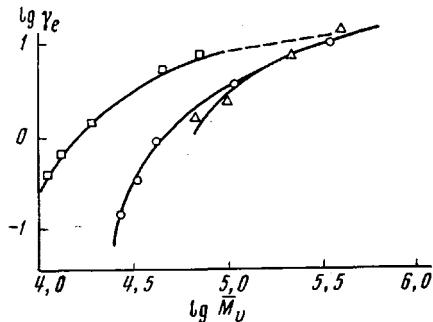


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость высокоэластической деформации от молекулярного веса ($\gamma = 1 \text{ сек}^{-1}$) для полибутадиенов серий А, Б и В.

различное соотношение цис-транс-структур. Можно предположить, что это различие скажется и на высокоэластичности. Действительно, из-за различий в значениях критического молекулярного веса заметные высокоэластические деформации проявляются раньше (при меньших молекулярных ве-

сах) для образцов с большим содержанием *транс*-звеньев. Вследствие этого у полибутадиенов с одинаковым молекулярным весом величина γ_e оказывается большей у полимера с повышенным содержанием *транс*-звеньев, особенно в области молекулярных весов, близких к M_{kp} . Наиболее наглядно влияние микроструктуры цепи на характер зависимости $\gamma_e(M)$ проявляется, если в качестве условия сравнения принимать постоянство скорости сдвига (рис. 5). Из этого рисунка видно, что резкие различия в величинах γ_e наблюдаются только в области малых молекулярных весов, особенно между M_{kp} серии А и M_{kp} серии В. При больших молекулярных весах

($M \gg M_{kp}$) независимо от микроструктуры цепи полибутадиены проявляют примерно одинаковые высокоэластические свойства. В зависи-

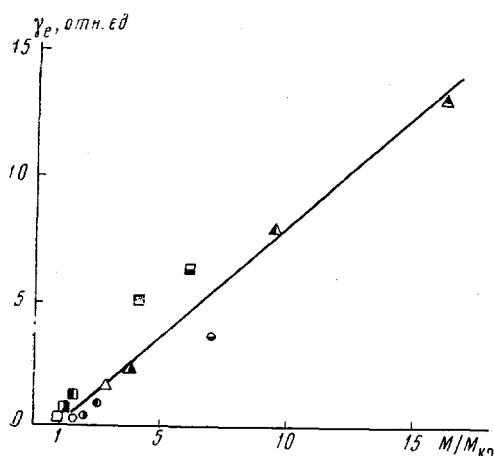


Рис. 6

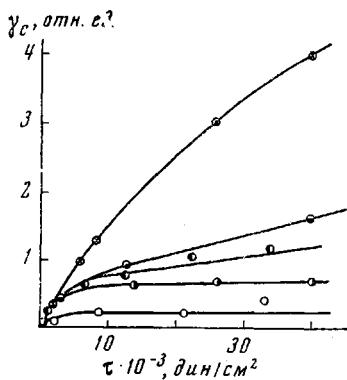


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость высокоеэластической деформации от отношения M/M_{kp} ($\gamma = 1 \text{ сек}^{-1}$)

Рис. 7. Зависимость высокоеэластической деформации от напряжения сдвига для полибутадиенов серии Б

ности высокоэластических и вязкостных свойств полибутадиенов от микроструктуры цепи наблюдается существенное различие при $M > M_{kp}$ (для всех скоростей и напряжений). Вязкость (как было показано в [1]) значительно выше у полимеров с большим содержанием *транс*-звеньев, тогда как различия в высокоэластичности полибутадиенов с разной микроструктурой цепи (при $\gamma = \text{const}$) в области высоких молекулярных весов нивелируются. Наконец, необходимо отметить, что зависимость $\gamma_e(M)$ при $\gamma = \text{const}$ становится инвариантной относительно микроструктуры (чисто *транс*-изомерии) полибутадиенов, если вместо абсолютных значений молекулярного веса в качестве аргумента брать отношение M/M_{kp} (рис. 6). Это доказывает определяющую роль величины M_{kp} в проявлении высокоэластических свойств полибутадиенов с различной микроструктурой цепи.

Зависимости γ_e от напряжения сдвига для полимеров серии Б представлены на рис. 7, из которого хорошо видны общие закономерности влияния напряжения на γ_e . Отметим два следующих обстоятельства. Во-первых, зависимость $\gamma_e(\tau)$ линейна только в области малых напряжений, что указывает на неправомерность применения в общем случае, и в особенности для низкомолекулярных образцов, так называемого закона Гука при сдвиге к полимерам в текучем состоянии, в отличие от часто встречающегося утверждения об общей применимости этого закона [7]. Во-вторых, влияние молекулярного веса на зависимость $\gamma_e(\tau)$ проявляется лишь при больших напряжениях; при малых τ (для изученных полимеров при $\tau < 5000 \text{ дин}/\text{см}^2$) деформации, вычисленные при условии $\tau = \text{const}$, не зависят от молекулярного веса.

Пользуясь зависимостью $\gamma_e(\tau)$, можно рассчитать эффективные модули высокомодульности исследованных систем. Эффективный модуль высокомодульности по полной аналогии с эффективной вязкостью определяется формулой

$$G = \tau / \gamma_e \quad (2)$$

Пределное значение $G_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} G$ аналогично по смыслу начальной (наибольшей ньютоновской) вязкости, и его целесообразно назвать наименьшим модулем высокомодульности; с ростом напряжений величина модуля в противоположность вязкости не уменьшается, а возрастает. Рассмотрение за-

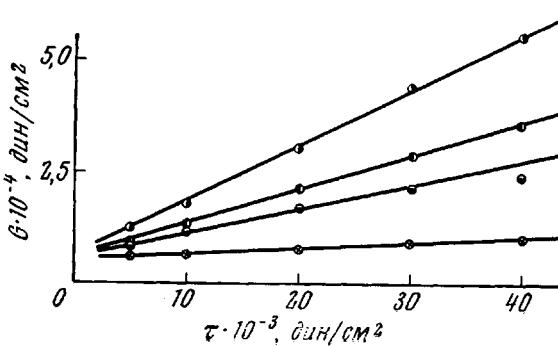


Рис. 8. Влияние напряжения сдвига на значения модуля высокомодульности полибутадиенов серии Б

вистостей $G(\tau)$ или $G(\gamma)$ в такой же мере позволяет охарактеризовать высокомодульные свойства полимеров, в какой зависимости $\eta(\tau)$ или $\eta(\gamma)$ характеризуют их вязкостные свойства.

Основные результаты, иллюстрирующие влияние микроструктуры, молекулярного веса и напряжения сдвига на величины G_0 и G , показаны на рис. 8 и 9. Из полученных данных следует, что с увеличением напряжения модуль практически линейно возрастает, причем в большей степени для низкомолекулярных образцов, поэтому влияние молекулярного веса на модуль более ярко проявляется при больших напряжениях. Величина G_0 для достаточно высокомолекулярных образцов не зависит от молекулярного веса, но в сильной степени изменяется в зависимости от микроструктуры цепи.

Именно, с повышением содержания цис-1,4-звеньев полимер становится закономерно жестче. Для исследованных образцов значения G_0 возрастают от 1500 дин/см² (серия А) до примерно 8000 дин/см² (серия В). В данном случае проявляется обратный характер изменения η_0 и G_0 в зависимости от микроструктуры. Так, для полибутадиенов серии В наблюдается наименьшее из всех трех серий значение η_0 и наибольшее значение G_0 .

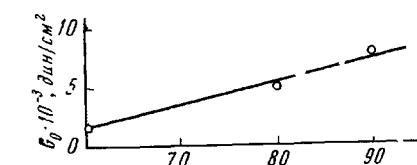


Рис. 9. Влияние микроструктуры цепи на значения наименьшего модуля высокомодульности полибутадиенов

Нормальные напряжения. Первая разность нормальных напряжений σ была определена для четырех образцов серии В (содержащих $\sim 80\%$ цис-1,4 звеньев и имеющих молекулярные веса: $33,1 \cdot 10^3$, $41,5 \cdot 10^3$, $116,0 \cdot 10^3$, $354,0 \cdot 10^3$) в условиях установившегося режима течения. На рис. 10 представлены зависимости $\delta(\gamma)$ и кривые течения указанных образцов. При низких скоростях сдвига нормальные напряжения по величине гораздо ниже касательных, но по мере увеличения скорости темп роста σ выше,

и при некоторой скорости (разной для различных образцов) $\sigma = \tau$. При более высоких скоростях сдвига нормальные напряжения становятся выше касательных. Напряжения в точке пересечения кривых $\sigma(\gamma)$ и $\tau(\gamma)$ зависят от молекулярного веса образцов, увеличиваясь с ростом молекулярного веса, хотя в литературе имеются данные [8] и о том, что положение точки пересечения относительно оси напряжений практически не зависит от молекулярного веса полимеров при одинаковой температуре.

В области ньютоновского режима течения, которой удалось достичь для всех образцов, кроме самого высокомолекулярного, справедлива квадратичная зависимость σ от γ , что хорошо соответствует предсказаниям различных теорий [9, 10]. По мере увеличения скорости сдвига коэффициент пропорциональности K в зависимости $\sigma = K \cdot \gamma^2$ уменьшается, причем более резко для высокомолекулярных образцов. Это хорошо видно из рис. 11, на котором показаны зависимости $K(\gamma)$ для четырех исследованных образцов. Характерно, что уменьшение коэффициента пропорциональности K начинается примерно при тех же скоростях сдвига, при которых происходит переход от ньютоновского к аномально-вязкому течению. Это наглядно видно из рис. 12, на котором представлено соответствие между степенью развития в полимере нормальных напряжений, оцениваемой величиной K_0/K , и степенью аномалии вязкости η_0/η . Здесь $K_0 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} K$ и $\eta_0 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \eta$.

В том случае, когда величину K_0 не удалось непосредственно измерить, она определялась из соотношения: $K_0 = K(\eta_0/\eta)^2$ [11], которое следует из того, что квадратичное соотношение между нормальными и касательными напряжениями сохраняется как в линейной, так и в нелинейной областях скоростей сдвига.

Данные, изображенные на рис. 12, свидетельствуют о том, что развитие аномалии вязкости сопровождается значительным увеличением нормальных напряжений, причем зависимость между этими параметрами действительно близка к квадратичной.

Таким образом, все характеристики, определяющие особенности вязкоупругого поведения полимеров, (аномалия вязкости, высокоэластические деформации, нормальные напряжения), по-видимому, связаны с одним и тем же механизмом, а именно — с наличием в полимерах физической флюктуационной сетки; характер изменения всех перечисленных параметров при увеличении скорости сдвига можно объяснить эффектом обратимого разрушения этой сетки в процессе деформирования материала. Наиболее наглядно это проявляется в том, что нормальные напряжения, упругие деформации и аномалию вязкости удается надежно зафиксировать только для полимеров с $M > M_{kp}$.

На рис. 13 представлена зависимость $\lg K(\lg M)$ при различных скоростях сдвига. Зависимость $\lg K_0(\lg M)$ выражается прямой с тангенсом угла наклона, равным примерно 8, что свидетельствует об очень резком возрастании упругих свойств с увеличением молекулярного веса (напомним, что в зависимости $\lg \eta_0(\lg M)$ тангенс угла наклона для исследованных серий

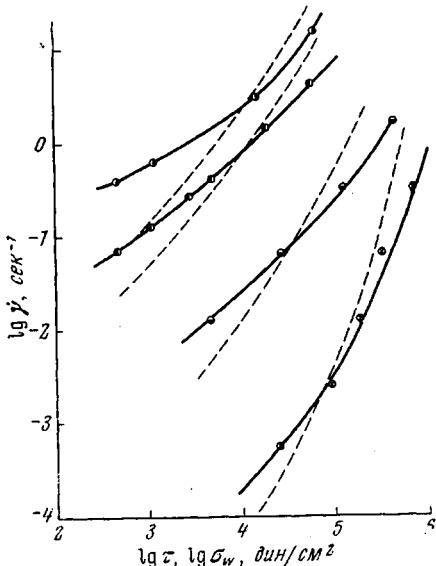


Рис. 10. Развитие нормальных и касательных напряжений при возрастании скорости сдвига для полимеров с различными молекулярными весами

полибутадиенов с $M > M_{kp}$ равен 3,65). С увеличением скорости сдвига угол наклона зависимости $\lg K(\lg M)$ уменьшается, и при достаточно высоких скоростях ($\dot{\gamma} > 1 \text{ сек}^{-1}$) K практически перестает зависеть от молекулярного веса.

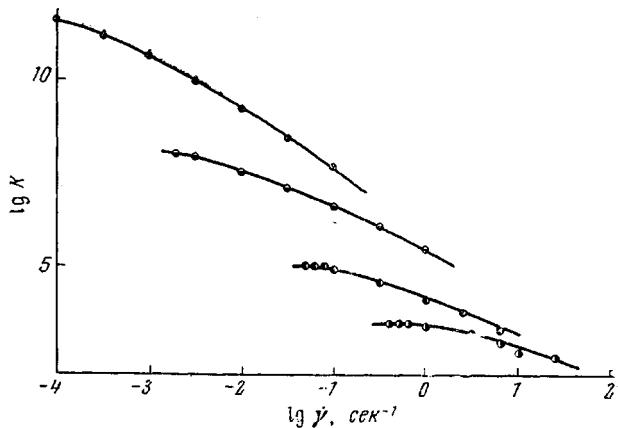


Рис. 11. Зависимость коэффициента нормальных напряжений ($K = \sigma / \gamma^2$) от скорости сдвига

Особый интерес представляет сопоставление полученных значений напряжений и высокоэластических деформаций, поскольку в ряде теорий утверждается, что существует однозначная связь между отношением напряжений σ / τ и величиной γ_e . На рис. 14 представлены экспериментальные данные и проведены две прямые: 1 — соответствует теории Лоджа [12], согласно которой $\sigma / \tau = 2\gamma_e$, и 2 — соответствует теории, предложенной

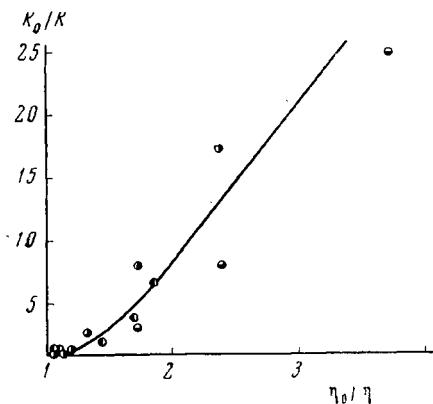


Рис. 12

Рис. 12. Связь между отношением K_0 / K и степенью развития аномалии вязкости

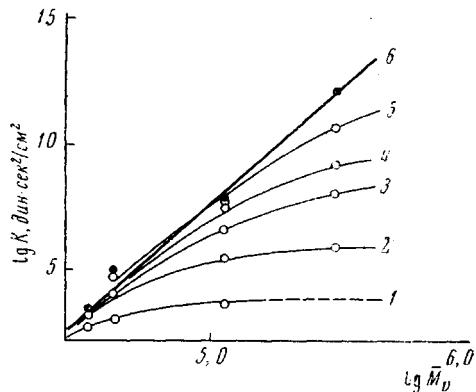


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость коэффициента нормальных напряжений K от молекулярного веса полибутадиенов при различных скоростях сдвига (сек^{-1}): 1 — 10, 2 — 1; 3 — 10^{-1} , 4 — 10^{-2} , 5 — 10^{-3} , 6 — $\dot{\gamma} \rightarrow 0$

в разное время Вейссенбергом, Муни и Ривлиным, согласно которой $\sigma / \tau = \gamma_e$. Из рисунка видно, что реальные полимерные системы не подчиняются ни одной из известных закономерностей, хотя в области ньютонаического режима течения для всех исследованных полимеров зависимость σ / τ от γ_e подчиняется или приближается к закону Лоджа. Причем для полимеров с низкими молекулярными весами наблюдается меньшее отклонение от

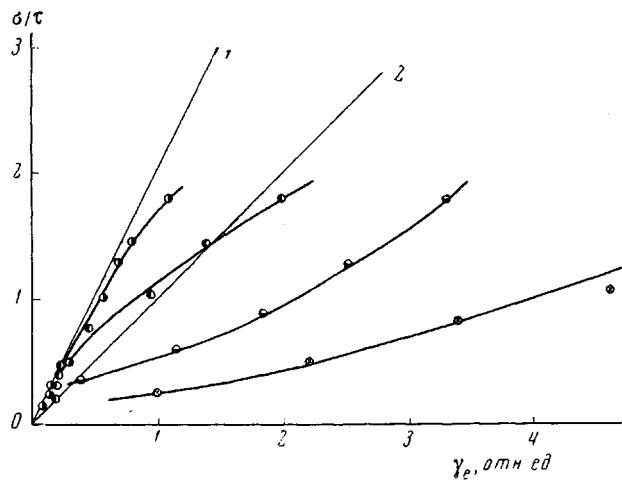


Рис. 14. Сопоставление отношения нормальных к касательным напряжений и высокоэластических деформаций

этой формулы. Это связано с тем, что, во-первых, для них аномально-вязкое течение наступает при более высоких скоростях и, во-вторых, у них менее резко выражена аномалия вязкости. С увеличением молекулярного веса зависимости отношения σ/τ от γ_e лежат ниже теоретических, т. е. для высокомолекулярных образцов эластичность, оцениваемая по величине γ_e , при сопоставимых условиях выражена гораздо резче.

Выводы

1. Изучены высокоэластические свойства неспищих стереорегулярных полибутиадиенов с различными молекулярными весами и разной микроструктурой цепи. Показано, что оба этих фактора существенно влияют на характер развития высокоэластических деформаций и нормальных напряжений при течении полимеров.

2. Полибутиадиены проявляют комплекс высокоэластических свойств только при $M > M_{кр}$. Развитие высокоэластических деформаций и нормальных напряжений коррелирует с явлением аномалии вязкости, т. е. уменьшение эффективной вязкости сопровождается резким увеличением высокоэластических деформаций и нормальных напряжений.

3. В общем случае, и особенно для низкомолекулярных образцов, при сдвиговом течении не выполняется так называемый закон Гука. Начальные модули высокоэластичности высокомолекулярных образцов не зависят от молекулярного веса, но зависят от микроструктуры полибутиадиеновой цепи. Эффективный модуль высокоэластичности в противоположность вязкости возрастает с увеличением напряжения сдвига, причем в большей степени для низкомолекулярных образцов.

4. Ни одна из существующих теорий, связывающих напряжение и высокоэластические деформации, не выполняется для реальных полимерных систем, если рассматривается широкий интервал скоростей сдвига, но в линейной области выполняется формула, следующая из теории Лоджа.

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

Поступила в редакцию
24 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Куличикин, Высокомолек., соед., А10, 2522, 1968.
- В. Г. Куличикин, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Л. И. Редькина, И. А. Копьев, Высокомолек. соед., Б10, 739, 1968.

3. R. Porter, J. Johnson, *Chem. Revs.*, **66**, 1, 1966.
 4. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, М. П. Забугина, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., **A11**, 1221, 1969.
 5. В. Ф. Шумский, А. Я. Малкин, Заводск. лаб., **34**, 1389, 1968.
 6. А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, Заводск. лаб., **35**, 308, 1969.
 7. Е. В. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1126, 1960.
 8. J. J. Venbow, E. R. Howells, *Polymer*, **2**, 429, 1961.
 9. Н. И. Малинин, Коллоидн. ж., **22**, 201, 1960.
 10. B. D. Coleman, W. Noll, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **6**, 355, 1960.
 11. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., **A11**, 663, 1969.
 12. A. S. Lodge, *Elastic Liquids*, Acad. Press, New York — London, 1964.
-

HIGH ELASTICITY OF 1,4-POLYBUTADIENES OF DIFFERENT MICROTACTICITY

A. Ya. Malkin, V. G. Kulichikhin, M. P. Zabugina, G. V. Vinogradov

Summary

The elastic properties of uncured 1,4-polbutadiens of different molecular weights and chain microtacticity were investigated. It was shown that the both factors affected the high elastic deformations and normal stresses difference in shear flow of those polymers. The polybutadiens manifest the whole complex of high elastic properties only in their molecular weight exceeds the definite critical value. This value corresponds to the beginning of Non-Newtonian flow and to the sharp change of the form of viscosity vs. molecular weight dependence. The so-named «Hooke's law in shear» in general is not fulfilled especially for the low-molecular-weight species. The initial (low-shear-rate) elastic modulus of high-molecular-weight polymers does not depend on molecular weight but does depend on its microtacticity. The elastic modulus increases on growth of shear rates or stresses. This is especially true for low-molecular weight polymers. In the low-shear-rate region of Newtonian flow the relationship between elastic deformations and components of stress tensor is in accordance with the Lodge's theory.
