

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1971

УДК 541.(64+8)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Г. В. Бережная

Большинство исследований реологических свойств концентрированных растворов полимеров ограничено задачей изучения вязкостных свойств растворов [1], хотя при течении полимерных систем возникает комплекс своеобразных эффектов, которые могут быть поняты и объяснены только при рассмотрении растворов как вязкоупругих жидкостей. Поэтому возникает задача экспериментального исследования различных характеристик растворов и связи между ними, а также нахождение способов обобщения экспериментальных данных, которые бы позволили указать роль концентрации и режима деформирования в измеряемых значениях параметров.

В данной работе, выполненной на примере растворов полистирола в декалине с различной концентрацией, приводятся результаты экспериментального определения трех основных характеристик реологического поведения текучих полимерных систем: касательных напряжений τ , первой разности нормальных напряжений σ и высокозластических деформаций γ_e , и предлагаются методы обобщения этих характеристик, что позволяет построить концентрационно-инвариантную характеристику реологических свойств растворов.

Экспериментальная часть

В работе использовали образец полистирола промышленного производства; молекулярный вес, определенный по характеристической вязкости раствора в бензоле, — $2,2 \cdot 10^5$. Готовили растворы, содержащие от 0,184 до 0,573 об. долей полимера. Измерения на этих растворах проводили при 25° , а раствор, содержащий 0,573 об. долей полимера, исследовали при $25-75^\circ$. Измерения напряжений и высокозластической деформации проводили в основном на реогониометре [2], проверку экспериментальных результатов и отдельные измерения, кроме того, выполняли на приборе, описанном в работе [3]. Измерения касательных напряжений выполняли с ошибкой, не превышающей $\pm 10\%$, нормальных $\pm 15\%$, высокозластических деформаций $\pm 10\%$. Область исследованных скоростей сдвига составляла от $8 \cdot 10^{-5}$ до 80 сек^{-1} . Как правило, непосредственно достигались такие низкие скорости и напряжения сдвига, когда в условиях установившегося течения наблюдалась пропорциональность $\tau \sim \gamma$, $\sigma \sim \gamma^2$ и $\gamma_e \sim \tau$. Погрешность оценки коэффициентов пропорциональности указанных зависимостей η_0 , ζ_0 и G_0 разнялась соответствующим ошибкам измерений напряжений и высокозластической деформации.

Результаты и их обсуждение

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и 2 в виде зависимостей напряжений и высокозластических деформаций от скорости сдвига. Основными задачами данного исследования было сопоставление различных измеряемых величин между собой и построение концентрационно-инвариантных характеристик реологических свойств растворов. Некоторые возможные подходы к первому из этих вопросов

рассматривались в работах [3, 4], опыт которых будет использован при обсуждении полученных здесь результатов.

Прежде всего обсудим концентрационные зависимости реологических свойств растворов. Такое сопоставление удобнее всего проводить по «начальным» коэффициентам η_0 , ζ_0 и G_0 , отвечающим условию $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, так как в таком случае исключается влияние режима деформирования на сопоставляемые свойства растворов. Зависимости η_0 , ζ_0 и G_0 приведены на рис. 3 сплошными линиями. Показано также, что концентрационные за-

висимости реологических свойств растворов полистирола в декалине качественно подобны аналогичным зависимостям для ранее исследовав-

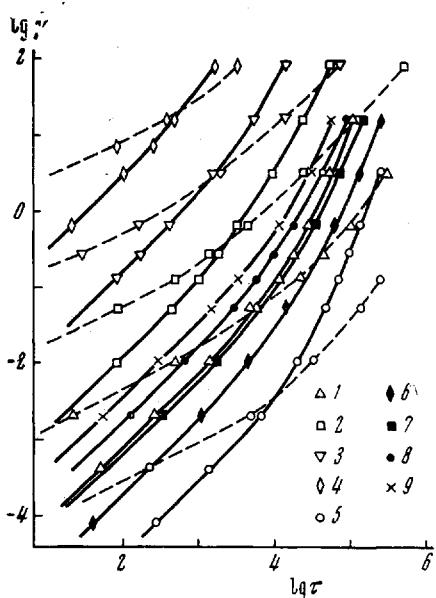


Рис. 1

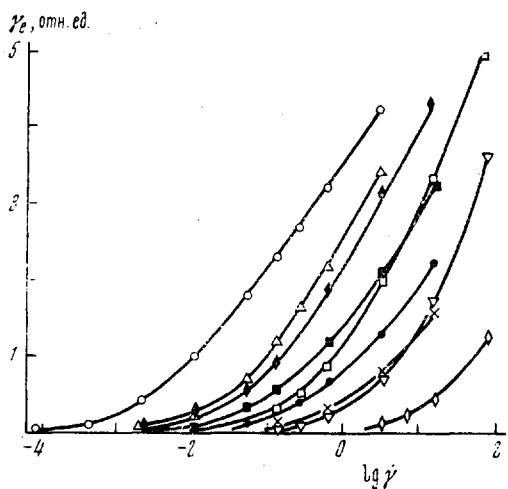


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости касательных τ (сплошные линии) и нормальных σ (пунктир) напряжений ($\text{дин}/\text{см}^2$) от скорости сдвига γ (сек^{-1})

Содержание полимера в системе (об. доли): 1 — 0,466; 2 — 0,380; 3 — 0,290; 4 — 0,184; при 25°: раствор с об. долей, равной 0,573, при температурах: 5 — 25, 6 — 40, 7 — 50, 8 — 60, 9 — 75°.

Рис. 2. Зависимости высокозластических деформаций в растворах полистирола от скорости сдвига. Здесь и на рис. 5—8 и 10 обозначения те же, что на рис. 1

шегося раствора бутилкаучука в цетане [4, 5], хотя, конечно, конкретные значения показателей этих свойств в сопоставляемых случаях существенно различны. Параметром, наиболее слабо зависящим от концентрации, является модуль высокозластичности, наиболее сильно — коэффициент нормальных напряжений: в исследованном диапазоне концентраций модуль изменяется до 12 раз, а ζ_0 на девять десятичных порядков; вязкость η_0 при этом меняется на пять десятичных порядков. Зависимости η_0 , ζ_0 и G_0 оказываются довольно сложными и не описываются даже в не слишком широком исследованвшемся диапазоне степенными функциями.

На том же рисунке показана температурная зависимость вязкости η_0 раствора, содержащего 0,573 об. долей полимера. Эта зависимость характеризуется величиной энергии активации, вычисляемой по обычной аррениусской зависимости, порядка 20 ккал/моль. В исследованном диапазоне температур изменения модуля G_0 не выходили за предел экспериментальных ошибок.

Величины η_0 , ζ_0 и G_0 , представленные на рис. 3, измеряли как независимые характеристики исследовавшихся систем. Между тем, теория предсказывает [6], что между ними должна существовать связь, выражаемая формулой

$$G_0 = \eta_0^2 / \zeta_0, \quad (1)$$

которая фактически является следствием так называемой формулы Лоджа, согласно которой

$$\gamma_e = \sigma / 2\tau. \quad (2)$$

Проверка этого теоретического предсказания проведена на рис. 4, где сплошная линия отвечает соответственно левой и правой частей формулы (1), а пунктир указывает границы возможных ошибок экспериментального определения величины G_0 . Возможные ошибки оценки величин η_0^2 / ζ_0 также показаны на рисунке. Очевидно, что эксперимент неплохо подтверждает формулу (1), что указывает на возможность вычисления любой из трех величин η_0 , ζ_0 или G_0 по двум измеренным другим. Не следует забывать, конечно, что и формула (1), и представленные выше экспериментальные данные относились к обла-

тврдует формулу (1), что указывает на возможность вычисления любой из трех величин η_0 , ζ_0 или G_0 по двум измеренным другим. Не следует забывать, конечно, что и формула (1), и представленные выше экспериментальные данные относились к обла-

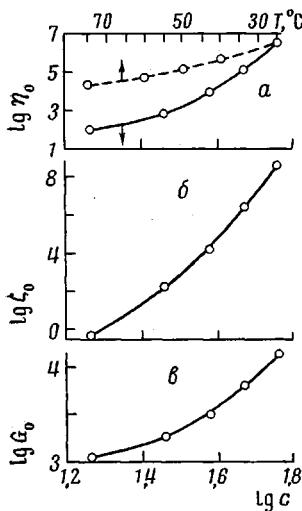


Рис. 3

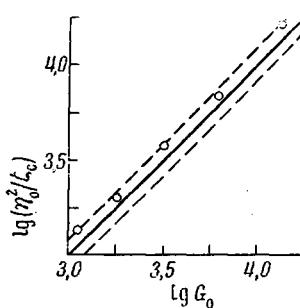


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости начальных коэффициентов вязкости (а), нормальных напряжений (б) и модуля высокомодульности (в) растворов полистирола, а также температурная зависимость вязкости (пунктир)

Рис. 4. Сопоставление экспериментально измеренных величин модуля высокомодульности с величиной модуля, рассчитанной как $G_0 = \eta_0^2 / \zeta_0$ (дин/см²). Сплошная линия отвечает формуле $G_0 = \eta_0^2 / \zeta_0$, пунктир — границы экспериментальных ошибок определения G_0

сти малых скоростей сдвига, отвечающей так называемой «линейной» области механического поведения исследовавшихся систем.

За пределами линейной области, когда наблюдается эффект аномалии вязкости (уменьшение эффективной вязкости η с повышением скорости сдвига $\dot{\gamma}$) и убывание коэффициента нормальных напряжений ζ с ростом $\dot{\gamma}$, соотношения между исследуемыми параметрами оказываются более сложными, что видно из рис. 5, на котором показано соотношение между высокомодульными деформациями и отношением напряжений $\sigma / 2\tau$ для всей исследованной области скоростей сдвига. Проведенная на этом рисунке сплошная линия отвечает условию $\gamma_e = \sigma / 2\tau$, т. е. соответствует соотношению между σ и τ , предсказываемому формулой (2). Пунктир отвечает условию $\gamma_e = \sigma / \tau$, которое вытекает из некоторых теорий высокомодульности каучуков. Очевидно, что в области низких скоростей сдвига $\gamma_e = \sigma / 2\tau$, что можно было установить уже и из предыдущего рисунка, но при повышении скорости сдвига наблюдается систематическое отклонение от этой зависимости, как это ранее наблюдалось и для других случаев [4]. Поэтому возникает задача установления соответствия между различными параметрами системы в «нелинейной» области механического поведения растворов. Очень важным экспериментальным фактором в этом отношении является сохранение квадратичной зависимости нормальных напряжений от касательных и за границами линейной области до любых

сколько угодно высоких скоростей сдвига из исследовавшегося диапазона, как это видно из рис. 6. Ранее аналогичный факт был установлен и для других полимерных систем [5, 6]. По-видимому, правило $\sigma \sim \tau^2$ является весьма общим и, несомненно, важным для различных полимерных систем. Оно позволяет получить следующую простую формулу для вычисления нормальных напряжений в широком диапазоне скоростей сдвига, исходя

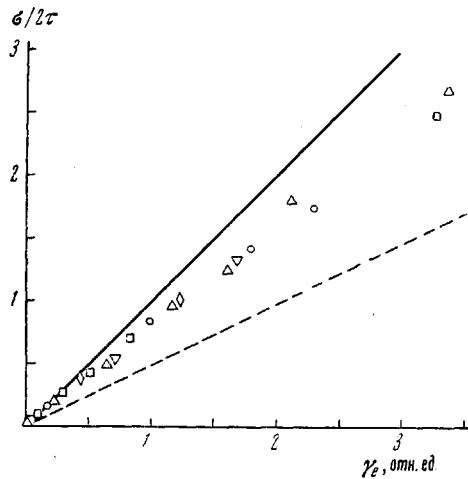


Рис. 5

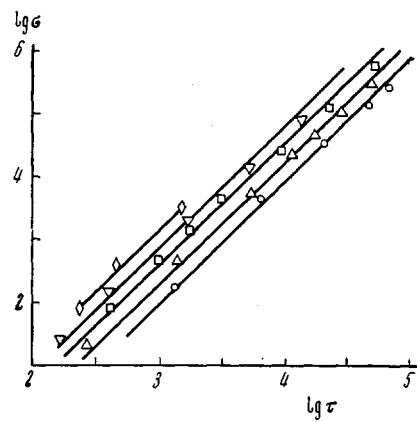


Рис. 6

Рис. 5. Сопоставление отношения напряжений с высокоэластическими деформациями.
Сплошная линия — $\sigma / 2\tau = \gamma_2$; пунктир — $\sigma / \tau = \gamma_2$

Рис. 6. Соотношение между нормальными и касательными напряжениями

из измеренных зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ и величины модуля G_0 или коэффициента нормальных напряжений ζ_0 , по формуле

$$\sigma(\dot{\gamma}) = (2 / G_0) \cdot \dot{\gamma}^2 \cdot \eta^2(\dot{\gamma}) = 2\zeta_0 \cdot (\eta / \eta_0)^2 \cdot \dot{\gamma}^2$$

Это существенно облегчает оценку нормальных напряжений, развивающихся при течении полимерных систем, поскольку для определения зависимости $\sigma(\dot{\gamma})$ оказывается достаточно, кроме измерения функции $\eta(\dot{\gamma})$, найти хотя бы одно значение нормального напряжения при определенной скорости сдвига.

Перейдем теперь к вопросу о построении концентрационно-инвариантных характеристик реологических свойств исследованных растворов. В работе [7] было указано, что обобщенное соотношение между нормальными и касательными напряжениями получается при построении экспериментальных данных в координатах $(\sigma M_w / 2cRT) - (\tau M_w / cRT)$, где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, M_w — средневесовой молекулярный вес полимера. Соответствующее построение выполнено на рис. 7, из которого видно, что наблюдается систематический сдвиг прямых в зависимости от концентрации, хотя во всех случаях, как и на рис. 6, сохраняется квадратичная зависимость нормальных напряжений от касательных. При этом коэффициент пропорциональности K возрастает с концентрацией от 2,3 до 14,4. Это указывает на то, что с разбавлением раствора усиливается его способность проявлять нормальные напряжения при сопоставимых по концентрации условиях. Аналогичный факт наблюдался и для растворов бутилкаучука в петане [4], хотя в этом случае при дальнейшем понижении концентрации удавалось наблюдать и область снижающихся значений коэффициента K ; для растворов полистирола в декалине наблюдается только возрастание K при понижении содержания полимера в системе в исследованном диапазоне концентраций. Друг-

гой вывод, который можно сделать из рассмотрения рис. 7, состоит в том, что влияние концентрации на реологические свойства растворов не может быть описано введением линейных или квадратичных множителей с или c^2 . В действительности для обобщения экспериментальных данных необходимо по-иному учитывать влияние концентрации на измеряемые параметры. Возможность иного подхода может быть предложена при условии, что кроме изменения вязкости η_0 с концентрацией, необходимо

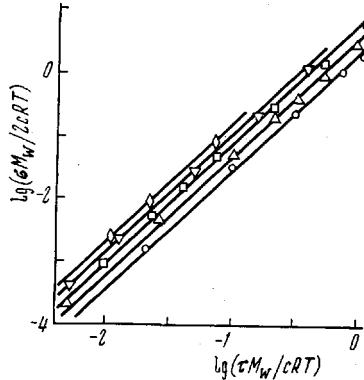


Рис. 7

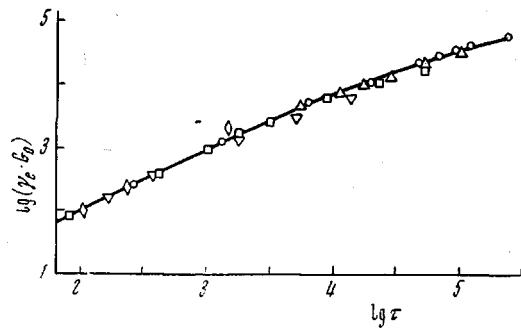


Рис. 8

Рис. 7. Соотношение между нормальными и касательными напряжениями, нормированное согласно работе [7]

Рис. 8. Концентрационно-инвариантная характеристика высокоеэластических свойств растворов полистирола

учесть независимое изменение другого параметра, не определяемого через вязкость; таким параметром является модуль высокоеэластичности G_0 .

Рассмотрим концентрационную зависимость модуля высокоеэластичности так, как это делалось в работе [4] для обобщения экспериментальных данных по высокоеэластическим свойствам растворов бутилкаучука. На рис. 8 этот метод использован для обработки экспериментальных данных

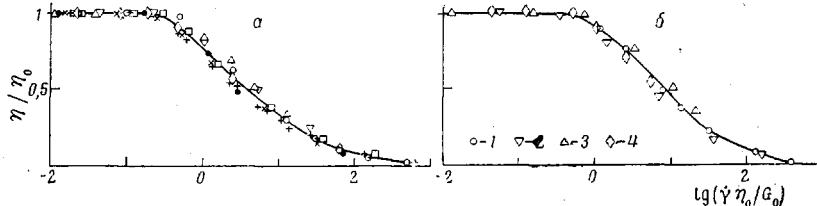


Рис. 9. Концентрационно- и температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств растворов полистирола (а) и концентрационно-инвариантная характеристика вязкостных свойств растворов бутилкаучука (б):

а — обозначения те же, что и на рис. 1; б — объемное содержание полимера в системе 1 (1), 0,51 (2), 0,2 (3) и 0,09 (4)

по исследовавшимся здесь растворам полистирола. Очевидно, что при нормировке значений высокоеэластических деформаций по величине начального модуля высокоеэластичности достигается концентрационно-инвариантное представление зависимости γ_e от напряжений. Это означает, что изменение концентрации может быть учтено зависимостью $G_0(c)$. Тогда функция $\gamma_e G_0$ оказывается общей для растворов всех концентраций.

Рассмотрение вязкости η_0 и модуля G_0 как двух независимых параметров, каждый из которых может по своему изменяться с концентрацией, позволило предложить ответ на трудный вопрос о концентрационно-инвариантных характеристиках вязкости растворов полимеров. Дело в том, что

в различных молекулярно-кинетических теориях вязкости полимерных систем предсказывается, что должна иметь место концентрационно-инвариантная зависимость отношения η / η_0 от произведения скорости сдвига на «характерное время релаксации» θ , причем в различных теориях указывается разная (обычно линейная) форма зависимости θ от концентрации. Это означает, что концентрационно-инвариантной должна быть зависимость η / η_0 от $\dot{\gamma}(1/c)\eta_0$. Однако в исследуемом случае, как и ряде других случаев, описанных в литературе, линейный «сдвиг» экспериментальных данных вдоль оси $\lg \dot{\gamma}$ по концентрации не приводит к совмещению экспериментальных данных в одну обобщенную характеристику.

Исходя из высказанного выше предположения о независимой роли функций η_0 и G_0 , можно попытаться связать θ с отношением η_0 / G_0 и рассматривать это отношение как характерное значение времени релаксации. Тогда оказывается, что концентрационно-инвариантное описание экспериментальных данных по вязкостным свойствам растворов разных концентраций может быть

достигнуто при использовании координат $\eta / \eta_0 - \dot{\gamma}\eta_0 / G_0$. Экспериментальные данные по растворам бутилкаучука в цетане (данные заимствованы из работы [5]) и полистирола в декалине в указанных координатах показаны на рис. 9, из которого видно, что при использовании принятого предположения действительно удается достичь концентрационно-инвариантного представления вязкостных свойств растворов. Там же показаны результаты приведения экспериментальных данных, полученных при разных температурах.

Полученные результаты представляются весьма важными, так как они открывают возможность оценки вязкостных свойств растворов в широкой области концентраций и температур, исходя из результатов ограниченных измерений или оценки высокоэластических свойств растворов по обобщенной (концентрационно-инвариантной) характеристике их вязкостных свойств.

Для расплавов полимеров приведенная скорость сдвига становится, очевидно, равной $\dot{\gamma}\eta_0$, что и было получено ранее [8]. При этом, в силу очень слабой зависимости модуля от температуры, использование в качестве аргумента

Рис. 10. Соотношение между нормальными и касательными напряжениями, нормированное по величине начального модуля высоковязкости G_0 для растворов полистирола

параметра $\dot{\gamma}\eta_0$ действительно позволило построить температурно-инвариантную характеристику вязкостных свойств расплавов полимеров, а существование универсальной температурно-инвариантной характеристики вязкости η_0 [9], по-видимому, можно трактовать как следствие того, что значения модуля G_0 для тех полимеров, которые рассматривались в работах [9], изменялись в весьма узких пределах. Можно предположить, что последнее является следствием того, что рассматривали промышленные полимеры с грубо одинаковыми или близкими молекулярно-весовыми распределениями. При переходе к полимерам с существенно иным молекулярно-весовым распределением, например монодисперсным полимером, модуль G_0 меняется очень существенно [10], и это является причиной того, что для таких полимеров универсальность температурно-инвариантной характеристики вязкости не выполняется.

На рис. 10 представлена зависимость $\sigma / G_0(c)$ от $\tau / G_0(c)$. Эта зависимость является квадратичной и общей для всех исследованных растворов во всей области концентраций, в отличие от того, что показано на рис. 7. Величина углового коэффициента K равна 1,26.

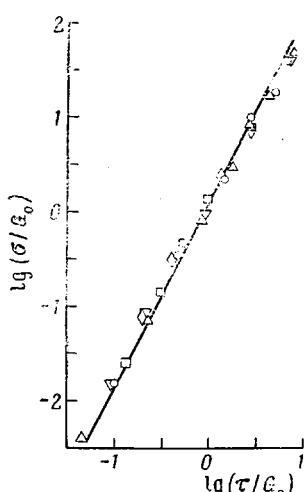


Рис. 10. Соотношение между нормальными и касательными напряжениями, нормированное по величине начального модуля высоковязкости G_0 для растворов полистирола

Выводы

1. Получены экспериментальные данные по зависимостям нормальных и касательных напряжений и высокоэластических деформаций от скорости сдвига при установившемся сдвиговом течении для растворов полистирола в декалине при изменении объемного содержания полимера в системе от 0,180 до 0,573.

2. В области низких скоростей сдвига выполняется формула $G_0 = \eta_0^2 / \zeta_0$ (η_0 — начальная newtonовская вязкость, ζ_0 — начальный коэффициент нормальных напряжений, G_0 — начальный модуль высокоэластичности), которая показывает, что только два из трех параметров G_0 , η_0 и ζ_0 являются независимыми. При высоких скоростях сдвига продолжает выполняться квадратичное соотношение между нормальными и касательными напряжениями.

3. При построении температурно- и концентрационно-инвариантных характеристик реологических свойств растворов полимеров следует независимо учитывать существование концентрационной зависимости двух параметров системы: вязкости η_0 и модуля G_0 . Это позволяет построить концентрационно-инвариантную характеристику высокоэластических свойств растворов при использовании координат $\gamma_e G_0 - \tau$, аналогичную обобщенной температурно- и концентрационно-инвариантной характеристике вязкостных свойств растворов при использовании в качестве аргумента произведения $\gamma \theta$, где концентрационная зависимость характерного времени релаксации выражается как отопление $\theta(c) = \eta_0(c) / G_0(c)$. Учитывая концентрационную зависимость модуля, удается также построить обобщенную зависимость нормальных напряжений от касательных.

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

Поступила в редакцию
11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Vegg, T. G. Fox, *Advances Polymer Sci.*, 5, 262, 1968.
2. А. С. Морозов, Авт. свид. СССР 211145, Бюлл. изобретений, 1968, № 7, 93.
3. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, М. П. Забугина, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., А11, 1221, 1969.
4. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, М. П. Забугина, Высокомолек., соед., А11, 2002, 1969.
5. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., А11, 663, 1969.
6. А. Я. Малкин, *Rheol. Acta*, 7, 335, 1968.
7. J. L. S. Wales, H. Janeschitz-Kriegl, *Rheol. Acta*, 7, 19, 1968.
8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и др., Докл. АН СССР, 150, 574, 1963; Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, *J. Polymer Sci.*, A2, 2357, 1964.
9. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и др., Докл. АН СССР, 154, 890, 1964; Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, *J. Polymer Sci.*, 4, A-2, 135, 1966.
10. А. Я. Малкин, М. П. Забугина, В. Е. Древаль, Г. В. Виноградов, *Rheol. Acta*, 10, № 3, 1971.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS (POLYSTYRENE IN DECALIN)

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

Summary

Experimental results on the shear rate dependences of shear and normal stresses and high-elastic deformations are given for concentrated solutions of polystyrene in decalin. In the low shear rate range the equality $G_0 = \eta_0^2 / \zeta_0$ is valid, where G_0 is the zero modulus of elasticity, η_0 — the initial Newtonian viscosity and ζ_0 — the limiting value of the normal stress coefficient. When plotting the concentration- and temperature-independent characteristics of the rheological properties of solutions, one must take into account the existence of two independent functions of concentration: η_0 and G_0 . Thus it is possible to plot the generalized characteristics of the rheological properties of polymer solutions using the reduced coordinates: $\gamma_e G_0 - \tau$; $\eta / \eta_0 - \gamma \eta_0 / G$ and $\sigma / G_0 - \tau / G_0$. Heredithe quantity η_0 / G_0 can be assumed to be the characteristic relaxation time of the system.