

УДК 53 : 541.64

**ТЕЧЕНИЕ, ВЫСОКАЯ ЭЛАСТИЧНОСТЬ
И РЕЛАКСАЦИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Г. В. Виноградов

Важнейшая особенность реологических свойств полимерных систем обусловлена сочетанием текучести и высокой эластичности, т. е. способности к одновременному накоплению неограниченных необратимых и больших обратимых деформаций. Однако в то время как измерениям вязкости полимерных систем посвящено множество работ, имеются лишь ограниченные, основанные на прямых измерениях сведения об их высокой эластичности. Дело в том, что оценка высокоэластических деформаций производится после разгрузки образцов по развивающейся во времени упругой отдаче. Это осуществляется значительно сложнее, чем измерение вязкости или тесно связанных с высокой эластичностью нормальных напряжений.

При низких скоростях и напряжениях сдвига существует простая связь [1, 2] между первой разностью нормальных напряжений ($P_{11} - P_{22}$), касательными напряжениями (τ), модулями высокой эластичности (G_e) и высокоэластическими деформациями (γ_e). Однако при напряжениях и скоростях сдвига (γ), существенно отличных от нуля, теория не дает правильного предсказания вида этой связи. Поэтому важно определить ее хотя бы опытным путем, особенно если она может описывать свойства не только полимеров с различным молекулярно-весовым распределением (МВР), но также их растворов. Естественно, что это требует обширных измерений высокоэластических свойств полимеров и их растворов, а также систематизации данных, известных из литературы.

При рассмотрении проблемы высокоэластических свойств полимерных систем, находящихся в текучем состоянии, естественно встает вопрос об особенностях их поведения, когда под действием увеличения скоростей деформации они переходят в высокоэластическое состояние, прежде всего, как изменяется текучесть полимерных систем при таком вынужденном переходе в высокоэластическое состояние.

До недавнего времени основная информация о реологических характеристиках полимерных систем относилась к простому сдвигу, поэтому интересно, хотя бы кратко, остановиться на особенностях поведения полимеров при одноосном растяжении.

О развитии высокоэластических и необратимых деформаций

У линейных полимеров высокая эластичность обнаруживается одновременно с аномалией вязкости, когда в них появляется пространственно-неразрывная сетка зацеплений макромолекул. Этому отвечает достижение молекулярным весом M критического значения (M_c) и резкое усиление зависимости от него начальной вязкости ($\eta_i = \eta|_{\tau \rightarrow 0}$). В работе [3] на серии полидисперсных полибутадиенов было показано, что при $M \rightarrow M_c$,

$\gamma_e \rightarrow 0$. Отсюда непосредственно следует вопрос о соотношении развития высокоэластических деформаций и аномалий вязкости на установившихся режимах течения. Для простого сдвига это было изучено Забугиной [4], Куличихиным [5], Шумским [6]; для одноосного растяжения — Радушкевичем [7].

У гибкоцепных полимеров довольно значительные высокоэластические деформации (десятки процентов) проявляются в области значений напряжений и скоростей деформаций, в которой с погрешностью порядка 10% еще не удается зарегистрировать аномалию вязкости. В этой области

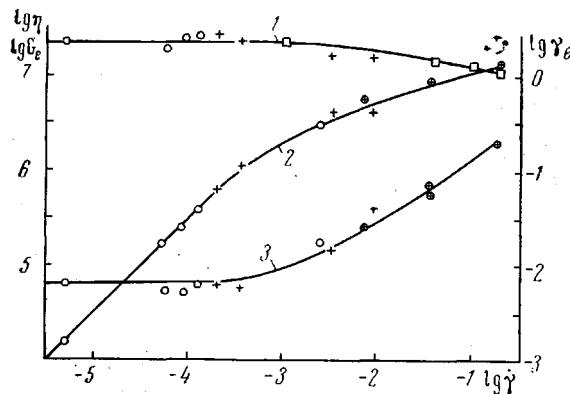


Рис. 1

Рис. 1. Изменение вязкости (1), высокоэластической деформации (2) и модуля высокоэластичности (3) в зависимости от скорости сдвига у монодисперсного ПБ ($M = 2,4 \cdot 10^5$; $M_w / M_n = 1,1$)

Рис. 2. Соотношение аномалии вязкости и высокоэластической сдвиговой деформации у ПИБ: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80° (а); то же при одноосном растяжении полистирола при 130° (б)

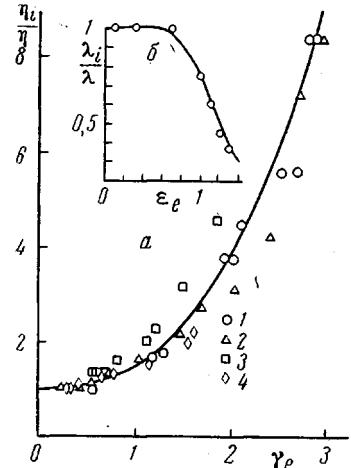


Рис. 2

напряжений и скоростей деформаций они линейно связаны с высокоэластическими деформациями. Отклонения от закона Гука и Ньютона обнаруживаются, с погрешностью, не выходящей за пределы погрешности измерений высокоэластических деформаций, при одинаковых напряжениях и скоростях деформаций. В случае растяжения то же относится к отклонениям от постоянных значений продольной вязкости и модуля Юнга. Этой области напряжений и скоростей деформаций отвечает замедление роста высокоэластических деформаций. Оно быстро усиливается с дальнейшим повышением напряжений и скоростей деформаций. Поэтому в тех случаях, когда удается провести измерения в очень широком диапазоне напряжений и скоростей сдвига, оказывается, что изменениям вязкости на десятичные порядки соответствует изменение высокоэластической деформации всего на единицы.

Общим для растяжения и сдвига является увеличение модулей высокой эластичности с повышением напряжений и скоростей деформаций. Различие заключается в направлении изменения вязкости; она растет при растяжении и снижается при сдвиге.

Существенное влияние на соотношение изменений модулей высокой эластичности и вязкости оказывает фракционный состав полимера и его концентрация в растворе. Сужение МВР сильнее всего влияет на аномалию вязкости, резко уменьшая ее развитие с повышением интенсивности деформирования. Для случая сдвига это иллюстрируется данными Сабсая, представленными на рис. 1, относящимися к исследованию полибутидена (ПБ) при комнатной температуре.

У полидисперсных полимеров аномалия вязкости как при сдвиге, так и при растяжении проявляется очень резко. В этих случаях с повышением γ и γ изменение η быстро обгоняет нарастание γ_e , хотя и здесь при низких γ высокоэластические деформации развиваются интенсивнее аномалии вязкости. На рис. 2 приведены данные работы [27] для сдвиговых деформаций полизобутилена (ПИБ, $M_w = 1 \cdot 10^5$) и Радушкевича для полистирола ($M_w = 3 \cdot 10^5$) (в случае растяжения λ — продольная вязкость, ε_e — высокоэластическая деформация).

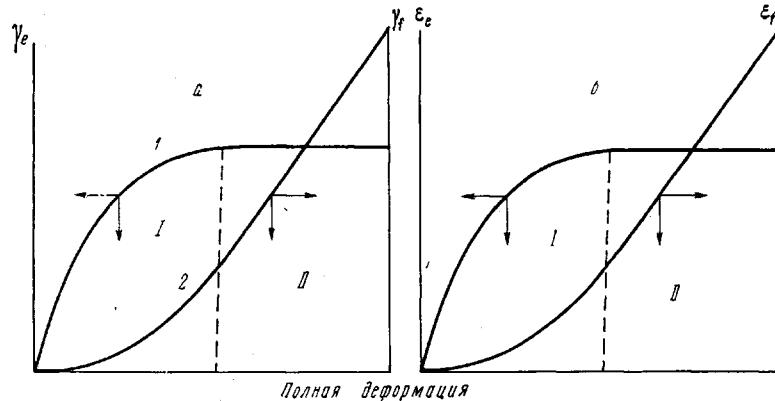


Рис. 3. Развитие высокоэластических и необратимых деформаций в полимерных системах при переходе от покоя к установившемуся течению:

a — сдвиг; *б* — растяжение; область *I* общая деформация, тысячи процентов (*a*) и сотни процентов (*б*); область *II* при сдвиге неограничена (*a*), при растяжении ограничена уточнением образцов; γ_e , ε_e — высокоэластическая; γ_f , ε_f — необратимая деформация

Рассмотрим, как влияет M и МВР полимеров на их вязкостные и высокоэластические характеристики. При $M > M_c$ вязкость очень сильно зависит от M ; в растворах она может значительно увеличиваться с ухудшением качества растворителя [45]. Аномалия вязкости сильно зависит от МВР и качества растворителя, начальные модули высокой эластичности ($G_i = G|_{\tau=0}$) слабо зависят от M ; в растворах полимеров они мало изменяются с изменением качества растворителя. Из сказанного следует, что как при растяжении, так и при сдвиге, сужение МВР при заданном режиме деформирования должно повышать отношение η / G_e , которое можно рассматривать как некоторое характеристическое время релаксации (θ_e). Оно резко возрастает с повышением M полимера. Это позволяет обобщить на случай простого сдвига представление, развитое для одностороннего растяжения [8], о существовании критического соотношения θ и скорости деформации, превышение которого кладет предел возможности реализации установившихся режимов течения — приводит к разрыву сплошности в деформируемом полимере. При больших M и узком МВР это может быть не только при растяжении, но и при сдвиге.

Рассмотрим теперь развитие высокоэластических и необратимых деформаций при переходе от покоя к установившемуся течению в условиях постоянной скорости деформации, когда $\eta \ll \eta_c$.

Темп накопления высокоэластических и необратимых деформаций изменяется при переходе от покоя к установившемуся течению. Рис. 3 обобщает наши экспериментальные данные, полученные по методу постоянной скорости деформации. Существенно также, что при $\gamma = \text{const}$, γ_e развивается замедленно по сравнению с τ .

Применительно к натеканию необратимой деформации и характеризующему ее параметру — вязкости, соответствующие данные приведены на рис. 4.

Когда растяжению подвергаются высоковязкие полимеры или опыты проводятся с повышенными скоростями, то наблюдается только восходящая ветвь зависимости вязкости от общей деформации. Этому отвечает высокий темп роста напряжения, обгоняющий увеличение деформации, что сопровождается быстрым повышением модуля высокой эластичности. Одно-

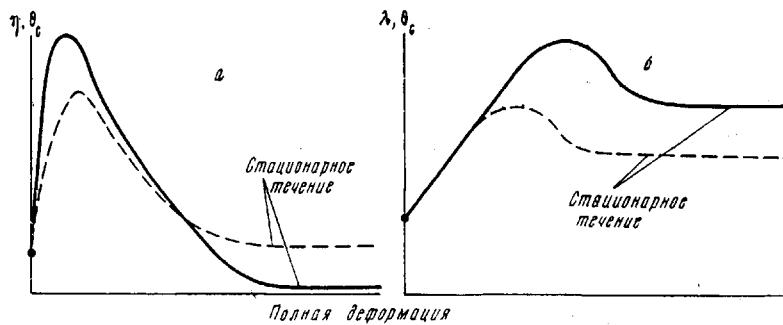


Рис. 4. Изменение вязкости и характеристического времени релаксации θ_c у полимеров в текучем состоянии при переходе от покоя к установившемуся течению: а — сдвиг; б — растяжение. Штриховые линии — более низкие скорости деформации; темные точки η : (а) и λ_i (б)

временное увеличение не только модуля высокой эластичности, но и вязкости приводит к значительному возрастанию характеристического времени релаксации и далее к разрыву образцов до достижения установившегося течения, о чем было сказано выше.

Для качественного объяснения рассмотренных данных представляется целесообразным выдвинуть гипотезу, что в конденсированных и высоко-концентрированных полимерных системах, способных проявлять неограниченно большие необратимые деформации, высокоэластическим деформациям сопутствует ориентационный эффект, который так же, как и в твердых аморфных полимерах, может приводить к усилению межмолекулярного взаимодействия.

Действительно, наибольшая относительная роль высокоэластической деформации наблюдается на начальном этапе деформирования с постоянной скоростью, при этом более интенсивно должен проявляться ориентационный эффект, вследствие чего как при сдвиге, так и при растяжении на этом этапе деформирования обнаруживается антитиксотропия. Однако при дальнейшем развитии деформации, наблюдается различие для этих видов деформации. При сдвиге относительно большую роль играет вращение элементов деформируемой среды. Оно должно затруднять ориентационный эффект и способствовать снижению плотности флюктуационной трехмерной сетки зацеплений в полимерных системах. Это объясняет затяжной характер процесса достижения установившихся режимов течения при сдвиге.

Конкурирующее влияние ориентационного эффекта и разрушения надмолекулярной структуры (сетки зацеплений) проявляется и при растяжении. Это вызывает появление максимумов на кривых зависимости продольной вязкости от деформации. Но здесь оно проявляется слабее, чем при сдвиге, поэтому на установившихся режимах течения продольная вязкость растет с увеличением скорости деформации.

Важной проблемой является прямая оценка ориентационного эффекта и его роли при деформировании конденсированных полимерных систем, находящихся в текучем состоянии. По-видимому, наиболее эффективным

приемом может быть деформирование аморфных полимеров при температурах выше области температур стеклования T_g с последующим быстрым замораживанием образцов и оценкой ориентационного эффекта в твердых образцах.

Релаксационные спектры и их изменение под влиянием деформирования полимеров

Изменение структуры полимеров при сдвиговом деформировании естественно связать с теми элементами структуры, которые сдерживают достижение установившегося режима течения. При этом, чтобы установившееся течение могло развиться, должны подвергнуться разрушению наиболее долгоживущие, т. е. медленно релаксирующие элементы структуры. С позиций рассмотрения релаксационных спектров это означает, что у них

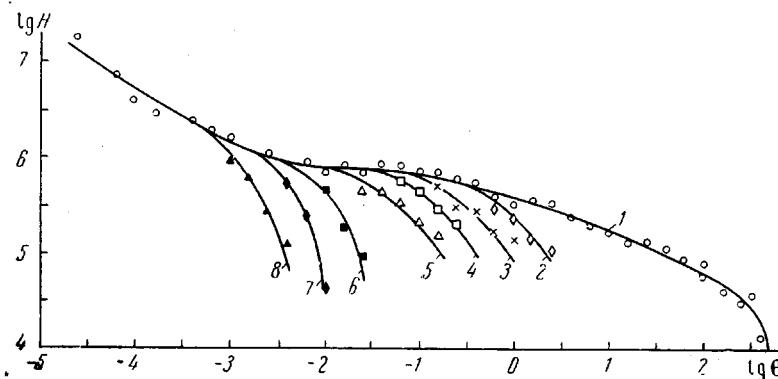


Рис. 5. Начальный (1) и эффективные (2—8) релаксационные спектры ПИБ. Амплитуды скорости деформации $0,0316$ (2); $0,1$ (3); $0,316$ (4); $1,0$ (5); $3,16$ (6); $10,0$ (7) и $31,6 \text{ сек}^{-1}$ (8)

должна изменяться, а именно, усекаться длинновременная часть. Эта идея была количественно сформулирована в работах [9, 10]. Проблема заключается в оценке этих изменений, для чего необходимо определение релаксационного спектра в нелинейной области деформирования.

Известен ряд работ [11—15], в которых на нелинейные режимы установившегося течения накладывались колебательные режимы деформирования с малыми амплитудами. Хотя есть указание, что такое наложение может вызывать возмущение стационарного потока [16], но, по-видимому, это эффект второго порядка и такого рода наложение позволяет с достаточной надежностью оценить изменения релаксационного спектра при течении полимерных систем. В последнее время было показано [17, 18], что, используя колебательные режимы с большими амплитудами, при условии сохранения синусоидальности колебаний, можно непосредственно определить усечения спектра, соответствующие определенной скорости стационарного сдвига.

Спектр полимерной системы, не измененный воздействием деформирования, можно называть начальным, а усеченный — эффективным. Эти определения видов релаксационных спектров ничем по существу не отличаются от обобщения понятий вязкости и модуля упругости на те режимы деформации, которые не могут быть описаны законами Ньютона или Гука и Юнга с постоянными значениями вязкости, модуля сдвига и растяжения.

Важным является понятие о наибольших начальных и эффективных временах релаксации (θ_i^{\max} , θ_e^{\max}), которые определяют длинновременные

границы начального и эффективных спектров. Их значения подбирают так, чтобы они соответствовали экспериментально определяемым начальным и эффективным значениям вязкости и коэффициентов нормальных напряжений $\xi = (P_{11} - P_{22}) / 2\gamma^2$.

При деформациях сдвига эффективные релаксационные спектры оказываются усеченными со стороны больших времен релаксации. Для случая полидисперсного низкомолекулярного ПИБ ($M_w = 1 \cdot 10^5$, $\eta_i = 2 \cdot 10^7$ пуз при 25°) это иллюстрируется рис. 5. Здесь H — функция распределения времен релаксации θ ; отдельным эффективным спектрам отвечают различные амплитуды скорости деформации $\gamma_{max} = \gamma_0 \omega$, где γ_0 — амплитуда, ω — круговая частота.

В работе [18] показано, что существует однозначная, при том простая связь между γ_{max} на рассматриваемых здесь колебательных режимах и γ при стационарном течении полимерных систем. Следовательно, каждый из эффективных спектров на рис. 5 описывает состояние ПИБ, реализуемое, если может быть достигнут режим стационарного течения. Следовательно, значения θ_e^{max} однозначно соответствуют скоростям стационарного сдвига, причем для приведенных на рис. 5 эффективных спектров $\theta_e^{max} = 2,8 \text{ г}^{-1}$.

Как обычно бывает у полимеров выше температур стеклования и плавления, начальный релаксационный спектр (рис. 5) включает ветвь текучести (правая часть спектра), плато высокой эластичности средняя часть, в данном случае слабо развитая) и переход к области стеклообразного состояния (левая, поднимающаяся вверх ветвь).

Для полидисперсных полимеров с наклонным плато небольшой протяженности типичен характер усечения спектра, представленный на рис. 5. В этом случае на колебательных режимах с большими γ_0 у начального спектра может усекаться не только вся ветвь текучести, но и плато высокой эластичности. Предельное усечение начального спектра описывается крайним левым эффективным спектром и определяется невозможностью осуществить испытание полимера на колебательных режимах при более высоких γ_{max} , так как при этом он отрывается от измерительных поверхностей.

В работе [19] рассмотрены особенности усечения спектров узкодисперсных полимеров. Оно происходит так, как это показано на рис. 6 для двух образцов ПБ. Кривые 1, 1' — получены для образца ПБ, у которого $M = 6,8 \cdot 10^4$; $M_w / M_n = 1,2$; кривые 2, 2' — относятся к образцу, для которого $M = 1,4 \cdot 10^5$; $M_w / M_n = 1,1$.

У полимеров с узким МВР ветвь текучести круто падающая, охватывающая узкий диапазон больших θ . Переход к области времен релаксации, описывающих высокоэластическое состояние, очень резкий. Этот переход совершается через максимум, который с увеличением M смещается в сторону больших θ и, что особенно важно, оказывается выражен более резко, т. е. резче проявляется переход от области текучести к высокой эластичности.

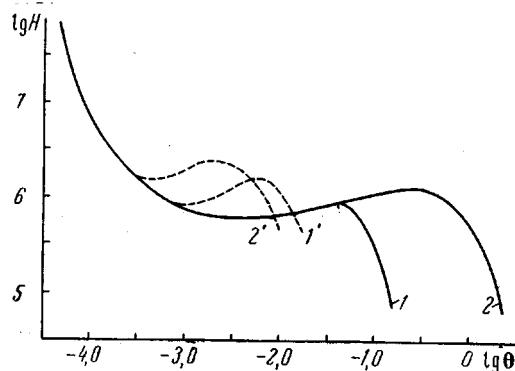


Рис. 6. Начальные (1, 2) и эффективные релаксационные спектры монодисперсных полибутиденинов. 1, 2 — начальные спектры; 1', 2' — то же усеченные при амплитуде скорости деформации 10 сек^{-1}

Следует отметить, что для более высокомолекулярного образца ПБ кри-
вая $2'$ отстоит довольно далеко от левой, круто поднимающейся ветви
вынужденного стеклования полимеров. Важно обратить внимание на то,
что для колебательных режимов с большими амплитудами коэффициент
пересчета амплитуды скорости деформации на скорость стационарного

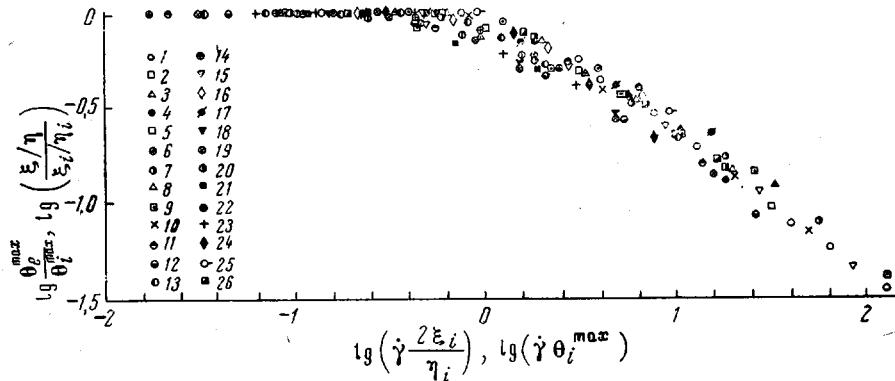


Рис. 7. Обобщенная релаксационная характеристика полимерных систем на установившихся режимах течения

Полизобутилен [6]: 1 — 22; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80; 5 — 100°; полистирол ($M = 2,2 \cdot 10^5$) в декалине, 25°: 6 — 18,4; 7 — 20; 8 — 38; 9 — 46,6; 10 — 57,3 вес.% (данные Бережной, ИНХС АН СССР); полибутиданен ($M = 1,5 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1,1$), 22°; 11 — (данные Бережной); полибутиданен ($M = 2,4 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1,1$) в α -метилнафталине, 22°; 12 — 40; 13 — 30; 14 — 50 вес.% (данные Бережной); полиметилметакрилат в диэтилфталате [22], 30°; 15 — 5 вес.%; полизобутилен в тетрагидре [23], 25°; 16 — 12 вес.%; полистирол в толуоле [22, 24], 30°; 17 — 9,34; 18 — 15; 19 — 20,1 вес.%; полистирол в хлорированном дифениле [25], 27°; 20 — 43; 21 — 16 вес.%; полидиметилсиликсан [26], 20°; 22 — $M = 4,7 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1,29$; 23 — $M = 9,7 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1,18$; полиэтилен [18], 150°, η_i , пузы: 24 — $1,4 \cdot 10^4$; 25 — $8 \cdot 10^4$; 26 — $2,5 \cdot 10^6$

сдвига может иметь высокие значения (он зависит от молекулярного веса и природы полимера), поэтому предельным усечениям на колебательных режимах отвечают большие скорости стационарного сдвига. Опыт показывает, что для рассматриваемых здесь образцов ПБ стационарное течение невозможно осуществить даже при значительно меньших скоростях сдвига.

Сказанное выше связано с существенными обстоятельствами. Во-первых, при колебательных режимах деформирования полимеров сильное влияние на их реологические характеристики может оказывать ускорение. Во-вторых, чем больше величина деформации, например амплитуда, тем при меньшей интенсивности деформирования можно вести опыты на колебательных режимах. Предельным является случай постоянной скорости деформирования — стационарное течение, реализуемое при наименьших скоростях деформирования. В третьих, у полимеров с узким МВР при достаточно больших M невозможно осуществить усечение спектра, охватывающее сколько-нибудь значительную часть области высокой эластичности.

Простейшей мерой усечения спектра можно принять безразмерное отношение $\theta_e^{\max} / \theta_i^{\max}$, которое должно однозначно определяться интенсивностью деформационного воздействия на полимерные системы. Исаев показал, что важные результаты получаются, если рассматривать указанное отношение в функции безразмерного параметра $\gamma\theta_i^{\max}$. Его подход к этой проблеме позволяет использовать для полимерных систем в текущем состоянии концепцию Тобольского об определяющем значении наибольших времен релаксации [20] и основан на работе [21], рассматривающей обобщенную характеристику вязкостных свойств этих систем.

Для функции $\theta_e^{\max} / \theta_i^{\max} = F(\gamma\theta_i^{\max})$ получается представленная на рис. 7 обобщенная зависимость, универсально описывающая поведение полидис-

персных, монодисперсных полимеров и концентрированных растворов полимеров при различных температурах. Это значит, что усечение релаксационных спектров полимерных систем, приведенных на рис. 7, не зависит от формы спектров. Если, пользуясь линейной теорией вязкоупругости для эффективных спектров, так же как это делается для начальных, записать выражения для эффективных значений η и ξ через функцию H_e и затем

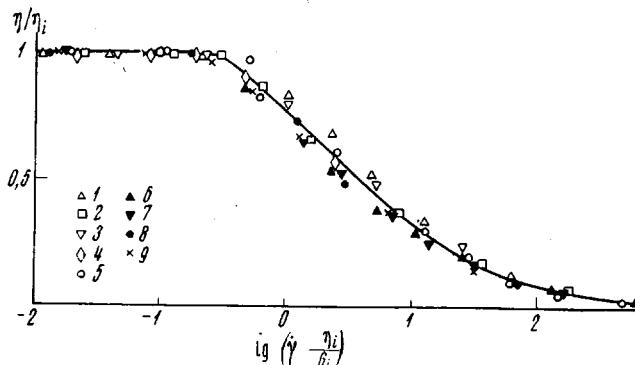


Рис. 8. Концентрационно-температурно-инвариантная характеристика вязкости растворов ПС [45] в декалине

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

определить производную $d\xi / d\eta$, учитывая, что усечение спектра, определяемое величиной γ не зависит от вида спектра, то $2(\xi / \eta) = \theta_e^{\max}$, так как

$$\xi = \int_0^{\theta_e^{\max}} H_e(\theta) \theta d\theta; \quad \eta = \int_0^{\theta_e^{\max}} H_e(\theta) d\theta; \quad d\xi/d\eta = \theta_e^{\max} (\gamma)$$

Очевидно также, что

$$2(\xi_i / \eta_i) = \theta_i^{\max} = (\eta_i / G_i)$$

Это значит, что величины θ_e^{\max} и θ_i^{\max} легко могут быть найдены на основе измерений касательных и нормальных напряжений. Не менее интересной является обратная задача, зная η_i и ξ_i и пользуясь измерениями η осуществить по универсальной зависимости рис. 7 в нелинейной области деформирования приближенную оценку ξ .

Важным частным случаем зависимости, показанной на рис. 7, является представление в температурно-инвариантной форме результатов измерения вязкости.

У широковыпускаемых промышленностью полимеров температурная зависимость G_i слабая; для их температурно-инвариантной характеристики нет нужды знать G_i и находить θ_i^{\max} . Удовлетворительные результаты получаются для зависимости η / η_i от $\gamma \eta_i$ [21]. Другое дело сравнение вязкостных характеристик различных полимеров (особенно поли- и монодисперсных) или получение температурно-концентрационно-инвариантной характеристики для растворов полимеров, если концентрация полимера изменяется в широких пределах. Всем этим случаям могут отвечать значительные различия G_i и θ_i^{\max} при одном и том же значении $\gamma \eta_i$, что было показано Малкиным и Бережной на примере растворов полистирола. Учет концентрационной зависимости G_i легко позволяет получить для них концентрационно-температурно-инвариантную характеристику η / η_i (рис. 8). Это означает, что для концентрационно-инвариантной характеристики вяз-

костных свойств растворов полимеров недостаточно учитывать концентрационную зависимость величины γ_e , согласно Бюхе [42]; необходимо принимать во внимание концентрационную зависимость G_i .

Важное значение имеет квадратичная зависимость первой разности нормальных напряжений от касательных $(P_{11} - P_{22}) / G_i = 2(\tau / G_i)^2$, которая хорошо оправдывается в нелинейной области деформирования [6]. Значение этой зависимости определяется тем, что в такой форме она описывает экспериментальные данные в температурно-концентрационно-инвариантной форме. Последнее существенно для растворов полимеров, у которых проявляется сильная зависимость модуля высокой эластичности от концентрации, что иллюстрируется данными Малкина и Бережной, представленными на рис. 9.

Исаев показал, что безразмерное произведение $\gamma \theta_i^{\max}$ является нормирующим параметром для высокоэластической деформации. Рис. 10 подтверждает это и показывает, что для полимерных систем, представленных на рис. 7, существует универсальная зависимость γ_e от $\gamma \theta_i^{\max}$.

Зависимости, показанные на рис. 7 и 10, позволяют ответить на интересный вопрос, как изменяется высокоэластическая деформация с усечением релаксационного спектра (рис. 11).

Как уже отмечалось, при постоянной скорости деформации высокоэластические деформации развиваются задержанно по сравнению с напряжением сдвига, так как за развитие высокоэластических деформаций ответственна длинновременная часть релаксационного спектра. В области времен релаксации, близких к θ_i^{\max} , их срезание слабо влияет на η , и очень сильно на γ_e . Дальнейшее срезание больших времен

Рис. 9. Зависимость первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига, нормированная начальным модулем сдвига для растворов ПС [45] в декадах при 25° : 1 — 0,573; 2 — 466; 3 — 380; 4 — 290; 5 — 184 об. долей

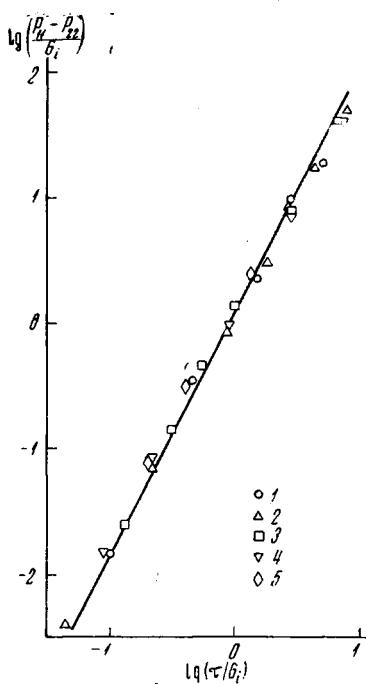
релаксации усиливает изменение η , тогда как развитие γ_e задерживается. Это понятно, поскольку высокоэластические деформации зависят от сетки зацеплений, которая разрушается все сильнее с повышением скорости деформации.

Таким образом, предложенный Исаевым комплекс простых зависимостей позволяет по η и ξ , используя кривую течения, осуществить приближенную оценку нормальных напряжений, модулей высокой эластичности и высокоэластических деформаций в нелинейной области деформирования.

Переход полимерных систем при повышении скоростей деформирования в высокоэластическое состояние и потеря ими текучести

Давно установлено [28], что вязкие низкомолекулярные жидкости при очень высоких скоростях деформации проявляют хрупкость, они не способны течь и ведут себя как стеклообразные тела. Качественно это определяется соотношением скорости деформации и некоторого характеристического времени релаксации жидкости.

У высокомолекулярных соединений текучее состояние отделено от стеклообразного высокоэластическим состоянием, для которого типично



наличие пространственной сетки зацеплений макромолекул. Ее образование, увеличивая вязкость, повышает характеристическое время релаксации системы. Соответственно должна снижаться критическая скорость деформации, при которой полимерная система перестает проявлять текучесть. Возникает вопрос, произойдет ли это только при скоростях деформации, от-

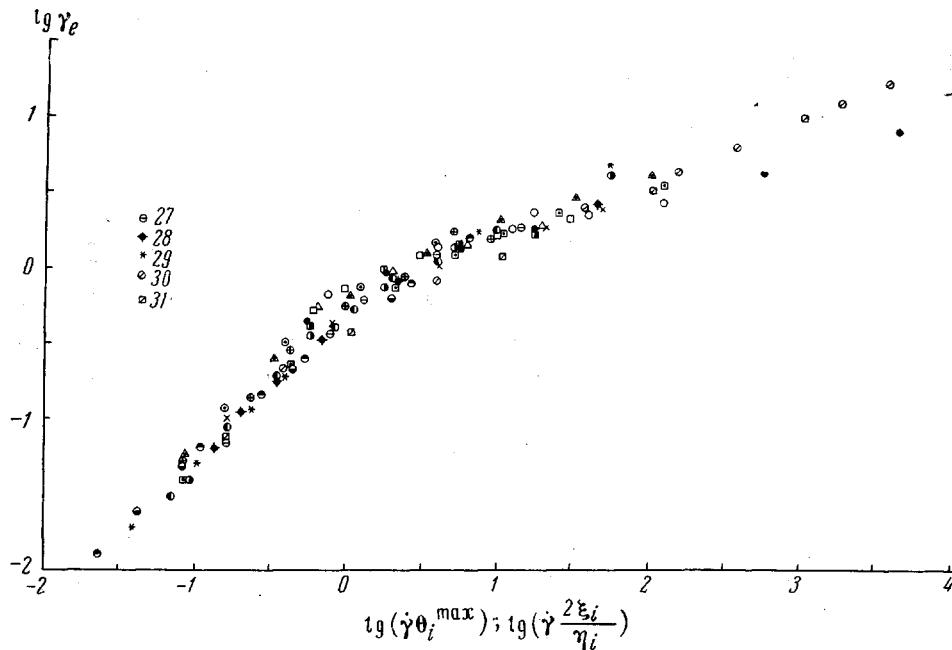


Рис. 10. Обобщенная характеристика высокоэластических свойств полимерных систем

Полибутадиен ($M = 2 \cdot 10^6$; $M_w/M_n = 1,1$), 22°: 27 — (по данным Бережной); полистирол в диэтилфталате [4]: 28 — 22°, 60 об.%; полизобутилен в вазелиновом масле [46], 25°; 29 — $M = 1,4 \cdot 10^6$, 4,15 об.%; 30 — $M = 1,6 \cdot 10^7$, 2 об.%; 31 — $M = 2,8 \cdot 10^6$, 3 об.% (другие обозначения (1—26) см. рис. 7)

вечающих переходу высокомолекулярной системы в стеклообразное состояние, или же потеря текучести произойдет уже в области высокоэластического состояния? Есть все основания ожидать, что высокомолекулярные соединения с большой плотностью узлов зацепления макромолекул при повышении скоростей деформации, когда совершается переход из текучего в высокоэластическое состояние, должны терять текучесть, но без проявления хрупкости, типичной для стеклообразного состояния. Однако заранее нельзя сказать, в какой форме будет проявляться эта потеря текучести, т. е. какие специфические явления могут при этом наблюдаться.

При изучении влияния высоких скоростей деформации на поведение полимерных систем в текучем состоянии основное внимание уделялось явлению нарушения устойчивости их течения. Оно исследовано наиболее детально применительно к экструзии расплавов полимеров и внешне проявляется в различных искажениях формы экструдируемой струи. Относящиеся сюда экспериментальные факты и их объяснения можно найти в обзорах [29, 30].

При повышении напряжения сдвига до определенного критического значения у некоторых линейных полимеров наблюдается скачкообразное возрастание скорости экструзии. Она может увеличиваться на десятичный порядок и более, так, что это явление приобретает характер срыва полимерной струи и несомненно с обычным поведением жидкостей. Шире всего это явление изучено для линейных полиэтиленов [31—36].

Особенность поведения расплавов линейных полиэтиленов (ПЭ) при высоких τ никогда не связывалось с их переходом в высокоэластическое состояние под влиянием высоких γ . Однако к этому есть все основания, так как у линейных ПЭ молекулярный вес участка макромолекулы между зацеплениями (M_e) имеет малую величину [37]. Отсюда следует, что уже при сравнительно небольших M у линейных ПЭ существует высокая плотность узлов зацеплений.

В работе [36] отмечалось, что явления срыва проявляются более резко и при более низких скоростях деформации у ПЭ с узким МВР. Это вполне естественно, так как при заданном значении M плотность узлов зацеплений больше у полимера с узким МВР, нежели с широким.

При исследовании природы явления срыва целесообразно использовать линейные полимеры с узким МВР. Это существенно не только потому, что срыв должен проявляться у них более четко, но, и потому, что может облегчаться установление зависимости условий срыва от молекулярных характеристик полимеров.

Как известно, полимеры с наиболее узким МВР получаются анионной полимеризацией. Удобным объектом для изучения критических режимов деформирования являются ПБ, так как они характеризуются низкими значениями M_e и поэтому высокая плотность

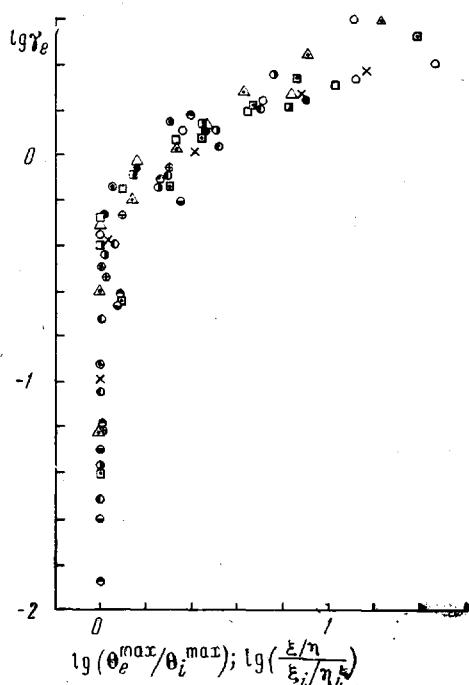


Рис. 11. Влияние усечения релаксационного спектра на высокоэластические деформации полимерных систем (пояснения точек см. рис. 7)

узлов зацеплений достигается у них уже при невысоких M . Для ПБ согласно [38], $M_e = 5600$.

Изучения критических режимов деформирования ПБ проводились на серии полимеров, специально приготовленных для этого анионной полимеризацией на вторичном бутиллитии Шаталовым и Шалгановой (Воронежский филиал ВНИИСК).

Обратимся сначала к данным, полученным Борисенковой (рис. 12), при комнатной температуре на капиллярном вискозиметре постоянных давлений (КВПД) для ПБ с $M = 2,4 \cdot 10^4$ ($M_w/M_n = 1,1$). При измерениях вязкости использовался капилляр диаметром $D = 1$ и длиной $L = 25$ мм. Там же приведена зависимость $\gamma_e(\tau)$ (по данным Сабсая).

У точек, по которым построена кривая течения, указаны величины γ_e и приведены фотографии, показывающие вид струи полимера у выхода из капилляра. Появление шероховатости на поверхности струи и развитие нарушений ее формы (эластическая турбулентность) наблюдается при γ_e значительно меньших, чем это предполагалось ранее [39], и, что не менее существенно, на режимах течения, близких к ньютоновскому. При достижении критического напряжения (τ_c) и скорости сдвига (v_s), отвечающих срывау, расход полимера скачкообразно увеличивается. На этих режимах струя начинает вытекать в форме винта, затем следует цилиндрический отрезок, диаметр и длина которого близки к диаметру и длине капилляра. Этот цилиндрический отрезок струи сменяется неровной струей. На режи-

макс срыва струя полимера, вытекающего из капилляра, несет положительный заряд. Электризация усиливается при заземлении металлического капилляра. Все это может служить признаком скольжения полимера в капилляре.

Интенсивность срыва зависит от длины капилляра, что было показано Борисенковой на примере одного образца ПБ при комнатной температуре в опытах на КВПД. Протяженность вертикальной ветви кривой течения значительна только при достаточно больших значениях отношения L/D . Следовательно, для резкого проявления срыва необходима значительная деформация полимера в капилляре. Следует также отметить, что при $\tau = \tau_s$ струя полимера диаметром, близким к D , вытекает только из капилляров достаточно большой длины. Влияние длины капилляра на срыв струи ПБ аналогично тому, что было описано для линейного полиэтилена [33].

Ярлыков исследовал ПБ с $M = 2,4 \cdot 10^5$ на капиллярном вискозиметре постоянных расходов. В этом случае при достижении $\gamma = \gamma_s$ наблюдается колебание давления. На режиме срыва струя ПБ приобретает характерную форму. Она состоит из регулярно чередующихся трех отрезков: гладкого, длина которого имеет порядок длины капилляра, а также неровного и винтообразного значительно больших длин. С увеличением скорости выхода струи из капилляра частота колебаний давлений увеличивается, а при достаточно высокой скорости ее не удается зарегистрировать прибором с малой разрешающей способностью по времени. Эти явления аналогичны тем, которые описаны для линейных полиэтиленов [31—36].

В методах постоянного давления и постоянного расхода величины τ_s и γ_s совпадают в пределах ошибок измерений. Таким образом, определяемые в капиллярных вискозиметрах τ_s и γ_s не зависят от метода измерения, хотя некоторые явления, сопровождающие срыв струи полимера, проявляются в рассматриваемых методах различно.

Штейнварц (НИИ шинной промышленности) провела опыты с образцом ПБ на ротационном вискозиметре РВ-2 [40] при атмосферном и повышенных гидростатических давлениях (рис. 13). При атмосферном давлении и скоростях сдвига, превышающих начало проявления эластической турбулентности при течении полимеров в капиллярах, появлялись колебания момента трения. Напряжения сдвига, оцениваемые по среднему значению момента, были занижены по сравнению с капиллярной вискозиметрией. При увеличении скорости движения измерительной поверхности колебания момента усиливались, а его среднее значение быстро снижалось так, что возрастающим скоростям отвечало значительное снижение момента. Дальнейшее повышение скорости приводило к разогреву полимера и возраст-

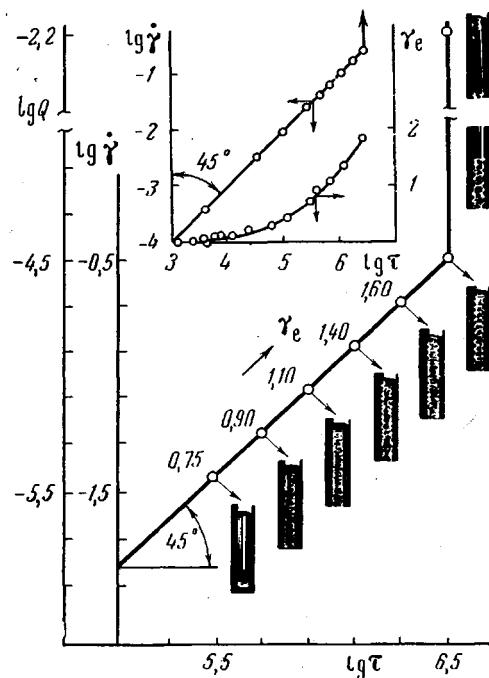


Рис. 12. Характеристика вязкостных и высокоэластических свойств монодисперсного ПБ

нию момента. При гидростатических давлениях выше 70–80 атм данные ротационной и капиллярной вискозиметрии различались несущественно. Отсюда следует, что крайняя левая штриховая линия на рис. 13 дает фактическую зависимость скорости от напряжения сдвига, так как в опытах, подобных описываемым, обычный расчет скорости сдвига не имеет смысла. Это определяется тем, что снижение напряжения с повышением скорости движения рабочей поверхности обусловлено скольжением полимера.

Согласие данных ротационной и капиллярной вискозиметрии в опытах, проводимых в сопоставимых условиях, является важным свидетельством того, что проявление срыва при сдвиге не зависит от вида напряженного состояния, а определяется уровнем напряженного состояния и свойствами полимера.

Рассмотрим теперь данные для серии ПБ разного M , полученные Борисенковой на КВПД при комнатной температуре и представленные на рис. 14. Использовался тот же капилляр, что и в опытах, показанных на

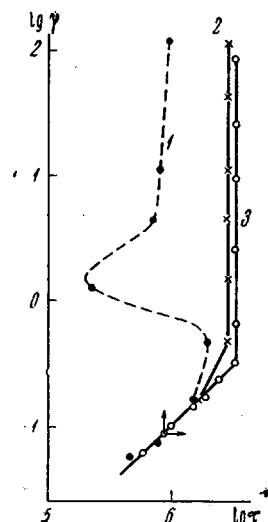


Рис. 13

Рис. 13. Влияние гидростатического давления на результаты измерения вязкости монодисперсного ПБ ($M = 2,4 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 1,1$) в ротационном вискозиметре:

1 — атмосферное давление; 2 — давление 77–160 ат; 3 — данные капиллярной вискозиметрии

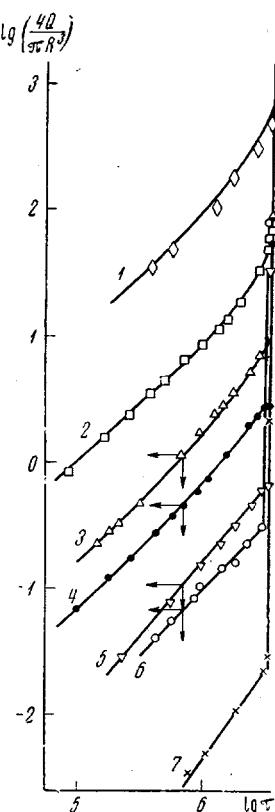


Рис. 14

Рис. 14. Кривые течения монодисперсных ПБ
 M и M_w/M_n соответственно: 1 — $3,8 \cdot 10^4$; 1,22; 2 — $6,75 \cdot 10^4$; 1,20;
 3 — $1 \cdot 10^5$; 1,1; 4 — $1,5 \cdot 10^5$; 1,1; 5 — $2 \cdot 10^5$; 1,1; 6 — $2,4 \cdot 10^5$; 1,1;
 7 — $5,8 \cdot 10^5$

рис. 12. Стрелки указывают начало проявления эластической турбулентности. Из этого рисунка видно, что τ_s при $M > 6 \cdot 10^5$ не зависит от M . Постоянно и равно $\sim 4,5$ отношение τ_s к критическому напряжению (τ_t) появления эластической турбулентности. Во всех случаях срыв у ПБ с узким МВР наблюдается при слабовыраженной аномалии вязкости. При $\tau = \tau_s$ расходы у высокомолекулярных ПБ могут увеличиваться на десятичные порядки, при этом $\tau > \tau_s$ наблюдается в области высоких расходов (не показано на рисунке).

Из рис. 14 следует сильная зависимость γ_s от M , которая обратна зависимости величины η_s от M .

Важные результаты были получены Радушкевичем (ВНИИ синтетического волокна) в опытах одноосного растяжения при комнатной температуре образцов ПБ с M выше $2,4 \cdot 10^5$. Так же, как при сдвиге, установившееся течение образцов ПБ можно было осуществить только на режимах постоянной вязкости или при очень слабо выраженной ее аномалии. Больше того, критическое напряжение, отвечающее наибольшим (но очень низким по абсолютной величине) скоростям деформации, при которых еще наблюдается установившееся течение, не зависит от M . Критические скорости деформации растяжения находятся в той же зависимости от M , что и при сдвиге. Значение этих опытов определяется тем, что они показывают прямую связь между критическими режимами срыва при сдвиге и разрывами образцов при растяжении.

Из исследований явления срыва у ПЭ известно, что τ_s очень слабо зависит от температуры. То же по данным Борисенковой наблюдается для ПБ. При этом важно, что зависимость $\gamma_s(t^\circ)$ соответствует таковой для $\eta_s(t^\circ)$.

Описанные выше результаты, полученные на ПБ, были сопоставлены с данными для полизопренов (ПИ) с узким МВР, специально приготовленными для этого анионной полимеризацией Шаталовым и Юдина (Воронежский филиал ВНИИСК). Опыты Борисенковой на КВПД показали, что для ПБ и ПИ получаются сходные данные. При этом оказалось, что τ_s у ПИ в $\sim 1,5$ раза ниже, чем у ПБ. Отношение τ_s / τ_t для обоих полимеромологических рядов одинаково.

Из рассмотренных опытных данных следует ряд вопросов. Почему критические режимы срыва наиболее резко проявляются у монодисперсных полимеров? Почему это явление наблюдается только при $M \gg M_c$? Чем обусловлено постоянство τ_s при разных температурах в пределах полимеромологического ряда и слабая зависимость τ_s от природы полимерной цепи? Как вместе с тем объяснить сильную зависимость γ_s от температуры, M и природы полимерной цепи? Каковы соответствующие состояния по шкале температур полимеров различных полимеромологических рядов в отношении критических параметров деформирования?

Ответ на эти вопросы связан с рассмотрением релаксационных спектров и вязкоупругих характеристик полимеров, по которым определяются эти спектры. Дело в том, что режимы деформации, при которых наступает срыв, отвечают области высокой эластичности на релаксационном спектре. На этих режимах деформации установившееся течение несплющенных полимеров может быть невозможно. Условия, ограничивающие общность этого положения, следующие. Область высокой эластичности должна быть четко выражена и отличаться большой протяженностью по шкале времен релаксации так, чтобы режим деформирования, отвечающий срыва, был бы достаточно удален от области релаксационного спектра, описывающей текучее состояние полимера. Эти ограничения легко реализуются для монодисперсных полимеров больших M , так как у них область высокой эластичности бывает сильно развита, а область текучести ограничена узким диапазоном больших θ .

Дзюра показал, что нагляднее вести рассмотрение проблемы, пользуясь частотными зависимостями компонент комплексного модуля в их сопоставлении с характеристикой установившихся режимов течений. Так как функция $\gamma(\tau)$ для ПБ до срыва является линейной с достаточным приближением, то можно пользоваться количественной корреляцией [41] зависимостей $\tau(\gamma)$ и $G''(\omega)$, где G'' — модуль потерь, ω — круговая частота (рис. 15).

При анализе проблемы существенно использование теории Озера и Марвина [43] и работы Покровского, доложенной на V Симпозиуме по реологии. Определяющим параметром в них принимается отношение $M/M_c = M/2M_c$.

Максимум на зависимости $G''(\omega)$ появляется, когда плато высокой эластичности, оцениваемое по зависимости $G'(\omega)$, оказывается четко выраженным, что определяется достаточно высокой плотностью узлов зацеплений. Этому отвечают значения M / M_e порядка 10–20, что для ПБ соответствует $M > 6 \cdot 10^4$. Действительно, у ПБ срыв появляется именно при таких M .

Для полимеров, молекулярные веса которых удовлетворяют указанному выше условию, уровень плато высокой эластичности и высота максимума на зависимости $G''(\omega)$ в пределах одного полимергомологического ряда постоянны. Последнее объясняет постоянство τ_s , при котором появляется

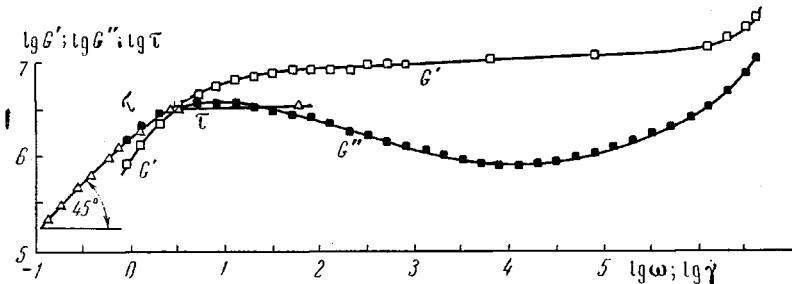


Рис. 15. Зависимость компонент комплексного модуля от частоты и напряжения сдвига от скорости деформации у монодисперсного ПБ ($M = 1,5 \cdot 10^5$; $M_w / M_n = 1,1$; комнатная температура)

срыв у ПБ и ПИ различных M . С увеличением M точка максимума смещается в сторону более низких ω , причем это смещение должно быть пропорционально значению η_s . Это находится в полном согласии с опытными данными для зависимостей $\gamma_s(\eta_s)$ и $\gamma_s(M)$.

Сдвиг максимума по шкале ω в результате изменения температуры определяется зависимостью $\eta_s(t^\circ)$. Действительно, выше было отмечено, что зависимость $\gamma_s(t)$ не отличается от зависимости $\eta_s(t^\circ)$. Влияние температуры на высоту максимума определяется при этом изменением плотности узлов сетки зацеплений. Так как энергия активации образования зацеплений мала [37], температура очень слабо влияет на высоту максимума, что объясняет слабую зависимость τ_s от t° .

В работе [44] на примерах ПБ и ПС рассмотрен вопрос о соотношении M_e для различных линейных полимеров. Если этот подход распространить и на ПИ, то оказывается, что у ПБ, ПИ и ПС величины M_e находятся в отношении 1: (2,5–3) : (8–10). Это, во всяком случае, качественно объясняет, почему у монодисперсных ПБ срыв наблюдается при значительно меньших M , чем у ПИ, и почему в довольно большом числе опубликованных исследований вязкостных свойств ПС явление срыва не отмечалось. Оно проявляется у ПС в довольно четкой форме при $M > 10^6$, чему отвечают очень большие вязкости при обычных температурных режимах исследования ПС.

При рассмотрении критических режимов деформирования полимеров различных гомологических рядов их соответственные состояния должны относиться к переходу из текучего в высокоэластическое состояние. Вопрос о соответственных состояниях, определяемых по шкале температур, рассмотрен в работе [44], где показано, как это оценивается удаленностью от области температур стеклования. Таким образом можно найти соответственные критические режимы деформирования полимеров в различных гомологических рядах.

Рассмотренный подход к изучению критических режимов деформирования полимеров является первой целенаправленной попыткой такого рода. Она представляется обнадеживающей, причем сразу появляется ряд вопросов, подлежащих выяснению. Какова связь критических режимов срыва и возникновения эластической турбулентности? Какое влияние оказывает

усечение спектра на критические режимы деформирования? Каково количественное соотношение между γ_s и отвечающим ему θ_{\max} и γ_c ? Как влияет МВР на критические режимы для ПБ и ПИР? и т. д. Очень важно сопоставить условия срыва у ПЭ с их релаксационными характеристиками.

В заключение необходимо отметить, что при выполнении всего комплекса указанных выше работ, связанных с влиянием МВР на реологические характеристики полимеров, было важно участие в них лаборатории Поддубного (ВНИИСК) и прежде всего Гречановского. Для характеристики использовавшихся в работе полимерных систем было много сделано Титковой.

Выводы

В зависимости от молекулярно-весового распределения и молекулярного веса установившееся течение полимерных систем возможно при скоростях деформации, не превышающих критические значения, соответствующие достижению областей стеклования или высокоэластического состояния на релаксационных спектрах.

В области текущего состояния основные параметры, характеризующие реологические свойства полимерных систем (коэффициенты вязкости, нормальных напряжений и модули высокой эластичности) не только взаимно связаны, но их значения однозначно определяются соотношением между скоростью деформации и наибольшим начальным временем релаксации, а именно, безразмерным параметром, равным их произведению.

Развитие высокоэластических деформаций определяется длинновременной частью релаксационного спектра так, что оно совершается наиболее интенсивно при очень малых изменениях релаксационного спектра под влиянием деформирования.

Основное различие сдвига и растяжения определяется различием характера изменения релаксационного спектра, приводящего к различному направлению изменения вязкости при одинаковом направлении изменения модуля высокой эластичности; под влиянием деформирования в обоих случаях наблюдается его повышение с увеличением интенсивности деформирования. При значительном сужении молекулярно-весового распределения различия в деформационном поведении полимеров при сдвиге и растяжении существенно уменьшаются.

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

Поступила в редакцию
8 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Лодж, Упругие жидкости, изд-во «Наука», 1969.
2. В. Н. Покровский, Сб. Успехи реологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 139.
3. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Г. Кулличихин, Сб. Успехи реологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 181.
4. М. П. Забугина, Диссертация, 1970.
5. В. Г. Кулличихин, Диссертация, 1969.
6. В. Ф. Шумский, Диссертация, 1967.
7. Б. В. Радушкевич, Диссертация, 1970.
8. А. И. Леонов, Г. В. Виноградов, Докл. АН СССР, 162, 869, 1965.
9. А. И. Леонов, Г. В. Виноградов, Докл. АН СССР, 155, 406, 1964.
10. А. И. Леонов, Прикл. матем. и техн. физика, 1964, № 4, 78.
11. K. Osaki, M. Tamaga, M. Kataoka, J. Phys. Chem., 69, 4183, 1965.
12. H. C. Boojji, Rheol. Acta, 5, 215, 1966.
13. R. I. Tanner, J. M. Simmons, Chem. Engng Sci., 22, 1803, 1967.
14. R. I. Tanner, AIChE Journal, 15, 177, 1967.
15. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 7, A-2, 475, 1969.
16. А. И. Леонов, М. Т. Циприн, Л. А. Файтельсон, Механика полимеров, 1969, 519.
17. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. И. Исаев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 187, 1075, 1969.
18. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. И. Исаев, Сб. Успехи реологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 79.

19. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. И. Исаев, *Polymeric Materials*, 1, № 1, 1971.
20. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
21. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, *Прикл. матем. и техн. физика*, 1964, № 5, 66.
22. T. Kotaka, K. Osaki, *J. Polymer Sci.*, C15, 453, 1966.
23. A. Jobling, J. E. Roberts, *J. Polymer Sci.*, 36, 433, 1959.
24. T. Kotaka, M. Kurata, M. Tamura, *Rheol. Acta*, 2, 179, 1962.
25. H. Endo, M. Nagasawa, *J. Polymer Sci.*, 8, A-2, 371, 1970.
26. N. J. Mills, *Europ. Polymer J.*, 5, 675, 1969.
27. А. Я. Малкин, М. П. Забугина, В. Е. Древаль, Г. В. Виноградов, *Rheol. Acta* (в печати).
28. М. О. Корнфельд, М. М. Рывкин, *Ж. эксперим. и теорет. физики*, 9, 595, 1939.
29. А. Я. Малкин, А. И. Леонов, *Сб. Успехи реологии полимеров*, изд-во «Химия», 1970, стр. 98.
30. J. P. Tordella, *Rheology*, v. 5, p. 57, N. Y., 1969.
31. R. Sabia, M. E. Muller, *J. Appl. Polymer Sci.*, 6, S42, 1962.
32. A. P. Metzger, C. W. Hamilton, E. H. Meier, *SPE Trans.*, 3, 21, 1963.
33. J. P. Tordella, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 215, 1963.
34. A. P. Metzger, C. W. Hamilton, *SPE Trans.*, 4, 107, 1964.
35. J. M. Lupton, J. W. Regester, *Polymer Engng Sci.*, 5, 235, 1968.
36. R. W. Meyerholtz, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 687, 1967.
37. Р. Портр, Ю. Джонсон, *Химия и технология полимеров*, 1966, № 11, 3.
38. J. T. Gruver, G. Kraus, *J. Polymer Sci.*, A2, 797, 1964.
39. А. Я. Малкин, А. И. Леонов, *Докл. АН СССР*, 151, 380, 1964.
40. Р. В. Торнер, Л. Ф. Гудкова, *Каучук и резина*, 1965, № 1, 33.
41. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. А. Дзюра, В. Ф. Шумский, *Механика полимеров*, 1969, 164.
42. F. Bueche, *J. Chem. Phys.* 22, 1570, 1954.
43. H. Oser, R. S. Marvin, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 67B, 87, 1963.
44. Г. В. Виноградов, Е. А. Дзюра, А. Я. Малкин, *Инженерно-физический ж.*, 18, 956, 1970.
45. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, Г. В. Виноградов, *J. Polymer Sci.*, C23, 181, 1968.
46. W. Philippoff, R. A. Stratton, *Trans. Soc. Rheol.*, 10, 467, 1966.

FLOW, ELASTIC AND RELAXATION CHARACTERISTICS OF POLYMERIC SYSTEMS

G. V. Vinogradov

Summary

Depending on molecular weight and molecular-weight distribution steady flow of polymeric systems is possible at deformation rates not exceeding the critical values corresponding to attainment of the regions of forced glass transition or of the forced high-elastic state.

In the fluid state region the main parameters characterising the rheological properties of polymeric systems (coefficients of viscosity and normal stresses and high-elasticity moduli) are not only mutually related, but their values are determined unambiguously by the relation between the deformation rate and the maximum initial relaxation time, namely, by the dimensionless parameter equal to their product.

The development of high-elastic deformation is determined by the long-time part of the relaxation spectrum, occurring the most intensively when deformation causes very small changes in the relaxation spectrum.

The main difference between shear and elongation is the difference in the way the relaxation spectrum of the polymer varies due to deformation. As a result, the viscosity changes in different directions for elongation and shear, whereas the high-elasticity modulus increases in both cases. Considerable narrowing of the molecular-weight distribution substantially decreases the differences in deformation behaviour of polymers on shear and on elongation.