

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541.64 : 539.3

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ И ИХ ПЕРЕХОД В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

*Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Малкин А. Я.,
Титкова Л. В., Баранчевева В. В., Сергеенков С. И.,
Борисенкова Е. К., Кацуевич Е. В., Волосевич В. В.*

Обзор

Рассмотрены и обобщены результаты экспериментального исследования вязкоупругих свойств линейных полимеров узкого ММР, их смесей и растворов. Предложена рациональная классификация высокомолекулярных соединений, определяющая четкую границу между олигомерами и полимерами. При сравнении полимеров различных гомологических рядов их молекулярные массы должны быть нормированы по числу мономерных звеньев между узлами зацеплений, температура сравнения при этом выбирается на 100° выше температуры стеклования. Систематически изучен переход полимеров из текучего в высокоэластичное состояние под влиянием увеличения скорости деформации (частоты). Переход линейных высокополимеров в высокоэластическое состояние совершается в узком интервале критических значений напряжений (порядка 0,1–1,0·10⁷ дин/см²) независимо от их молекулярных масс, тогда как критические значения скоростей деформаций (частот) зависят от молекулярных масс, которые, так же как и вязкость, в очень сильной степени снижаются с их увеличением. Полидисперсность оказывает огромное влияние на свойства полимерных систем. При увеличении скоростей деформаций происходит последовательный переход более высокомолекулярных компонентов в высокоэластическое состояние. Он обусловливает нелинейное, в частности, неильтоновское, поведение систем, состоящих из компонентов с линейными характеристиками. Долговременная прочность каучуков в высокоэластическом состоянии описывается теми же зависимостями, что и для резин. Это значит, что трехмерная сетка макромолекул в неспицтых полимерах ведет себя подобно сеткам поперечных химических связей.

При рассмотрении свойств полимерных систем в текучем состоянии прежде всего возникает вопрос о границах этого состояния. Верхняя температурная граница определяется термоокислительной деструкцией; нижняя — обусловлена кристаллизацией и стеклованием. При температурах выше температур плавления и стеклования физическое состояние полимерной системы зависит от соотношения скоростей внешнего воздействия и протекания в ней релаксационных процессов под действием теплового движения. Эта проблема имеет первостепенное значение для понимания особенностей вязкоупругих свойств полимерных систем в зависимости от их природы, скорости деформации и температуры. Она важна как для понимания особенностей структуры, так и для оценки перерабатываемости полимерных систем.

Важнейшая отличительная особенность высокомолекулярных соединений — способность их находиться в высокоэластическом состоянии. Высокоэластическое состояние разделяет текучее и стеклообразное состояния. До последнего времени основное внимание уделялось температурным це-

реходам из одного состояния в другое, а также проявлению вынужденной высокоэластичности при деформировании полимеров в области температур ниже температуры стеклования T_c . Систематические исследования перехода из текучего в вынужденное высокоэластическое состояние [1] под влиянием изменения скорости внешнего воздействия были впервые проведены в лаборатории реологии полимеров ИНХС АН СССР на объектах с молекулярными массами, превосходящими некоторые критические значения [1, 2]. Эти критические значения могут быть двух видов. С одной стороны, известно, что в узком интервале молекулярных масс наблюдается резкое изменение характера зависимости вязкости от молекулярных масс. С этим связывается также проявление полимерами больших обратимых деформаций [1]. С другой стороны, условия появления плато высокоэластичности связываются с достижением некоторой критической молекулярной массы M_c [2], которая характеризует массу макромолекулярной цепи (динамического сегмента) между узлами пространственной сетки. Эти критические молекулярные массы связаны между собой [2]. Ими удобно нормировать молекулярные массы соединений, т. е. определять положение того или иного образца в полимерномологическом ряду относительно граничных молекулярных масс, отвечающих соединениям, проявляющим высокоэластичность. Переход из одного физического состояния в другое наблюдается наиболее резко у полимеров с узким ММР. Такие полимеры наиболее удобны для исследования зависимости их свойств от молекулярной массы. Поэтому все внимание в настоящей работе сосредоточено на полимерах с узким ММР. В связи с этим важнейшее значение имеет четкая характеристика исследованных образцов.

Особое положение занимают высокомолекулярные образцы, молекулярная масса которых значительно превосходит критическое значение M_c . В этих случаях каждая макромолекула связана с соседями в большом числе точек — трехмерная сетка достаточно однородна и ее узлы способны выдержать высокие напряжения без разрыва, так как нагрузки статистически равномерно распределяются по большому числу узлов. С другой стороны, разрыв узлов может проявлять лавинный характер, что приводит к потере сплошности полимеров. Сказанное объясняет явление, наиболее детально исследованное в лаборатории реологии полимеров.

У линейных полимеров с узким ММР до критических высоких напряжений сдвига может наблюдаться ньютоновский режим течения, подобный течению простых жидкостей. Однако по достижении критических напряжений и скоростей этот процесс завершается эффектом срыва, когда под влиянием повышения скоростей деформации полимер переходит из текучего в высокоэластическое состояние. Так как в высокоэластическом состоянии деформируемость полимеров всегда ограничена и изменяются условия адгезии полимеров к ограничивающим их твердым стенкам, то происходит срыв: разыгрывается сложная совокупность процессов — разрывов полимера и его отрыва от стенок. В зависимости от условий испытаний это приводит или к чрезвычайно быстрому увеличению объемного расхода, или к резкому падению сопротивления деформированию (рис. 1, а).

Исходя из теоретических соображений [3–6], а также работ, выполненных на полибутадиенах и полистиролах [7–9], можно было предполагать, что переход полимеров из одного физического состояния в другое наиболее строго и просто может быть проконтролирован на гармонических режимах деформирования с малыми амплитудами. Отсюда следовала важная задача — найти общие закономерности перехода из текучего в высокоэластическое состояние для гомологических рядов линейных полимеров, что позволило бы найти критерии сопоставления полимеров различных молекулярных масс и рядов с учетом их температур стеклования, т. е. определить рациональные условия сопоставления различных полимеров. Это позволило провести сопоставление режимов динамических испытаний с малыми амплитудами и испытаний при течении полимерных систем, когда

могут развиваться большие деформации (опыты в капиллярных вискозиметрах) (рис. 1).

Огромное влияние на все вязкоупругие свойства оказывает полидисперсность. С позиции рассматриваемых проблем наиболее существенно то, что у полидисперсных полимеров переход из текучего в высокоэластическое состояние выражен нечетко, хотя и в этом случае наличие полимеров большой молекулярной массы в замаскированном виде обуславливает эффекты, обнаруженные у полимеров с узким ММР. Важным этапом на пути исследования полидисперсных систем является изучение бинарных смесей полимеров узкого ММР.

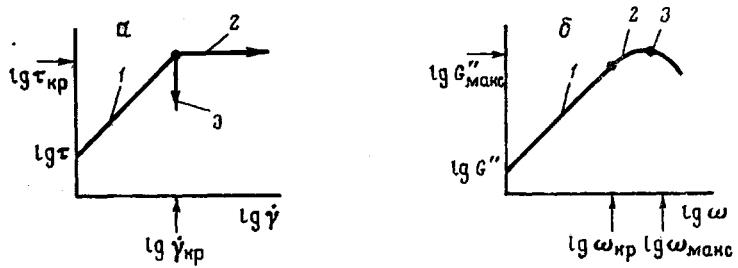


Рис. 1. Корреляция условий перехода из текучего в высокоэластическое состояние линейных высокомолекулярных полимеров с узким ММР по данным динамических испытаний с малыми амплитудами и результатами опытов в капиллярных и ротационных вискозиметрах:

a — зависимость напряжения τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$: 1 — установившеесяニュ顿овское течение; 2 — срыв, скачкообразное увеличение объемного расхода; 3 — срыв, резкое падение крутящего момента вследствие потери адгезии полимера к стенкам канала и внутреннего цилиндра; *b* — зависимость модуля потерь $\lg G''$ от круговой частоты ω : 1 — конечная зона — область пропорциональности модуля потерь и частоты; 2 — область непропорциональности; 3 — максимум, отвечающий переходу в высокоэластическое состояние; τ_{kp} — не зависит от молекулярной массы и температуры; ω_{kp} , ω_{max} , γ_{kp} — обратно пропорциональны начальной вязкости ($\eta_0 \sim M^{-1.5}$)

Динамические характеристики линейных полимеров узкого ММР в широком диапазоне температур и частот и их сопоставление с данными капиллярной вискозиметрии. Экспериментальные исследования проводили на полимерномологических рядах линейных полимеров с узким ММР, полученных анионной полимеризацией. Сюда относились полибутиддиены (ПБ), полистиролы (ПС), полизопрены (ПИ), полиметилфенилсилооксаны (ПМФС). Особо следует отметить важность исследования полибутиддиенов с узким ММР. Абсолютные значения молекулярных масс ПБ, при которых совершается переход от полимеров к олигомерам, примерно в 7 раз ниже, чем для ПС и ПММА. Это дало возможность в работах лаборатории реологии полимеров охватить наиболее широкий диапазон молекулярных масс исследованных полимеров. С другой стороны, низкая температура стеклования полибутиддиенов позволяет проводить исследования в очень большом интервале температур, верхняя граница которого на 200—250° выше T_c .

Рассмотрим частотные зависимости вязкоупругих свойств полибутиддиенов. Типичные кривые, получаемые при таких измерениях, приведены на рис. 2. Использованный диапазон частот позволил охватить области текучего и высокоэластического состояний (для высокомолекулярного об разца *b*).

В области низких частот наблюдается резкое изменение модулей упругости G' и потерь G'' от частоты, причем тангенс угла наклона кривых $G'(\omega)$ стремится к единице, а $G'(\omega)$ — к двум, что характерно для области текучего состояния полимера (конечной зоны). При более высоких частотах на зависимостях $G'(\omega)$ появляется плато высокоэластичности, а на кривых $G''(\omega)$ — максимумы. Наличие плато и максимумов — типичное проявление вязкоупругого поведения полимеров с узким ММР.

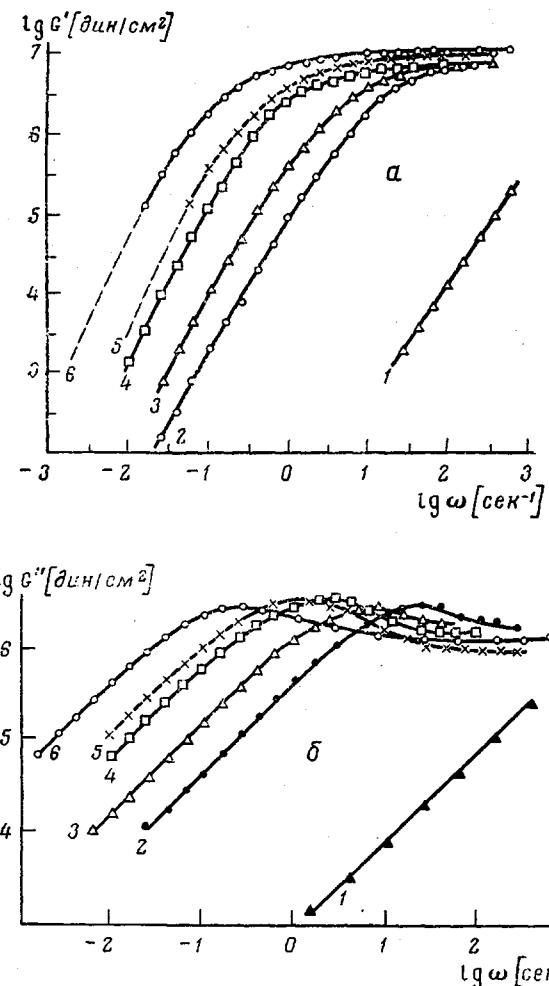


Рис. 2. Зависимость модулей упругости G' (а) и потерь G'' (б) от частоты ω для ПБ с $M_v \cdot 10^{-5} = 0,2$ (1); $0,8$ (2); $1,3$ (3); $1,9$ (4); $2,4$ (5); $3,2$ (6)

Для гомологических рядов полимеров с узким ММР при $M/M_c \geq 10$ высота плато и величина максимума практически не зависят от молекулярной массы. Значения модулей упругости на плато $G_{пл}'$ и величины модулей потерь в максимуме $G_{макс}''$ для этих систем приведены в табл. 1.

Реологическое поведение полимерной системы в конечной зоне определяют такие параметры, как начальная вязкость η_0 , начальный коэффициент высокоэластичности A_g^0 , начальный модуль высокоэластичности G_e^0 , которые находят из выражений

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G''/\omega) \quad (1)$$

$$A_g^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G'/\omega^2) \quad (2)$$

$$G_e^0 = \eta_0^2 / 2A_g^0 \quad (3)$$

В функции молекулярной массы $\eta_0 = K_1 M^\alpha$, $A_g^0 = K_2 M^{2\alpha}$, где K_1 и K_2 – постоянные.

Значения α для изученных полимеров также приведены в табл. 1. Важно отметить, что выражение $A_c^0 = K_2 M^{2\alpha}$ свидетельствует о необычайно высокой чувствительности по отношению к молекулярной массе зависимости модуля упругости от частоты, измеренного при низких значениях последней.

Было установлено, что с погрешностью, не превышающей 10%, модули потерь пропорциональны частоте до ее значения $\omega_{kp} \approx 0,1\omega_{max}$ (ω_{max} — частота, отвечающая максимуму модуля потерь). В функции молекулярной массы частоты ω_{kp} и ω_{max} изменяются обратно пропорционально начальной вязкости η_0 . Область непропорционального изменения G'' от ω охватывает диапазон трехкратного изменения G'' . Очень слабо выраженная непропорциональность изменения G'' от ω , наблюдаемая к тому же в узком диапазоне значений этих величин, делает достаточно надежной корреляцию динамических характеристик и параметров, определяющих режимы установившегося течения.

Таблица 1

Значения модулей упругости и потерь линейных полимеров в области высокозластического состояния

| Полимер | $G'_{пл} \cdot 10^{-6}$, дин/см ² | $G''_{max} \cdot 10^{-6}$, дин/см ² | $G''_{max}/G'_{пл}$ | α |
|---------|--|--|---------------------|----------|
| ПБ | 6,3—10 | 3,0 | 0,35 | 3,5 |
| ПИ | 3,0—4,0 | 1,4 | 0,4 | 3,3 |
| ПС | 1,8—2,0 | 0,7 | 0,4 | 3,7 |
| ПМФС | 1,0—1,1 | 0,35 | 0,35 | 3,3 |

У линейных полимеров узкого ММР установившееся течение в каналах круглого сечения может быть реализовано только до напряжений сдвига, численно не превосходящих G''_{max} . Как было показано, при достижении критического напряжения сдвига наблюдается явление срыва — объемный расход возрастает скачкообразно. В случае высокомолекулярных полимеров он может увеличиваться в тысячи и десятки тысяч раз.

В полном соответствии с тем, что было найдено для зависимости G' от частоты при малых амплитудах, критическое напряжение сдвига, при котором появляется срыв, не зависит от молекулярной массы, а критическая скорость сдвига изменяется обратно пропорционально начальной вязкости. При этом критическая скорость сдвига всегда несколько меньше круговой частоты ω_{max} , отвечающей значениям G''_{max} . Как видно из дальнейшего, это может быть обусловлено влиянием накопления больших обратимых деформаций на переход полимера из текучего в высокозластическое состояние.

В первом приближении можно принять, что у линейных высокомолекулярных полимеров с узким ММР срыв скачкообразно сменяет ньютоновское течение. Однако более тщательное рассмотрение режимов установившихся течений показывает, что даже в случае полимеров с очень узким ММР при приближении к срыву всегда наблюдается аномалия вязкости. При этом непропорциональность напряжений и скоростей сдвига того же масштаба, что и для зависимости $G''(\omega)$.

Рассмотрим зависимости вязкоупругих свойств линейных полимеров от температуры. На рис. 3 для полибутадиенов показано, как в очень широком интервале температур модуль потерь изменяется в функции частоты. Нижние участки конечных зон отвечают условию $G'' \propto \omega$, т. е. постоянным значениям динамической вязкости. Протяженность зон перехода от пропорциональности $G'' \propto \omega$ до максимумов слабо зависит от температуры.

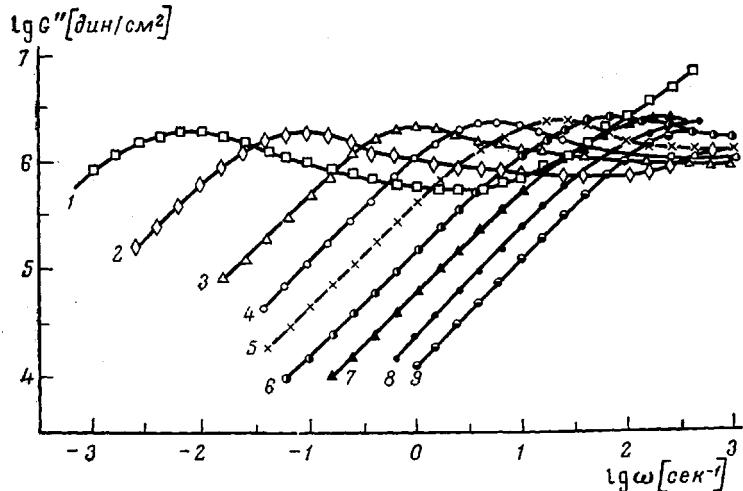


Рис. 3. Частотная зависимость модуля потерь ПБ при -60 (1), -40 (2), -20 (3), 0 (4), 20 (5), 40 (6), 60 (7), 80 (8), 100° (9). Здесь и на рис. 4, 5: $\bar{M}_v=8,5 \cdot 10^4$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,40$

Протяженность этих зон незначительна. Она составляет один десятичный порядок по частоте и отвечает примерно трехкратному изменению G'' .

В строгом соответствии с теорией [2] смещение максимумов по оси частот определяется изменением с температурой начальной вязкости или,

что то же самое, динамической вязкости в той области ее значений, где она не зависит от частоты. Это иллюстрируется рис. 4, из которого видно, что изменение с температурой начальной вязкости и частот, отвечающих максимумам и переходу к замедленному увеличению модуля потерь перед максимумами, описывается одной зависимостью.

Важное значение имеет представленная на рис. 5 зависимость $G^*(\omega)$, так как существует корреляция этой функции и зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига на установившихся режимах течения, если принять, что скорость сдвига численно равна круговой частоте. Штриховая линия на этом рисунке соответствует максимумам зависимости $G''(\omega)$. Выше штриховой линии расположена зона, запрещенная для корреляции. Для полимеров с узким ММР невозможно реализовать установившееся течение с параметрами, отвечающими этой зоне, так как она описывает переход полимера в высокоэластическое состояние и дает его характеристику в этом состоянии.

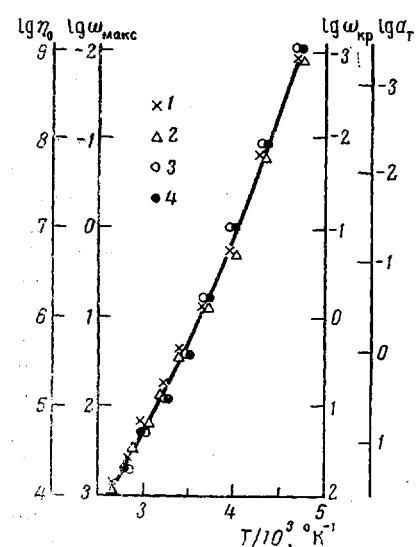


Рис. 4. Температурная зависимость начальной вязкости η_0 (1), коэффициента приведения α_r (2) и частот, отвечающих максимуму модуля потерь ω_{max} (3) и появлению непропорциональности его изменения с частотой ω_{kp} (4) для ПБ

В области высоких значений частоты при низких температурах более медленно. Это позволяет предсказать значительное усиление аномалии вязкости при понижении темпе-

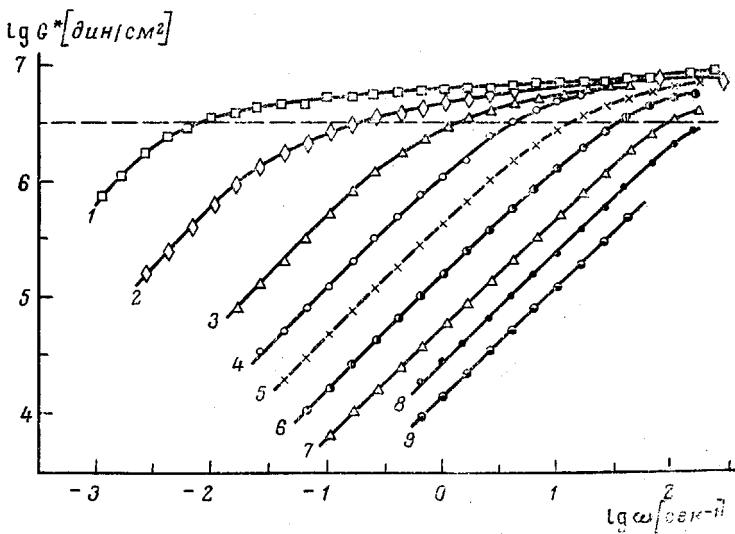


Рис. 5. Частотная зависимость ω абсолютной величины комплексного модуля ПБ G^* при -60 (1), -40 (2), -20 (3), 0 (4), 20 (5), 40 (6), 60 (7), 80 (8), 100° (9)

ратуры в области высоких напряжений сдвига. Это было подтверждено опытами, приведенными на рис. 6.

При температурах, удовлетворяющих условию $T > 1,5 T_c$, наблюдается превосходная корреляция данных капиллярной вискозиметрии с динамическими характеристиками высокомолекулярных ПБ с узким ММР. Во всем исследованном диапазоне температур критическое напряжение сдвига, отвечающее срыву, сохраняет постоянное значение. Однако с понижением температуры обнаруживается новый эффект, следующий из рассмотрения результатов измерений комплексного модуля. Ниже $\sim 1,5 T_c$ в области высоких напряжений сдвига все сильнее проявляется аномалия вязкости. Можно предположить, что это связано со сдвигом динамического равновесия процесса образования и разрушения трехмерной сетки под действием теплового движения в сторону замедления ее восстановления после некоторого разрушения деформированием.

Таблица 2

Некоторые молекулярные параметры для различных гомологических рядов линейных полимеров

| Полимер | $M_v \cdot 10^{-3}$ | M_o | $M_c \cdot 10^{-3}$ | M/M_c | $Z = M_c/M_o$ | $(M/Z) \cdot 10^{-3}$ | T_{cp} | Литература |
|---------|---------------------|-------|---------------------|---------|---------------|-----------------------|----------|------------------|
| ПБ | 1,02 | 54 | 3,45 | 29 | 64 | 1,6 | 280 | Наши данные [11] |
| ПС | 3,51 | 104 | 20,0 | 17 | 190 | 1,8 | 473 | [11] |
| ПМФС | 2,70 | 136 | 23,0 | 12 | 170 | 1,6 | 346 | Наши данные [8] |
| ПИ | 1,85 | 68 | 7,0 | 26 | 103 | 1,8 | 300 | [13] |
| ПММА | 2,10 | 100 | 13,0 | 16 | 130 | 1,6 | 478 | [13] |
| ПВА | 2,30 | 100 | 14,5 | 16 | 145 | 1,6 | 405 | [13] |
| ПДМС | 5,36 | 74 | 22,5 | 24 | 300 | 1,8 | 250 | [26] |

После рассмотрения частотных и температурных зависимостей вязкоупругих свойств линейных полимеров возникает вопрос о систематизации результатов динамических измерений и их обобщении. В этом плане удобно использовать параметр M_c . Эта величина может быть найдена, исходя из элементарной теории высокоэластичности спицых эластомеров,

принимая, что существует аналогия в проявлении вязкоупругих свойств между пространственной сеткой у неспищих полимеров и сеткой, образованной поперечными химическими связями. Величина M_c определяется из соотношения $M_c = K\rho RT/G_{\text{пл}}$, где ρ — плотность, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, $G_{\text{пл}}$ — модуль упругости

на плато высокомодульности, K — коэффициент, принимаемый обычно равным единице. Значения M_c для изученных полимеров приведены в табл. 2, для остальных полимеров они были рассчитаны из зависимостей $G'(\omega)$ согласно [10—13].

Выше была высказана точка зрения, что величина M_c может быть использована для нормирования молекулярной массы полимеров, так что значение M/M_c может качественно характеризовать их вязкоупругое поведение. Возникает естественный вопрос, можно ли величину M_c или какой-либо другой связанный с ней параметр использовать для количественного сопоставления вязкоупругого поведения полимеров разных гомологических рядов подобно тому, как, например, это делалось в работе [14]. При такого рода сопоставлении свойств полимеров следует также учитывать удаленность данного состояния от температуры стекловидного состояния. Таким образом находят соответствующие состояния в рядах полимеров по молекулярным массам и шкале температур.

Совмещение функций как $G'(\omega)$, так и $G''(\omega)$ для всех перечисленных случаев полимергомологических рядов удается достичь при следующих условиях нормирования: модули упругости и потери — по их значениям на плато и в точках максимума соответственно, молекулярные массы по значению M_c/M_0 , где M_0 — молекулярная масса мономерного звена; температура сравнения $T_{\text{ср}}$ выбирается на 100° выше T_c . Результаты предложенного нормирования показаны на рис. 7.

Таким образом, определены условия сопоставления полимеров различных гомологических рядов. Для характеристики свойств полимеров существенно не абсолютное значение их молекулярных масс, а нормированные значения. Кроме того, свойства полимеров должны сопоставляться при соответственных температурах. При этом в соответственных состояниях могут находиться полимеры, различающиеся по молекулярным массам в 10 и более раз и по температурам на 200° (ПБ — с одной стороны, ПС и ПММА — с другой).

Модельные бинарные смеси линейных полимеров с узким ММР. Переходим к простейшим бинарным смесям, в которых оба компонента высокомолекулярны ($M/M_c > 10$). В последние годы был опубликован ряд работ, в которых даются результаты измерений вязкоупругих свойств смесей ПС [15—19] и ПММА [12, 20]. Однако в случае полибутадиенов, у которых отношения M/M_c составляют десятки единиц, могут быть получены более четкие результаты. Измерения должны проводиться в широком интервале температур. Следует принять во внимание, что все опубликованные до сих пор работы относятся к постоянной температуре. Были исследованы смеси, содержащие 0,2, 0,5 и 0,8 об. долей более низкомолекулярного компонента.

Для упрощения и большей наглядности сопоставим между собой частотную зависимость модулей потерь исходных компонентов и их смесей

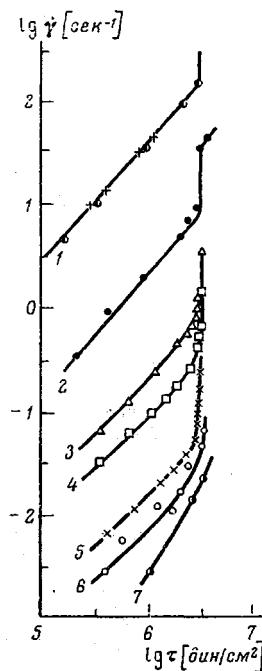


Рис. 6. Зависимость эффективной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ на стенке капилляра и эффект срыва у ПБ ($\bar{M}_n=1 \cdot 10^5$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1$) при 100 (1), 23 (2), -27 (3), -47 (4), -49 (5), -51° (6)

существенно не абсолютное значение их молекулярных масс, а нормированные значения. Кроме того, свойства полимеров должны сопоставляться при соответственных температурах. При этом в соответственных состояниях могут находиться полимеры, различающиеся по молекулярным массам в 10 и более раз и по температурам на 200° (ПБ — с одной стороны, ПС и ПММА — с другой).

Модельные бинарные смеси линейных полимеров с узким ММР. Переходим к простейшим бинарным смесям, в которых оба компонента высокомолекулярны ($M/M_c > 10$). В последние годы был опубликован ряд работ, в которых даются результаты измерений вязкоупругих свойств смесей ПС [15—19] и ПММА [12, 20]. Однако в случае полибутадиенов, у которых отношения M/M_c составляют десятки единиц, могут быть получены более четкие результаты. Измерения должны проводиться в широком интервале температур. Следует принять во внимание, что все опубликованные до сих пор работы относятся к постоянной температуре. Были исследованы смеси, содержащие 0,2, 0,5 и 0,8 об. долей более низкомолекулярного компонента.

Для упрощения и большей наглядности сопоставим между собой частотную зависимость модулей потерь исходных компонентов и их смесей

при двух температурах, так как это показано на рис. 8. Рассмотрим сначала случай относительно небольшого содержания низкомолекулярного компонента. При более высоких температурах наблюдаются два максимума модуля потерь, хотя они слабо выражены. С понижением температуры на частотной зависимости модуля потерь появляется плато, охватывающее всю область частот, расположенную между максимумами обоих компонентов. Это значит, что с понижением температуры проявление индивидуальности компонентов в смеси ослабляется. Возможно, это связано с той же причиной, по которой при низких температурах в опытах на капиллярном вискозиметре исчезает резкость перехода от течения к срыву.

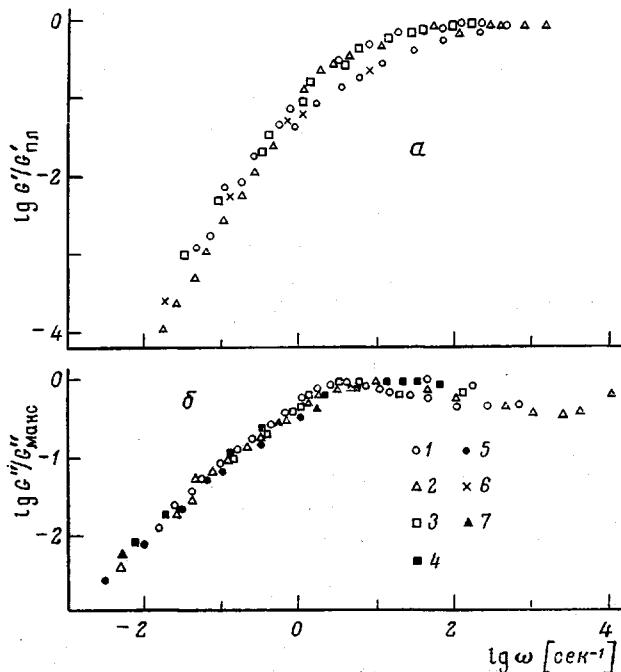


Рис. 7. Обобщенные характеристики вязкоупругих свойств полимеров с узким ММР: 1 – ПБ, 2 – ПС, 3 – ПМФС, 4 – ПИ, 5 – ПММА, 6 – ПВА, 7 – ПДМС

При равных долях компонентов на кривых зависимости $G''(\omega)$ появляется характерная точка перегиба, отвечающая частоте, близкой к частоте максимума модуля потерь более высокомолекулярного компонента и свидетельствующая о его переходе в высокоэластическое состояние. У рассмотренных смесей при всех температурах наблюдается максимум модуля потерь, совпадающий с максимумом модуля потерь более низкомолекулярного компонента.

В смесях с низким содержанием высокомолекулярного компонента его присутствие обнаруживается по характерному изменению хода кривых $G''(\omega)$ в области частот, при которых этот компонент переходит в высокоэластическое состояние.

Из рассмотрения динамических характеристик бинарных смесей следуют важные выводы.

1. В широком диапазоне составов бинарных смесей обнаруживается более или менее резкий переход высокомолекулярного компонента в высокоэластическое состояние.

2. В широком диапазоне частот вязкоупругие свойства смесей полимеров (полидисперсные системы) не могут быть описаны теориями, вводя-

щими усредненные параметры, подобные среднему характерному времени релаксации.

3. Индивидуальное влияние компонентов на свойства смесей усиливается с повышением температуры.

Из сопоставления релаксационных спектров смесей и исходных компонентов следует, что методы, известные из литературы [21–24] для расчета релаксационных спектров смесей, не применимы к рассматриваемому случаю.

Это с особой остротой требует разработки теории для расчета релаксационных спектров смесей, особенно в широком диапазоне молекулярных масс.

После рассмотрения динамических характеристик смесей высокомолекулярных полимеров перейдем к рассмотрению установившихся режимов их течения, которые изучаются вискозиметрически. Здесь важные заключения были сделаны в работах под руководством А. Я. Малкина.

При большом содержании высокомолекулярного компонента, когда его переход в высокоэластическое состояние в смеси проявляется достаточно резко (особенно при повышенных температурах), срыв происходит при низких скоростях сдвига, отвечающих частотам, близким к значению ω_{\max} для этого компонента. Однако срыв, обусловленный высокомолекулярным компонентом, не может быть резким, так как в системе присутствует низкомолекулярный компонент, еще находящийся в текучем состоянии, что препятствует интенсивному развитию пристенного скольжения, которое является следствием разрыва полимера в пристенном слое и потери его адгезии к стенке. Переход в высокоэластическое состояние более низкомолекулярного компонента должен отвечать явно выраженный срыв при напряжении сдвига, типичном для данного полимергомологического ряда. В интервале скоростей и напряжений сдвига между переходом высокомолекулярного компонента в высокоэластическое состояние и срывом низкомолекулярного компонента следует ожидать очень резко выраженную аномалию вязкости. На этом режиме деформирования течет низкомолекулярный компонент, наполненный высокомолекулярным компонентом, механические потери которого понижены, поскольку он перешел в высокоэластическое состояние.

Четкость проявления срыва в смесях высокомолекулярного компонента зависит от его содержания. Она увеличивается с увеличением различия молекулярных масс компонентов. Наиболее сильную аномалию вязкости можно ожидать при соотношении компонентов, близком к 5 : 5 (рис. 8).

В области высокого содержания низкомолекулярного компонента он оказывает доминирующее влияние: аномалия вязкости уменьшается, и срыв наступает при скоростях сдвига низкомолекулярного компонента. Все сказанное хорошо согласуется с приведенными на рис. 9 результатами опытов в капиллярном вискозиметре.

О больших сдвиговых деформациях. После рассмотрения систематики вязкоупругих свойств полимеров, полученной на основе данных маломагнитудного деформирования, возникает вопрос — влияет ли и как именно величина амплитуды деформаций на переход их в высокоэластическое состояние? Е. В. Кацуевичем было показано, что при увеличении амплитуды переход из текучего в высокоэластическое состояние несколько смещается в сторону более низких частот — скоростей деформации. На рис. 10 даны зависимости от частоты критических амплитуд деформаций, при которых в результате перехода полимеров в высокоэластическое состояние наблюдается эффект срыва в опытах на ротационных приборах с коаксиальными цилиндрами. Этому эффекту (рис. 10) отвечает резкое падение крутящего момента (напряжения сдвига) в результате отрыва полимера от сердечника. На рис. 10 стрелками на оси абсцисс обозначены частоты, отвечающие максимумам модулей потерь на зависимостях $G''(\omega)$ при малых амплитудах, т. е. переходам полимеров в данных условиях в

высокоэластическое состояние. Из этих результатов следует, что хотя большие деформации и оказывают некоторое влияние на условия перехода полимеров из текучего в высокоэластическое состояние, однако главное — это ограниченная текучесть полимеров в высокоэластическом состоянии.

Одноосное растяжение. В работе, выполненной В. В. Волосевичем при непосредственном участии А. Я. Малкина, впервые удалось получить обобщенную характеристику вязкоупругих свойств полимеров в обоих рассматриваемых здесь состояниях и детально выяснить прочностные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии. Следует отметить, что в этом состоянии деформации могут быть огромными — кратности растяжения достигают 15—17 единиц.

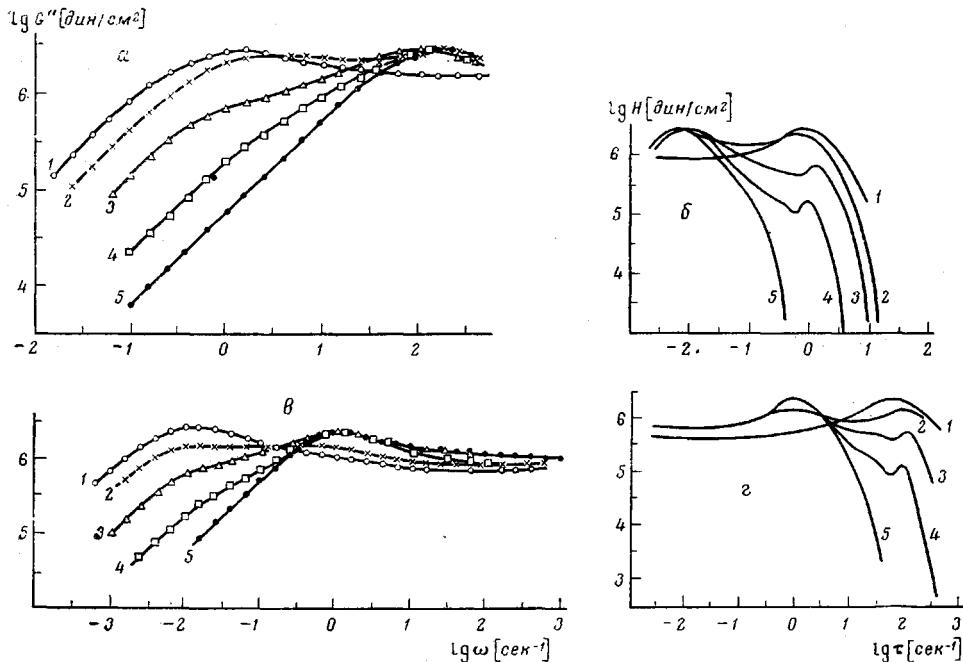


Рис. 8. Вязкоупругие характеристики ПБ и их бинарных смесей ($\bar{M}_v=8,5 \cdot 10^4$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,40$; $\bar{M}_v=3,2 \cdot 10^5$; $M_w/M_n=1,05$). Высокомолекулярный компонент содержит 0 (1), 20 (2), 50 (3), 80 (4), 100% (5) низкомолекулярного компонента: а, в — модуль потерь G'' ; δ, г — релаксационный спектр H при 60 (а, δ) и 20° (в, г) соответственно

Из результатов, полученных при одноосном растяжении, в согласии с данными капиллярной и ротационной вискозиметрии следует важнейший факт, что для всех известных нам линейных высокополимеров типичен диапазон напряжений порядка $0,1-1,0 \cdot 10^7$ дин/ см^2 , при которых совершается переход в высокоэластическое состояние и становится невозможным реализовать установившееся течение. Оказалось, что критические скоростные режимы перехода в высокоэластическое состояние находятся в простой зависимости от молекулярных масс. Огромное влияние на них оказывает полидисперсность.

В области высокоэластического состояния увеличение деформации всегда приводит к разрыву образцов, который совершается за тем меньшее время, чем больше действующие напряжение и скорость. Детальное изучение прочностных свойств линейных полимеров показало, что они описываются в общем теми же закономерностями, которые известны для резин.

Результаты работ по растяжению позволяют сделать обобщения, представленные на рис. 11, на котором приведена зависимость обратимой ε_0 ,

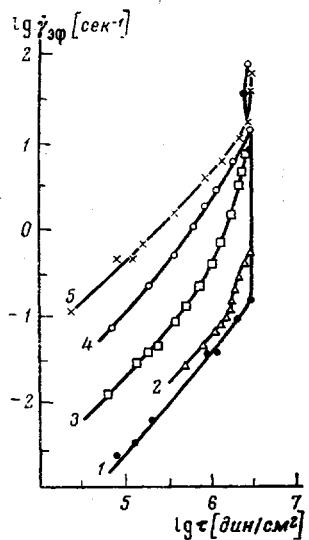


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость эффективной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$ от напряжений сдвига τ на стенке капилляра и эффект срыва у высокомолекулярных ПБ и их смесей при 23° (нумерация кривых отвечает составам, указанным в подписи к рис. 8)

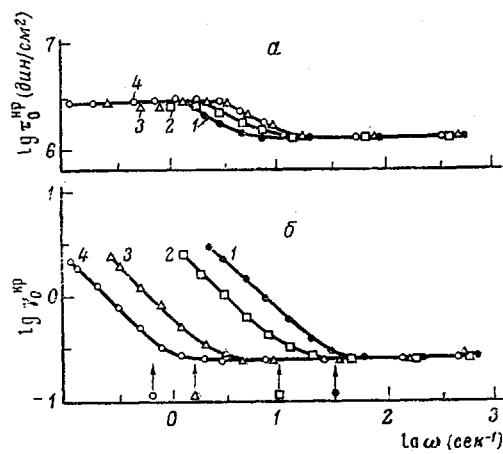


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость критических значений амплитуд напряжений (а) и амплитуд скоростей деформаций γ_0^{kp} (б) от частоты для ПБ при 25° . $M \cdot 10^{-5} = 0,85$ (1); 1,4 (2); 2,4 (3) и 3,2 (4)

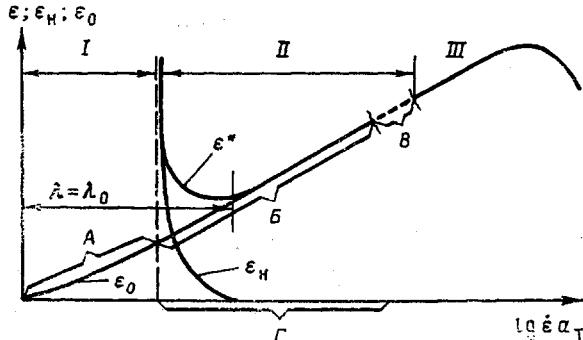


Рис. 11. Обобщенная характеристика деформируемости при одноосном растяжении высокомолекулярных линейных полимеров узкого распределения в текучем (I), высокоэластическом состоянии (II) и вынужденном стеклообразном состоянии (III):

A — квазистационарные состояния, в которых вязкость равна ее начальному значению; **B** — разрывные нестационарные состояния; **C** — зона образования шейки, **Г** — режимам, отвечающим этому диапазону скоростей, соответствует степенной закон зависимости долговечности (время до разрыва) от разрывных напряжений; при постоянной скорости деформации показатель степени — два; при постоянном напряжении — три. Штриховая вертикальная линия отвечает достижению критических режимов деформирования, при которых происходит разрыв образцов. Этому условию отвечает: $\dot{\gamma}_{kp} \approx \lambda_0^{-1} \approx M^{-3/2}$; $\sigma_{kp} \lambda_0 \approx \sigma_{kp} = \text{const}$; $t_{kp} \approx \sigma_{kp}/3 \approx 10-100 \text{ дин}/\text{см}^2$

необратимой ε_n и общей ε деформаций от скорости деформации $\dot{\varepsilon}$. На рисунке используются следующие обозначения: $\lambda_0, E_{\varepsilon^0}$ — начальные значения вязкости и модуля высокомодульности, получаемые экстраполяцией к нулевой скорости деформации; E_{ε^0}' — модуль упругости, отвечающий плато высокой эластичности; $\dot{\varepsilon}_{kp}, \sigma_{kp}, \tau_{kp}$ — соответственно критические значения скорости деформации растяжения, истинного напряжения, и напряжения сдвига; t — время, a_t — температурный коэффициент приведения, n — кратность критической скорости, охватывающей область высокоэластично-

сти. Звездочкой обозначены параметры, отвечающие разрывным характеристикам полимеров.

Существенно важно, что разрывные характеристики зависят от начальных значений параметров, определяющих вязкоупругие свойства полимеров при предельно низких напряжениях и скоростях деформаций.

Динамические характеристики концентрированных растворов линейных полимеров с узким ММР. Как влияет на реологические свойства линейных высокомолекулярных полимеров и на рассмотренные выше эффекты введение в них растворителей?

Влияние концентрации c и молекулярной массы на вязкоупругие константы концентрированных растворов полибутадиенов с узким ММР при объемной доле полимера выше 0,1–0,3 приведено ниже.

$$\begin{aligned}
 A_G^0 &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} \propto c^{10}; & A_G^0 &\propto M^7 \\
 G_e^0 &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{(G'')^2}{G'} \propto c^2; & G_e^0 &\text{независимо от молекулярной массы} \\
 \eta_0 &\propto c^5; & \eta_0 &\propto M^{8,5} \\
 G''_{\max} &\propto c^2; & G''_{\max} &\left. \right\} \text{независимо от молекулярной массы} \\
 G'_{\text{пл}} &\propto c^2; & G'_{\text{пл}} & \\
 G'_{\text{пл}}/G''_{\max} &= 2,5. & & \\
 \omega_{\max} &\propto c^2; & \omega_{\max} &\propto M^{-8,5} \\
 \theta_{\max} &= \eta_0/G_e^0 \propto c^2; & \theta_{\max} &\propto M^{-8,5}. \\
 H_{\max}^* &\propto c^2; & H_{\max} &\text{независимо от молекулярной массы.}
 \end{aligned}$$

В соответствии с работами [25] для гибкоцепных полимеров типа ПБ влияние природы растворителя на вязкоупругие свойства концентрированных растворов несущественно.

Очень важно, что у концентрированных растворов, так же как и у полимеров в блоке, при повышении скорости деформации наблюдается переход в высокоэластическое состояние. Ему сопутствует эффект срыва и снижение диссипативных потерь у компонентов полимерной системы, перешедших в высокоэластическое состояние. Переход полимерной системы в высокоэластическое состояние и развитие в ней неньютоновского режима течения – релаксационные процессы. У концентрированных растворов полимеров с узким ММР они одинаковым образом определяются некоторым характерным, например максимальным временем релаксации (по А. Я. Малкину). Поэтому такое характерное время релаксации или набор времен можно использовать для модельного описания неньютоновского поведения полимерных систем. Однако по молекулярному механизму явления аномалии вязкости, обусловленные, с одной стороны, понижением пространственной сетки зацеплений макромолекул, с другой – снижением диссипативных потерь при переходе полимера в высокоэластическое состояние, существенно различны. Необходимо учитывать оба механизма. Сложность проблемы заключается в оценке их относительной роли, так как с понижением концентрации полимера даже тогда, когда, несомненно, совершается переход полимера в высокоэластическое состояние, этот переход у растворов не может быть таким резким, как у полимера в блоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, V. G. Kulichikhin, J. Polymer Sci., 8, A-2, 333, 1970.
2. W. W. Graessley, Advances Polymer Sci., v. 16, Springer, Berlin, 1974.

* H_{\max} – максимальное значение функции, описывающей релаксационный спектр полимерной системы в области перехода от конечной зоны к плато высокоэластичности.

3. H. Oser, R. S. Marvin, J. Res. Nat. Bur. Standards, B67, 87, 1963.
4. A. J. Chompff, J. A. Duijzer, J. Chem. Phys., 45, 1505, 1966.
5. W. W. Graessley, J. Chem. Phys., 54, 5143, 1971.
6. G. V. Vinogradov, V. N. Pokrovsky, Yu. G. Yanovsky, Rheol. Acta, 11, 258, 1972.
7. G. V. Vinogradov, Pure Appl. Chem., 26, 423, 1971.
8. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovsky, E. K. Borisenkova, G. V. Bezezhnaya, B. V. Yarlykov, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1061, 1972.
9. G. V. Vinogradov, Suppl. Pure Appl. Chem. Macromolec. Chem., 8, 413, 1973.
10. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров. Изд-во иностр. лит., 1963.
11. S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, 3, 3, 1970.
12. N. I. Mills, Europ. Polymer J., 5, 682, 1969.
13. Сб. Физическая химия полимеров за рубежом, под ред. З. А. Роговина, А. Я. Малкина, «Мир», 1970, стр. 282.
14. А. Я. Малкин, Е. А. Дзюра, Г. В. Виноградов, Докл. АН СССР, 188, 1328, 1969.
15. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Polymer Sci., A3, 105, 1965.
16. G. Akovali, J. Polymer Sci., 5, A-2, 875, 1967.
17. T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, S. Onogi, Macromolecules, 3, 116, 1970.
18. K. Murakami, K. Ono, K. Shina, T. Ueno, M. Matsuo, Polymer J., 2, 698, 1971.
19. W. M. Prest, R. S. Porter, Polymer J., 4, 154, 1973.
20. S. Onogi, T. Masuda, I. Notoda, K. Koga, Polymer J., 1, 542, 1970.
21. K. Ninomiya, J. Colloid. Sci., 17, 759, 1962.
22. D. C. Bogue, T. Masuda, Y. Einaga, S. Onogi, Polymer J., 1, 19, 563, 1970.
23. W. M. Prest, Polymer J., 4, 163, 1973.
24. A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, G. V. Vinogradov, M. P. Zabugina, O. Yu. Sabsai, V. G. Shalganova, I. Yu. Kirchevskaya, V. P. Shatalov, Europ. Polymer J., 10, 445, 1974.
25. V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, G. V. Vinogradov, A. A. Tager, Europ. Polymer J., 9, 85, 1973.
26. J. L. den Otter, Rheol. Acta, 8, 355, 1969.

VISCO-ELASTIC PROPERTIES OF LINEAR POLYMERS UNDER FLOW CONDITION AND THEIR TRANSITION INTO HIGH-ELASTIC STATE

*Vinogradov G. V., Yanovsky Yu. G., Malkin A. Ya., Titkova L. V.,
Barancheeva V. V., Sergeenkov S. I., Borisenkova E. K.,
Katsyutsevich E. V., Volosevich V. V.*

Summary

The results of experimental investigation of the visco-elastic properties of linear polymers of the narrow MMD type, as well as their mixtures and solutions are considered and generalized. A rational classification of high-molecular compositions is presented that defines the clear boundary between oligomers and polymers. In comparison between the polymers of different homological series, their molecular masses must be standardized according to a number of monomer units between meshing nodes, the reference temperature is thus selected as 100° higher than glass transition temperature. The transition of polymers from a flow into a high-elastic state as subjected to the increase in a rate of deformation (frequency) is systematically studied. The transition of high-polymers into the high-elastic state takes place in the narrow range of the critical stress values (of order of 0.1–1 dyne/cm²) without any dependence on their molecular masses, whereas the strain (frequency) rate critical values depend on the molecular masses, which, as well as also the viscosity, to a high degree decrease along with their increase. Polydispersity exerts great influence on the properties of polymer systems. While increasing strain rates, a sequential transition of more high-molecular components into the high-elastic state takes place. It stipulates the nonlinear, in particular, non-Newtonian, behavior of the systems consisting of components with linear characteristics. The durability of rubbers in the high-elastic state is described by the very relationships as also for the processed rubbers. It means that the three-dimensional network of macromolecules in uncrosslinked polymers behaves similar to those of transversal chemical bonds.