

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПРИ МАЛЫХ НАПРЯЖЕНИЯХ СДИГА

*Зотеев Н. П., Бартенев Г. М., Ермилова Н. В.,
Зотеева О. И.*

Изучены реологические свойства СКЭП в диапазоне напряжений сдвига $2 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$ Па и интервале температур 313–363 К при длительном деформировании (до $2 \cdot 10^5$ с) в зависимости от особенностей их физической структуры. Показано, что вязкое течение в исследованных СКЭП наблюдается с начала деформирования. Существенное различие в деформационном поведении изученных образцов СКЭП объясняется различной степенью развитости физической структуры.

Реологические свойства СКЭП изучали в ряде работ, в которых главное внимание обращали на выяснение условий наступления неустойчивого течения [1]. Но практически отсутствуют работы, в которых были бы рассмотрены процессы вязкого течения СКЭП во взаимосвязи с их физической структурой.

Цель данной работы — изучение вязкого течения СКЭП и влияние физической структуры на характер их вязкого поведения.

Ниже приведены результаты исследования реологических свойств СКЭП при малых напряжениях сдвига, при которых предоставляется возможным проследить влияние неразрушенной физической структуры на эти свойства. Изучали поведение серии образцов СКЭП; их характеристики приведены в таблице.

Характеристики исследованных образцов СКЭП

Наименование	ПП, %	$M \cdot 10^{-4}$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$	$\alpha \cdot 10^5, \text{ Па}^{-1}$
СКЭП-37	37	8,0	770	2,6
СКЭП-50	50	8,05	840	4,2
СКЭП-60	60	8,25	930	16,8

Примечание. ПП — мольная концентрация пропилена, M — мол. масса, ρ — плотность, α — коэффициент.

Исследование реологических свойств сополимеров этилена с пропиленом проводили на вискозиметре ротационного типа, работающем в режиме постоянных напряжений сдвига ($P=\text{const}$) и позволяющем осуществлять деформирование до $5 \cdot 10^4\%$. Деформацию измеряли в диапазоне напряжений сдвига $2 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$ Па и интервале температур 313–363 К. Сдвиг исследуемых полимеров осуществлялся между двумя коаксиальными цилиндрами. Для устранения проскальзывания материала по стенкам измерительных поверхностей на них нанесены рифы. Наличие несорванных рифов на полимерных образцах и их хорошая адгезия к измерительным поверхностям показывают, что вязкое течение исследуемых сополимеров проходило в условиях отсутствия скольжения. Контроль за температурой образца в процессе испытания осуществляли посредством термопары, вмонтированной в наружную измерительную поверхность. Точность поддержания температуры, при которой производили испытание, составляет ± 1 К. Регистрацию величины деформации осуществляли двумя способами: визуально и автоматически с записью на диаграммной ленте потенциометра ЭПП-09 МЗ. Ошибка в регистрации деформации сдвига не превышала $\pm 5\%$.

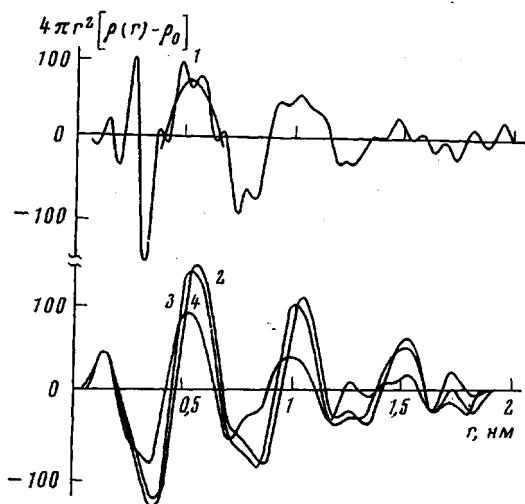


Рис. 1. Разностные кривые радиального распределения: 1 – ПЭ [3], 2 – СКЭП-37, 3 – СКЭП-50, 4 – СКЭП-60

Структуру СКЭП изучали рентгеновским методом с расчетом разностных кривых радиального распределения. Дифракционные исследования проводили на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-0,5 с использованием медного фильтрованного никелем излучения, регистрацию кривых интенсивности — в интервале углов $3-60^\circ$ в шкале 20. Согласно рентгенограммам, исследуемые сополимеры не содержат кристаллической фазы. Кривые радиального распределения рассчитывали из экспериментальных кривых интенсивности I_s по методике, описанной в работе [2]. Конечным результатом исследования явились разностные кривые радиального распреде-

ления $2r/\pi \int_0^{\infty} Si(S) \sin(S \cdot r) dS$, соответствующие флуктуации электронной плотности в сферических поясах, заключенных между расстояниями r и $(r+dr)$ при отсчете от любого выбранного атома, $S = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$, $i(S)$ — значения, полученные из нормированной кривой экспериментальной интенсивности $i(S) = \sum_m K_m^2 \left(\frac{I_{\text{норм}}}{\sum_m I_m^2} - 1 \right)$. Расчет кривых радиального распределения проводили при помощи ЭВМ ЕС-1022.

На рис. 1 приведены разностные кривые радиального распределения этилен-пропиленовых сополимеров, рассчитанные для радиусов сфер до 2 нм. Для сопоставления здесь же приведена соответствующая кривая аморфизованного ПЭ (кривая 1), полученная методом дифракции электронов [3].

Анализируя картину радиального изменения плотности, авторы работы [4] выделяют четыре характерных диапазона расстояний. О наличии упорядоченности в расположении молекул судят по количеству межмолекулярных максимумов в области III, охватывающей расстояние от 0,4 до 1,5 нм.

На разностных кривых радиального распределения ПЭ отчетливо выражены два внутримолекулярных максимума, отвечающих C – C и C – C – C расстояниям вдоль цепи. Далее выявляются два широких межмолекулярных максимума в областях 0,43–0,65 и 0,88–1,125 нм. Для всех сополимеров четко выражен один неразрешенный внутримолекулярный максимум при 0,144 нм (область II). На кривых СКЭП-37 и СКЭП-50 обнаруживается по три межмолекулярных максимума в областях 0,458–0,68, 0,944–1,144, 1,42–1,604 нм (кривая 2) и 0,446–0,672, 0,92–1,136, 1,392–1,604 нм (кривая 3) соответственно. В то же время на кривых СКЭП-60 выявляются два межмолекулярных максимума в областях 0,434–0,652, 0,894–1,108 нм

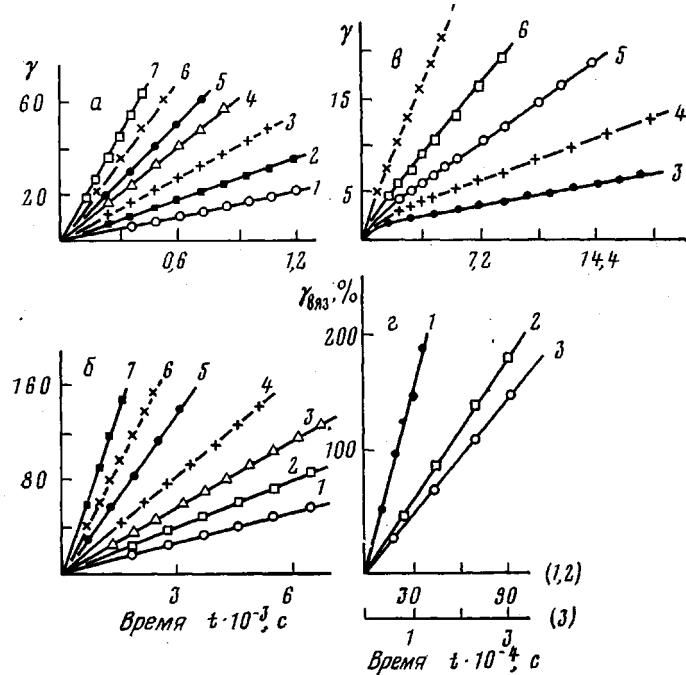


Рис. 2. Зависимость γ от времени деформирования t СКЭП-37 (а), СКЭП-50 (б) и СКЭП-60 (в) при 343 К и напряжениях $P \cdot 10^{-3} = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5), 10 (6) и 12 Па (7); г — накопление остаточной деформации $\gamma_{\text{рез}}$ при 343 К и $P = 4 \cdot 10^8$ Па для СКЭП-37 (1), СКЭП-50 (2) и СКЭП-60 (3). Цифры в скобках у временных шкал соответствуют номерам кривых

(кривая 4), а далее наблюдается значительная волна ошибок, обусловленная обрывом верхнего предела интегрирования. Из сопоставления интервалов межмолекулярных максимумов на разностных кривых радиального распределения следует неоднозначность их поведения с увеличением содержания ПП. Так, прививка к основной цепи ПЭ 37 мол. % ПП приводит к значительному смещению всех межмолекулярных максимумов (кривая 2) в сторону больших расстояний по сравнению с ПЭ, что обусловлено увеличением межмолекулярных промежутков и, вероятно, снижением степени молекулярного упорядочения. Дальнейшее увеличение содержания ПП в ПЭ до 50 мол. % приводит к тому, что межмолекулярные максимумы (кривая 3) смещаются в сторону меньших расстояний; на кривых СКЭП-60 и ПЭ они практически совпадают. Данный факт несомненно говорит о подобии физической структуры ПЭ и СКЭП-60 и об изменении ее при увеличении содержания ПП. Уменьшение межмолекулярного расстояния с увеличением содержания ПП может быть обусловлено как изменением геометрии упаковки, гибкости молекул, так и изменением регулярности расположения групп CH_3 вдоль основной цепи ПЭ. Однако, чтобы точно сказать, какой из факторов приводит к такой закономерности в изменении межмолекулярных расстояний, а следовательно, и изменению упорядочения в расположении молекул, необходима дополнительная информация, полученная как методом радиального распределения, так и другими методами.

Таким образом, анализ разностных кривых радиального распределения свидетельствует о том, что СКЭП обладают хорошо выраженным упорядочением в расположении молекул, распространяющимся по крайней мере на три координационных слоя. Однако степень этого порядка неоднозначно зависит от содержания ПП: она ниже при 37 мол. % и увеличивается при повышении доли ПП.

Сопоставление результатов метода разностных кривых радиального распределения со значениями плотности СКЭП, полученными дилатометрическим методом, свидетельствует о полной их корреляции. Из измерений

плотности сополимеров следует, что наиболее плотно упакованным полимером является СКЭП-60.

Поскольку вязкость является структурно-чувствительным параметром, было интересно сопоставить данные вискозиметрических измерений с результатами прямых структурных исследований.

На рис. 2 приведены зависимости деформации сдвига γ от времени деформирования этилен-пропиленовых сополимеров при различных напряжениях сдвига и 343 К¹. Из кривых $\gamma(t)$ по наклону линейного участка определяли графическим методом общую скорость деформации сдвига $\dot{\gamma}$. Затем по формуле $\eta = P/\dot{\gamma}$ определяли вязкость, где P – напряжение сдвига, заданное в процессе опыта. Общая скорость деформации сдвига представляется состоящей из суммы скоростей развития высокоэластической и необратимой деформаций, т. е. $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{в.в.} + \dot{\gamma}_{вяз}$. В уравнении для определения вязкости должно использоваться значение $\dot{\gamma}_{вяз}$. Однако при соответствующих условиях постановки эксперимента $\dot{\gamma}_{вяз}$ может быть принята равной $\dot{\gamma}$. Кроме того известно [5], что для некоторых полимеров при малых напряжениях сдвига и кратковременных деформациях вязкое течение не реализуется, так как вторичные узлы физической структуры не разрушены. Однако такое предположение является справедливым не для всех полимеров. Для выяснения этих вопросов нами был проведен независимый эксперимент на пластометре плоскокоралльного сдвига [6], работающем в режиме постоянных напряжений сдвига ($P = \text{const}$) и позволяющем произвести разделение общей деформации γ на ее составляющие. Необратимые деформации $\gamma_{вяз}$, возникающие в процессе деформирования полимеров, измерялись после снятия заданного напряжения сдвига и последующей релаксации высокоэластической деформации $\gamma_{в.в.}$. Для большей уверенности в окончании упругого восстановления образец дополнительно нагревали до более высоких температур, при этом убеждались, что величина остаточной деформации не изменялась. Необратимая деформация определялась из соотношения $\gamma_{вяз} = \gamma - \gamma_{в.в.}$. Указанным способом было проведено разделение общей деформации γ на ее составляющие при различных значениях γ . Экспериментальные зависимости необратимой деформации от времени деформирования этилен-пропиленовых сополимеров при постоянном напряжении сдвига приведены на рис. 2, г.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что вязкое течение исследуемых сополимеров наблюдается с начала деформирования. Необратимая деформация в исследуемом интервале деформаций (до 200%) линейно растет с увеличением времени деформирования полимеров. С ростом полной деформации соотношение между высокоэластической и вязкой составляющими меняется, причем доля необратимой становится больше доли высокоэластической. Следует отметить, что скорость развития остаточной деформации является наибольшей для СКЭП-37, наименьшей для СКЭП-60 и принимает промежуточное значение для СКЭП-50. Остаточная деформация и время ее достижения растут при уменьшении величины напряжения сдвига. Поэтому при больших временах деформирования, с небольшой ошибкой, макровязкость может быть определена через общую скорость деформации сдвига $\dot{\gamma}$ по вышеупомянутому уравнению.

Бросается в глаза разный характер деформационных зависимостей $\gamma(t)$ (рис. 2, а – в) для исследованных образцов. Развитие деформации сдвига в СКЭП происходит с резко различными скоростями при одних и тех же заданных внешних условиях. Скорости деформации сдвига во всем интервале температур и при всех напряжениях сдвига располагаются в следующей последовательности $\dot{\gamma}_{\text{скэп-37}} > \dot{\gamma}_{\text{скэп-50}} > \dot{\gamma}_{\text{скэп-60}}$, что согласуется с данными по плотности и рентгенографии. На начальных участках зависимостей $\gamma(t)$ СКЭП-60 ярко выражена переходная область. Она обусловлена тем, что одновременно с вязкой возрастает и высокоэластическая составляющая деформации, причем вторая растет до того момента, пока не достигнет своего равновесного значения (область установившейся стадии деформи-

¹ Аналогичные закономерности в развитии деформации сдвига наблюдаются и при других температурах.

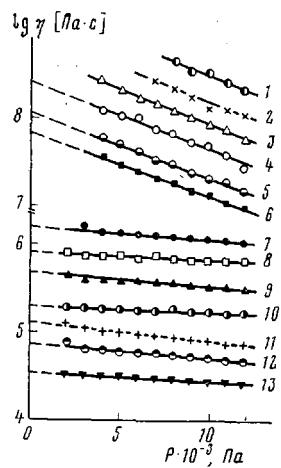


Рис. 3

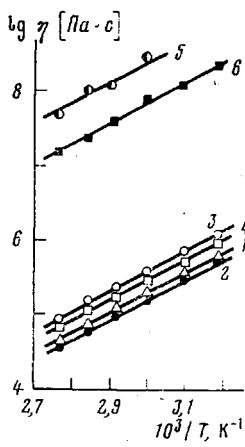


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости от напряжения сдвига при различных температурах: 1, 7, 8 – 313, 2, 3, 9, 10 – 333, 4 – 343, 5, 11 – 353, 6, 12, 13 – 363 К, для СКЭП-60 (1–6), СКЭП-50 (7, 9, 11, 12), СКЭП-37 (8, 10, 13)

Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры при $P \cdot 10^{-3} = 3$ (1, 3), 4 (5) и 10 Па (2, 4, 6) для СКЭП-37 (1, 2), СКЭП-50 (3, 4) и СКЭП-60 (5, 6)

рования). Для сополимеров СКЭП-37 и СКЭП-50 переходной области практически не наблюдается: сразу же с момента приложения нагрузки в этих сополимерах устанавливается вязкое течение.

Принимая во внимание различие в степени развитости надмолекулярной структуры, можно объяснить довольно существенное отличие в поведении СКЭП.

В первом приближении структура некристаллических полимеров состоит из упорядоченной и неупорядоченной частей, упорядоченная – из микроблоков флюктуационного происхождения с относительно большими, но конечными временами жизни. Микроблоки распределены по всему объему полимера и связаны между собой свободными цепями в единую пространственную структуру (молекулярную сетку). Упорядоченные микроблоки можно рассматривать как временные узлы молекулярной сетки, число и время жизни которых зависит от внешних факторов и времени их действия. Неупорядоченная часть состоит из свободных цепей и сегментов, не входящих в микроблоки. Обе структурные составляющие находятся в статистическом равновесии, зависящем от температуры, внешних сил и времени их действия [7].

В СКЭП-60 упорядоченные области – структурные микроблоки – кинетически стабильнее, т. е. время их жизни значительно больше, чем у тех же структурных элементов в СКЭП-37 и СКЭП-50. Именно различной скоростью перегруппировки упорядоченных областей (микроблоков) под действием приложенного напряжения и обусловлено существенное отличие в деформационном поведении сополимеров.

Во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига и при всех температурах (рис. 3) зависимость вязкости от напряжения подчиняется экспоненциальному уравнению, предложенному ранее в работах одного из авторов [8]: $\eta = \eta_0 \cdot \exp(-\alpha P)$, где η_0 – начальная вязкость при $P \rightarrow 0$, α – константа, не зависящая от температуры, значения которой были приведены выше. Поскольку коэффициент α чувствителен к особенностям структуры, по его значению можно судить о характере физической структуры. Из сопоставления значений α следует, что физическая структура более совершенна в СКЭП-60, чем в СКЭП-50 или СКЭП-37. Об этом же свидетельствуют данные рентгенографии и плотности.

Вместе с тем рис. 3 показывает, что структура СКЭП-60 глубже изменяется с ростом напряжения, чем структура СКЭП-37 и СКЭП-50.

Температурная зависимость вязкости (рис. 4) сополимеров подчиняется уравнению $\eta = A \cdot \exp(U/kT)$. Энергия активации вязкого течения U для СКЭП составляет 46,5 кДж/моль, что совпадает с лит. данными [1] и во всем исследованном диапазоне не зависит от напряжения сдвига. Одно и то же значение U свидетельствует об одинаковом размере кинетической единицы течения (сегменте) СКЭП. Однако вязкость сополимера СКЭП-60 существенно выше вязкости СКЭП-50 и СКЭП-37, что объясняется более высокой концентрацией микроблоков в единице объема полимера.

Другой причиной изменения вязкости сополимеров может быть повышение температуры стеклования с увеличением содержания ПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vinogradov G. V., Ivanova L. I. Rheol. Acta, 1967, v. 6, № 3, p. 209.
2. Боязян Э. Б., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1805.
3. Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 3, с. 329.
4. Махновский Ю. А., Овчинников Ю. К., Овчинников А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2553.
5. Бартенев Г. М., Глухаткина Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1333.
6. Толстой Д. М. Коллоидн. ж., 1948, т. 10, № 2, с. 133.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 48.
8. Бартенев Г. М. Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 1, с. 88.

Бирский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
21.V.1981

Институт физической
химии АН СССР

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS AT SMALL SHEAR STRESSES

Zoteev N. P., Bartenev G. M., Yermilova N. V., Zoteeva O. I.

Summary

The rheological properties of ethylene-propylene copolymers have been studied in the $2 \cdot 10^3$ - $1.2 \cdot 10^4$ Pa shear stresses range and 313-363 K temperature range at durable deformations (up to $2 \cdot 10^5$ s) depending on the features of their physical structure. The viscous flow of studied copolymers is observed from the beginning of the deformation. The essential difference in the strain behaviour of studied copolymer samples is explained by the different degree of development of physical structure.