

УДК 541.64:532.135

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НАЛИЧИИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Ольховик О. Е., Баранов В. Г.

Описаны конструктивные особенности капиллярного вискозиметра и дилатометра, предназначенных для измерения вязкости и удельного объема текучих полимерных систем при гидростатическом давлении до 500 МПа и температурах 280–380 К. Выполнены измерения вязкости и удельного объема полиорганосилоксановых каучуков различной ММ. Уменьшение объема при гидростатическом сжатии подчиняется уравнению Тейта. Вязкость при различных температурах и давлениях – экспоненциальная функция удельного объема.

Основное направление исследования реологических свойств текучих полимерных систем – получение кривых течения в широком температурно-частотном диапазоне [1]. Работ, посвященных изучению вязкостных свойств полимеров при изменении такого термодинамического параметра, как давление, мало, и достоверная информация о поведении расплавов полимеров в таких условиях практически отсутствует. Некоторые сведения по вопросу влияния давления на вязкость полимеров имеются в недавно опубликованной работе [2]. Между тем экспериментальные данные о влиянии гидростатического давления на реологические свойства полимеров представляют интерес как с научной, так и с практической точек зрения в связи с тенденцией увеличения давления при переработке полимерных материалов в изделия [3].

Цель настоящей работы – получение количественной информации о реологическом поведении полиорганосилоксановых каучуков [4] при различных температурах и давлениях.

Основным исследованием предшествовали методические разработки по созданию капиллярного вискозиметра и дилатометра, позволяющих выполнять соответствующие исследования при изменении температуры и гидростатического давления.

Принципиальная схема капиллярного вискозиметра показана на рис. 1. Его основу составляет стальной термообработанный цилиндр 1, внутри которого расположен вискозиметр, работающий в режиме постоянного расхода. Вискозиметрический резервуар 2 с помощью резьбового соединения крепится к обтюратору 3. Вытеснение исследуемого вещества 4 выполняется поршнем, состоящим из стального штока 5, резинового уплотнения 6, прижимных колец и пружины 7. Перемещение поршня производится гайкой 8, закрепленной в направляющие, вследствие вращения валика 9 с помощью червячно-винтового привода. При этом нагрузка на шток 5 передается через пружину и уплотнение, в результате чего давление в резиновом уплотнении всегда больше, чем в вискозиметрическом резервуаре, что обеспечивает герметизацию и отсутствие утечек исследуемого вещества со стороны поршня. Измерение избыточного (по отношению к давлению в камере) давления в режиме установившегося течения выполняется проволочными тензодатчиками 10, наклеенными на тонкостенную часть вискозиметрического сосуда. Чашка 11 заполняется перед началом опыта исследуемым полимером и служит для герметизации вискозиметра со стороны капилляра 12 с целью исключения попадания масла, передающего давление, в корпус вискозиметра в момент создания давления в камере. Сверху сосуд высокого давления запирается фланцем 13 с помощью шести шпилек. Электрический сигнал с тензодатчиков выводится из камеры посредством электроводов. Бал механизма осевого нагружения 9 удерживается в неподвижном положении с помощью упорных подшипников и накидной гайки. Все уплотнения 14 выполнены

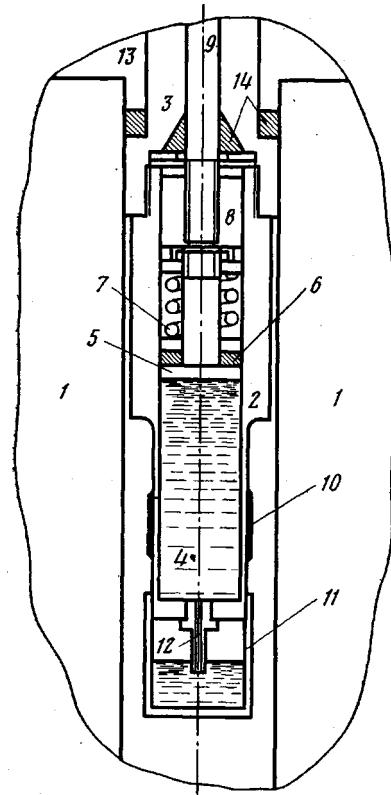


Рис. 1. Принципиальная схема капиллярного вискозиметра для измерения вязкости под гидростатическим давлением (объяснение позиций в тексте)

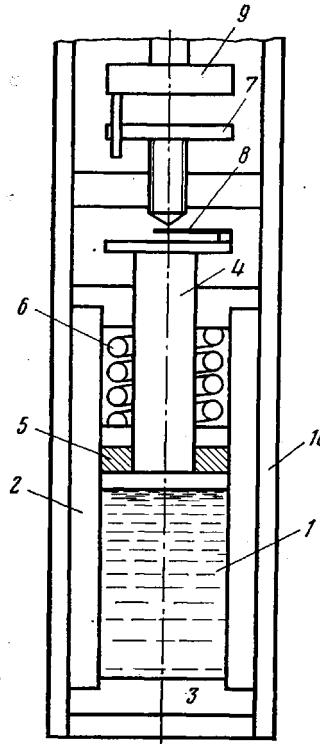


Рис. 2. Схема дилатометра для измерения сжимаемости и объемной деформации теплового расширения расплавов полимеров (объяснение позиций в тексте)

по типу некомпенсированной площади [5] из ПТФЭ. Конструктивно камера высокого давления находится внутри термостата, заполненного до уровня накидной гайки жидким теплоносителем [6] (веретенным маслом), чем достигается хорошее термостатирование всей установки. Высокое давление в камеру подается от мультиплексора через боковое отверстие в цилиндре 1. Установка позволяет проводить реологические испытания в диапазоне температур 280–380 К и гидростатическом давлении до 500 МПа.

Для анализа и установления механизма изменения вязкости необходимо кроме давления и температуры располагать данными по удельному объему в функции давления и температуры. Для получения информации о величинах удельного объема была разработана конструкция дилатометра, позволяющего выполнять измерение сжимаемости и деформации теплового расширения при изменении соответственно давления и температуры. Принципиальная схема этого дилатометра показана на рис. 2. Исследуемый полимер 1 помещается внутри цилиндра 2, который снизу защищается фланцем 3, а сверху поршнем, состоящим из стального штока 4, резинового кольца 5 и пружины 6. В заполненном дилатометре исследуемый расплав полимера находится под давлением ~0,2–0,3 МПа, которое создается пружиной. При этом давление в резиновом уплотнении в ~2 раза выше, чем в дилатометре, причем повышенное давление в уплотнении наблюдается и при любом гидростатическом давлении, благодаря чему обеспечивается герметизация дилатометра со стороны поршня. При наложении внешнего давления последнее передается на исследуемый полимер через поршень, который при этом перемещается вниз. Величина этого перемещения регистрируется с помощью электроконтактного микрометра, состоящего из прецизионного микрометрического винта 7 и пластинчатой пружины 8. Винт 7 вращается с помощью муфты 9, закрепленной на валу, отсчет перемещения выполняется, как и в работе [6], по лимбу, закрепленному на червячном колесе. Располагая удельным объемом полимера в дилатометре при атмосферном давлении и некоторой температуре T_0 , а также зная диаметр цилиндра и величину перемещения поршня вследствие изменения температуры или давления, можно определить удельный объем исследуемого расплава полимера в функции температуры и давления. Необходимо отметить, что разработанная дилатометрическая ячейка нормально функционирует только тогда, когда исследуемое вещество находится в жидком или вязкотекучем агрегатном состоянии. Конструктивно дилатометрическая ячейка крепится на место вискозиметра с помощью патрубка 10 к обтюратору 3 (рис. 1).

Вначале рассмотрим поведение полиорганосилоксанового каучука с $M=8 \cdot 10^5$ в условиях гидростатического сжатия. Семейство изотерм сжатия при пяти температурах с учетом объемной деформации теплового расширения показано на рис. 3, а. Объемный коэффициент теплового расширения при атмосферном давлении слабо увеличивался с повышением температуры и находился в пределах $(8,4-8,6) \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Нижнее значение относится к температуре 280 К, верхнее к 350 К. Для описания взаимосвязи между давлением, температурой и объемом использовали уравнение Тейта [7, 8]

$$V = V_0 \left[1 + C \ln \left(1 + \frac{P}{B} \right) \right]$$

Обработка экспериментальных изотерм сжатия показала, что коэффициент C не зависит от температуры и равен 0,093. Второй коэффи-

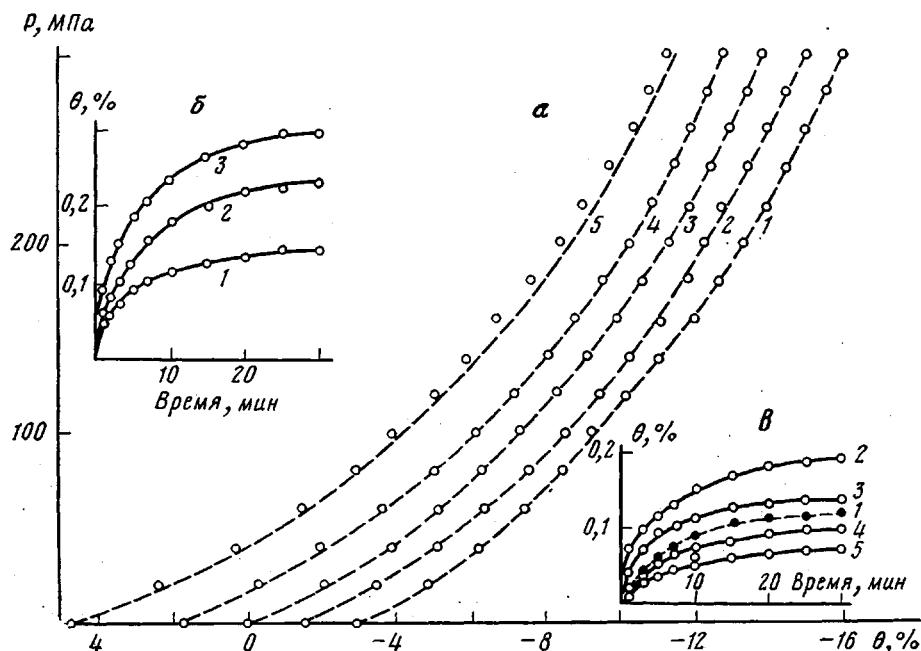


Рис. 3. Объемная податливость полиорганосилоксанового каучука: а: изотермы сжатия при 268 (1), 285 (2), 303 (3), 323 (4) и 358 К (5); штриховые линии – расчет по уравнению Тейта; б: объемная ползучесть при 280 К и давлениях 40 (1), 80 (2) и 120 МПа (3); в: объемная ползучесть при увеличении давления на 40 МПа ступенями через 30 мин до 40 (1), 80 (2), 120 (3), 160 (4) и 200 МПа (5)

циент B уравнения Тейта является функцией температуры и уменьшается по экспоненциальному закону $B=B_0 \exp(-AT)$ ($B_0=413 \text{ МПа}$, $A=-0,0052 \text{ К}^{-1}$). Следует отметить, что измеренные величины объемной деформации не являются равновесными. Это наглядно подтверждается экспериментальными результатами, приведенными на рис. 3, б, в, где показана кинетика уменьшения объема на временной базе в 30 мин при различных давлениях и температурах. На этих рисунках мгновенно-упругие объемные деформации исключены, хотя их доля значительно выше неподатливых деформаций развивающихся во времени. Так, при давлении в 120 МПа, достигаемом за 10 мин, упругая объемная деформация при 280 К составляет величину $\sim 10\%$, в то же время деформация объемной ползучести составляет несколько десятых долей процента (рис. 3, б). Данные рис. 3, в иллюстрируют влияние гидростатического давления на процесс объемной ползучести в режиме ступенчатого повышения давления с интервалом в 40 МПа. Здесь также упругие деформации из рассмотрения исключены. Выбранный ступенчатый режим нагружения обусловлен опасностью нагревания исследуемого вещества при наложении слишком

больших величин давления. Первоначально с увеличением давления величина неупругого уменьшения объема возрастает с ростом давления (рис. 3, в, кривые 1, 2) до ~ 80 МПа. Затем при одинаковых ступенях повышения давления величина объемной неупругой деформации убывает (кривые 3—5). По всей видимости, экстремальная зависимость неупругой объемной деформации обусловлена выбором свободного объема и исчерпанием возможности перемещения полимера внутрь дефектов при очень больших давлениях.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, а, иллюстрируют влияние гидростатического давления на вязкость полиоргансилок-

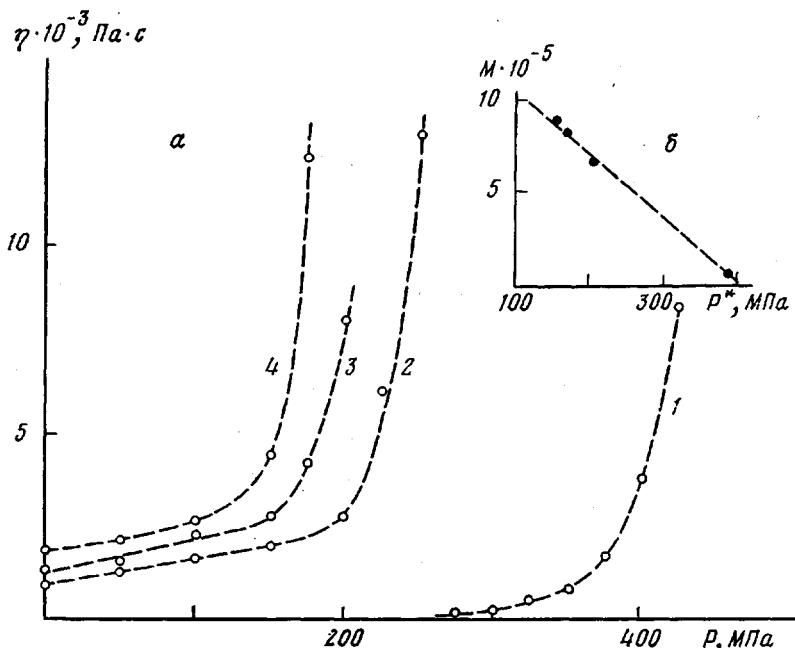


Рис. 4. Влияние гидростатического давления на вязкость (а) для каучуков с $M \cdot 10^{-5} = 0,4$ (1), 6 (2), 8 (3), 9 (4) и зависимость давления P^* , при котором начинается стеклование, от ММ (б)

санов с различной ММ при 280 К. Для каучука с $M=4 \cdot 10^4$ измерения удалось выполнить только при $P>275$ МПа. Для всех исследованных каучуков первоначально вязкость незначительно увеличивается с ростом давления. Затем начиная с некоторого давления, зависящего от ММ, вязкость начинает резко возрастать, т. е. происходит механическое стеклование. Зависимость гидростатического давления, при котором начинается механическое стеклование, в функции ММ показано на рис. 4, б.

Для каучука с $M=8 \cdot 10^5$ были выполнены измерения перепада давления ΔP при продавливании образца через капилляр при различных температурах и давлениях (рис. 5). Анализ этих данных показал, что вязкость в исследованном диапазоне температур и давлений в основном определяется величиной удельного объема. Об этом убедительно свидетельствуют данные, представленные на рис. 6. Из этого рисунка следует, что все экспериментальные точки, полученные при различных давлениях и температурах, группируются вокруг одной кривой в координатах вязкость — удельный объем. Аналитическая взаимосвязь между удельным объемом и вязкостью в первом приближении может быть передана следующей зависимостью:

$$\eta = \eta_0 \exp(-\beta V) \quad (1)$$

Численные значения постоянных коэффициентов η_0 и β были соответственно равны $9,1 \cdot 10^5$ Па·с и $6,4$ г/см³. С использованием уравнения Тейта

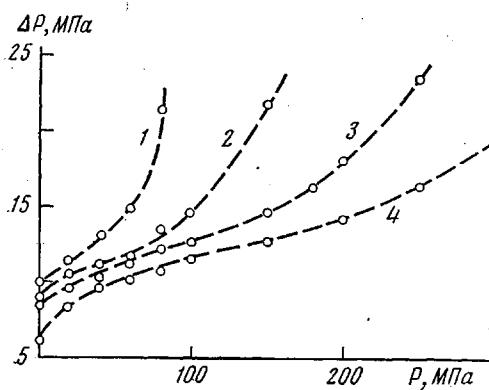


Рис. 5

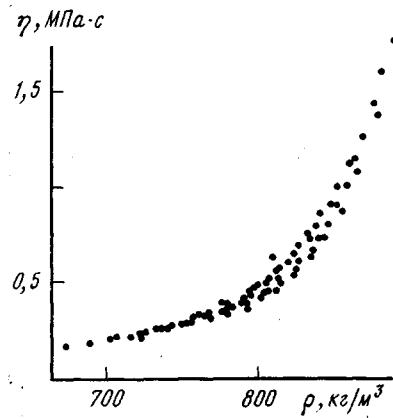


Рис. 7

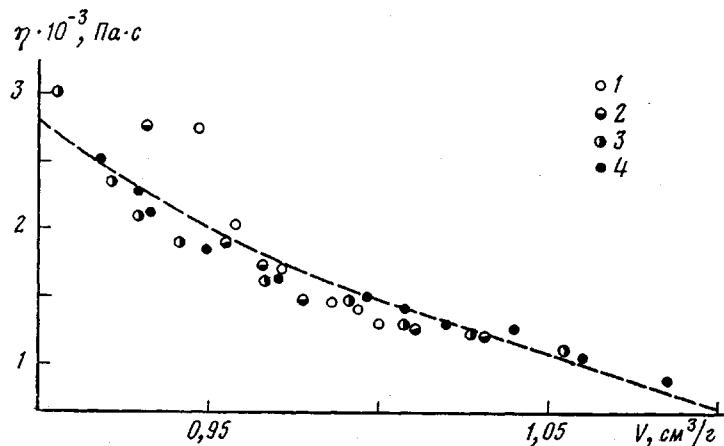


Рис. 6

Рис. 5. Влияние гидростатического давления на величину перепада давления в капилляре ΔP для каучука с $M=8 \cdot 10^5$ при 375 (1), 297 (2), 323 (3) и 358 К (4). Эффективная скорость сдвига 47 с^{-1}

Рис. 6. Влияние удельного объема на вязкость каучука с $M=8 \cdot 10^5$ при 275 (1), 297 (2), 323 (3) и 358 К (4). Штриховая кривая — расчет по формуле (1)

Рис. 7. Связь между плотностью ρ и вязкостью метилбутилкетона

выражение для вязкости в функции температуры и давления можно представить следующим образом:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(-\beta \left\{ V_0 \left[1 + C \ln \left(1 + \frac{P}{B} \right) \right] [1 + \alpha_v (T - T_0)] \right\} \right)$$

Полученное соотношение содержит постоянные коэффициенты, которые могут быть определены из более простых опытов в сравнении с труднодоступными измерениями вязкости при гидростатическом давлении.

Уравнение (1) как по форме, так и по содержанию весьма сходно с уравнением Дулиттла, где роль удельного объема выполняет свободный объем, который является его составной частью. Анализ вязкости в функции удельного объема проще, поскольку удельный объем — непосредственно измеряемая величина; свободный объем может быть определен только косвенно на основании довольно сложной системы опытов. Так, для оценки влияния давления на вязкость с использованием соотношения (1) достаточно провести измерение вязкости в функции удельного объема, регулируя последний с помощью температуры, а также выполнить измерение объема в условиях всестороннего сжатия.

Необходимо отметить, что лит. данные по вязкости жидкостей, измеренной при различных температурах и давлениях, находятся в согласии с уравнением (1) и данными, полученными в настоящей работе (рис. 6). Так, анализ экспериментальных результатов по вязкости метилбутилкетона [9] в интервале температур 293–473 К и давлений от атмосферного до 160 МПа показал, что вязкость — функция плотности (рис. 7).

Следует отметить, что измеренные величины вязкости каучуков при повышенных давлениях, как и величины удельного объема, не являются равновесными. Так, измерение вязкости при $P=100$ МПа во времени при 293 К показало, что ее величина несколько возрастает. Это увеличение наблюдается в течение 30–40 мин и достигает ~7%. Причина увеличения вязкости во времени, по-видимому, кроется в происходящем процессе кристаллизации при наложении гидростатического давления. При этом учет изменения вязкости во времени может быть выполнен с помощью уравнения (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
2. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. 232 с.
3. Ениколовов Н. С., Жорин В. А., Крючков А. Н., Никольский В. Г., Прут Э. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 6, с. 1392.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1150.
5. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. М.-Л.: ОНТИ, 1935. 120 с.
6. Ольховик О. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1012.
7. Голик А. З., Адаменко И. И., Сысоев В. М. В кн.: Теплофизические свойства жидкостей. М.: Наука, 1976, с. 5.
8. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Механика композитных материалов, 1981, № 3, с. 387.
9. Атоян В. А. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, вып. 11, с. 2784.

Ленинградское высшее военное
инженерное строительное училище
им. А. Н. Комаровского
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6.V.1982

STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER MELTS IN THE PRESENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE

Olkovich O. Ye., Baranov V. G.

Summary

The design and construction features of capillary viscosimeter and dilatometer for measuring of viscosity and specific volume of fluid polymer systems under hydrostatic pressure up to 500 MPa and temperatures 280–380 K are described. Viscosity and specific volume of polyorganosiloxane rubbers of various MM have been measured. The decrease of the volume during hydrostatic compressing obeys the Tate equation. Viscosity at various temperatures and pressures is an exponential function of specific volume.