

УДК 541.64:539.3

В. С. Волков

## НЕЛИНЕЙНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СДВИГЕ И ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Анализируется нелинейная релаксация напряжений в расплавах монодисперсных полимеров при сдвиге и одноосном растяжении на основе ранее полученного реологического уравнения состояния. Развиваемая теория описывает известные и предсказывает новые особенности длиновременной релаксации напряжений в линейных полимерах высокой ММ.

Реологическое поведение расплавов полимеров в общем случае является существенно нелинейным. В этом отношении уникальны расплавы монодисперсных полимеров, поскольку они обнаруживают поведение, не слишком отличающееся от линейного [1]. Простым методом определения характеристик нелинейного поведения полимеров являются опыты по релаксации напряжений в условиях сдвига или растяжения. При этом деформация задается ступенчато и наблюдается изменение со временем напряжения при различных величинах деформации. Реологические свойства расплавов полимеров, определяемые из опытов по релаксации напряжений, недостаточны для полного описания нелинейных механических свойств. В последнее время наблюдается повышенный интерес к изучению особенностей реологического поведения расплавов полимеров при более сложных ступенчатых воздействиях. Информация, получаемая в этих экспериментах, заметно расширяет представления о нелинейной реологии расплавов полимеров и позволяет подойти к проверке теорий нелинейной вязкоупругости с более строгих позиций.

В настоящей работе на основе релаксационной динамики макромолекул анализируются медленные нелинейные релаксационные процессы, ответственные за реологическое поведение расплавов монодисперсных полимеров при одноступенчатом деформировании. Исследован также характер проявления при этом виде деформирования супермедленных релаксационных процессов, впервые обнаруженных в работе [2] при рассмотрении особенностей реологического поведения монодисперсных полимеров с высокой ММ при гармонических воздействиях.

Реологическое уравнение состояния расплавов монодисперсных полимеров, полученное ранее [2–4] на основе уравнений движения макромолекул с релаксирующим трением, имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= nT \sum_{\alpha=1}^N (\sigma_{ik}^{1\alpha} + \sigma_{ik}^{2\alpha}) \\ D_1 \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{1\alpha} + \sigma_{ik}^{1\alpha} &= 2\tau_\alpha^B \gamma_{ik} \\ \tau_\alpha^B \frac{D_2}{Dt} \sigma_{ik}^{2\alpha} + \sigma_{ik}^{2\alpha} &= \tau_\alpha^B \frac{\tau_\alpha^B}{\tau} \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{1\alpha} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_{ik}$  — тензор напряжений,  $p\delta_{ik}$  — произвольное изотропное напряжение,  $n$  — количество макромолекул в единице объема,  $T$  — температура в энергетических единицах,  $\gamma_{ik} = (v_{ik} + v_{ki})/2$  — тензор скоростей деформации,

а  $v_{ik}$  — градиент скорости,  $\tau_\alpha^* = B\tau_\alpha^R$ ,  $\tau_\alpha^E = E\tau_\alpha^R$ , где  $\tau_\alpha^R$  — времена релаксации Рауза, а  $B$  и  $E$  — параметры, характеризующие взаимодействие макромолекул с их релаксирующим полимерным окружением.

Одной из наиболее важных особенностей реологического уравнения (1) является то, что парциальные тензоры напряжений  $\sigma_{ik}^{1\alpha}$  и  $\sigma_{ik}^{2\alpha}$  удовлетворяют двум нелинейно связанным релаксационным уравнениям с неаффинными конвективными производными

$$\frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{n\alpha} = \frac{D}{Dt} \sigma_{ik}^{n\alpha} - a_{n\alpha} (\gamma_{ie} \sigma_{ek}^{n\alpha} + \gamma_{ke} \sigma_{ei}^{n\alpha}),$$

где  $a_{n\alpha} = \tau_\alpha^*/n\tau_\alpha$ ,  $n=1, 2$  — мера неаффинности, а  $D/Dt$  — тензорная яуманновская производная. Кооперативность двух различных релаксационных механизмов сохраняется и в области линейной вязкоупругости.

Исходная молекулярная модель ограничивает применимость относительно простого реологического уравнения (1) областью медленных  $\tau_\alpha^R$  и супермедленных  $\tau_\alpha$  релаксационных процессов. Именно эти области релаксационного спектра расплавов монодисперсных полимеров наиболее сильно влияют на все проявления их вязкоупругих свойств. Поэтому попытку использования реологического уравнения (1) для описания нелинейной вязкоупругости концентрированных растворов полимеров, связанной с быстрыми релаксационными процессами, предпринятую в работе [5], следует признать ошибочной. В самосогласованном варианте теории времена релаксации  $\tau_\alpha^R$  сводятся к времени релаксации окружения макромолекулы

$$\tau = 2B\tau_1^R \chi \sim M^{3/4}$$

При этом второй набор времен релаксации  $\tau_\alpha$  имеет «раузоподобный» вид

$$\tau_\alpha = \tau_1/\alpha^2$$

с максимальным временем релаксации  $\tau_1 = \Psi B \tau_1^R \sim M^{4/4}$ . Параметры межмолекулярного взаимодействия  $B \sim M^{2/4}$ ,  $\chi \sim M^{-1}$  и  $\Psi = E/B \sim M^0$  зависят от ММ полимера и его химической структуры.

Нелинейное релаксационное реологическое уравнение (1) эквивалентно следующему интегральному уравнению состояния

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= nT \sum_{\alpha=1}^N (\sigma_{ik}^{1\alpha} + \sigma_{ik}^{2\alpha}) \\ \sigma_{ik}^{1\alpha} &= 2 \int_{-\infty}^t \frac{\tau_\alpha^*}{\tau_\alpha} e^{-\frac{t-s}{\tau_\alpha}} \Gamma_{ik}^{1\alpha}(t, s) ds \\ \sigma_{ik}^{2\alpha} &= 2 \int_{-\infty}^t \frac{\tau_\alpha^E}{\tau_\alpha} e^{-\frac{t-s}{\tau_\alpha^E}} \Gamma_{ik}^{2\alpha}(t, s) ds \end{aligned} \quad (2)$$

Тензор напряжений определяется историей двух кинематических тензоров  $\Gamma_{ik}^{1\alpha}$  и  $\Gamma_{ik}^{2\alpha}$ , имеющих вид

$$\begin{aligned} \Gamma_{ik}^{1\alpha}(t, s) &= E_{ie}^{1\alpha}(t, s) E_{kn}^{1\alpha}(t, s) \gamma_{en}(s) \\ \Gamma_{ik}^{2\alpha}(t, s) &= \frac{1}{2} E_{ie}^{2\alpha}(t, s) E_{kn}^{2\alpha}(t, s) \frac{D\sigma_{en}^{1\alpha}(s)}{Ds} \end{aligned}$$

Матрицы  $E_{ik}^{n\alpha}(t, s)$ ,  $n=1, 2$  удовлетворяют матричным дифференциальным уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} E_{ik}^{n\alpha}(t, s) &= (a_{n\alpha} \gamma_{ie}(t) + \omega_{ie}(t)) E_{ek}^{n\alpha}(t, s) \\ E_{ik}^{n\alpha}(t, t) &= \delta_{ik} \end{aligned}$$

В области, где доминируют медленные релаксационные процессы  $\tau$ , из.

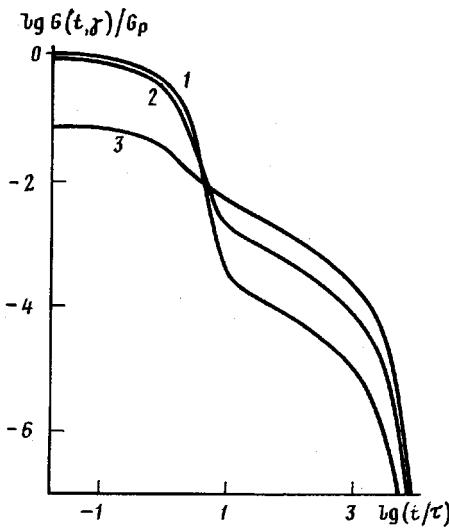


Рис. 1

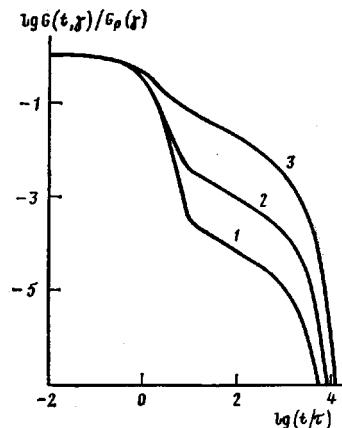


Рис. 2

Рис. 1. Нормированные модули сдвиговой релаксации при различных деформациях и характерных значениях параметров  $\Psi=20$ ,  $\chi=0,01$ . Здесь и на рис. 2 релаксационная кривая 1 соответствует области линейной вязкоупругости. Величина деформации составляет 1 (2) и 3 (3)

Рис. 2. Влияние деформации на форму релаксационной кривой

уравнения (2) получаем для монодисперсных полимеров простое интегральное реологическое уравнение

$$\sigma_{ik} + p\delta_{ik} = 2 \int_{-\infty}^t G(t-s) \Gamma_{ik}(t, s) ds \quad (3)$$

Релаксационный модуль  $G(t)$  монодисперсных полимеров в области медленной релаксации определяется всего двумя фундаментальными реологическими константами

$$G(t) = G_p e^{-\frac{G_p}{\eta_0} t}$$

Одна из них совпадает со значением модуля упругости на плато  $G_p$ , а вторая представляет собой начальную вязкость полимера  $\eta_0$ .

Коротационный тензор скоростей деформации  $\Gamma_{ik}(t, s)$  является частным случаем ( $a_{1\alpha}=0$ ) неафинного тензора скоростей деформации  $\Gamma_{ik}^{1\alpha}(t, s)$ . Весьма любопытным фактом является то, что мера деформации Доя — Эдвардса, полученная на основе модели рептаций, близка для некоторых видов деформирования к коротационной мере деформации [6].

Рассмотрим релаксацию напряжений расплавов монодисперсных полимеров после мгновенного приложения постоянной деформации сдвига  $\gamma$ . Возникающее при этом изменение напряжения сдвига характеризуется нелинейным релаксационным модулем

$$G(t, \gamma) = \frac{\sigma_{12}(t, \gamma)}{\gamma} \quad (4)$$

Реологическое уравнение состояния (1) при условии самосогласования по временам релаксации приводит к следующей зависимости релаксационного модуля от  $\gamma$ :

$$G(t, \gamma) = \frac{nT}{\Psi} \sum_{\alpha=1}^N \left[ \left( e^{-t/\tau_\alpha} + \frac{\Psi}{2\chi\alpha^2} e^{-t/\tau} \right) \cos \frac{\gamma}{2} + \frac{\Psi}{1+\Psi} (e^{-t/\tau} - e^{-t/\tau_\alpha}) \cos \gamma \right] \quad (4)$$

В пределе малых деформаций сдвига  $G(t, \gamma)$  сводится к релаксационному

модулю линейной вязкоупругости

$$G(t) = G_p e^{-t/\tau} + \frac{nT}{\Psi^2} \sum_{\alpha=1}^N e^{-t/\tau_\alpha}$$

На рис. 1 приведены релаксационные модули  $G(t, \gamma)$ , вычисленные по формуле (4) при различных  $\gamma$ . Теория предсказывает двухступенчатую релаксацию напряжения сдвига в расплавах монодисперсных полимеров в длинновременной области. Первая релаксационная область, обычно наблюдалась в эксперименте [7], связана с медленными релаксационными процессами, сводящимися для монодисперсных полимеров практически к одному с характерным временем релаксации  $\tau \sim M^{3/4}$ . Наглядно это проявляется в очень резком выходе на плато релаксационного модуля линейной вязкоупругости  $G(t)$ . Вторая релаксационная область имеет место при очень больших временах. Она связана с супермедленными релаксационными процессами с характерным временем релаксации  $\tau_1 \sim M^{4/4}$ . К сожалению, экспериментальные данные по релаксации напряжений, относящиеся к этой области, отсутствуют.

В соответствии с экспериментом [7] наблюдается сильная зависимость скорости релаксации от деформации. С ее увеличением меняется форма релаксационных кривых. Различие между кривыми релаксации не связано с изменением времен релаксации при увеличении деформации. Подобие релаксационных кривых наблюдается только при очень больших временах, связанных с проявлением супермедленных релаксационных процессов. В данной временной области форма релаксационных кривых не меняется с увеличением деформации, и они могут быть совмещены вертикальным сдвигом.

При детальном исследовании релаксации напряжения сдвига линейного полибутадиена с узким ММР [7] было обнаружено изменение формы релаксационной кривой с увеличением деформации в длинновременной области  $t \sim \tau$ . Этот результат указывает на отсутствие в этой длинновременной области факторизации напряжения сдвига относительно времени и деформации. Анализ теоретических кривых релаксации (рис. 2) показывает, что обнаруженное в эксперименте отклонение от квазилинейной суммы в длинновременной области  $t \sim \tau$ , по-видимому, связано с наличием в системе супермедленных релаксационных процессов. С увеличением деформации они начинают играть и в этой временной области заметную роль.

В общей программе исследований релаксационных процессов, протекающих в расплавах монодисперсных полимеров при различных механических воздействиях, чрезвычайно важное значение имеют эксперименты по релаксации напряжений при одноосном растяжении [8–10]. В данном случае удлинение образца изменяется со временем ступенчато

$$\lambda(t) = \lambda H(t),$$

где  $\lambda$  – степень удлинения, а  $H(t)$  – единичная ступенчатая функция. Рассматриваемая теория в условиях одноступенчатой деформации предсказывает нелинейную зависимость между напряжениями и деформацией как при сдвиге, так и при растяжении. Реологическое уравнение (1) приводит к зависимости растягивающего напряжения  $\sigma(t) = \sigma_{11}(t) - \sigma_{22}(t)$  от степени удлинения вида

$$\begin{aligned} \sigma(t) = & nT \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \left[ \left( 1 - \frac{\tau_\alpha^E}{\tau} \frac{\tau_\alpha^B}{\tau_\alpha - \tau_\alpha^B} \right) e^{-t/\tau_\alpha} + \right. \right. \\ & + \frac{\tau_\alpha^E}{\tau} \frac{\tau_\alpha^B}{\tau_\alpha - \tau_\alpha^B} e^{-t/\tau_\alpha^B} \left. \right] (\lambda^{2\alpha} - \lambda^{-\alpha}) + \\ & \left. \left. + \frac{\tau_\alpha^E}{\tau} e^{-t/\tau_\alpha^B} [\lambda^{2(\alpha+1)} - \lambda^{-(\alpha+1)} - (\lambda^{2\alpha} - \lambda^{-\alpha})] \right\} \right. \end{aligned} \quad (5)$$

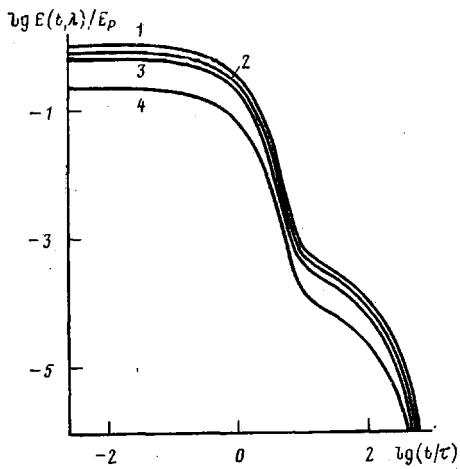


Рис. 3

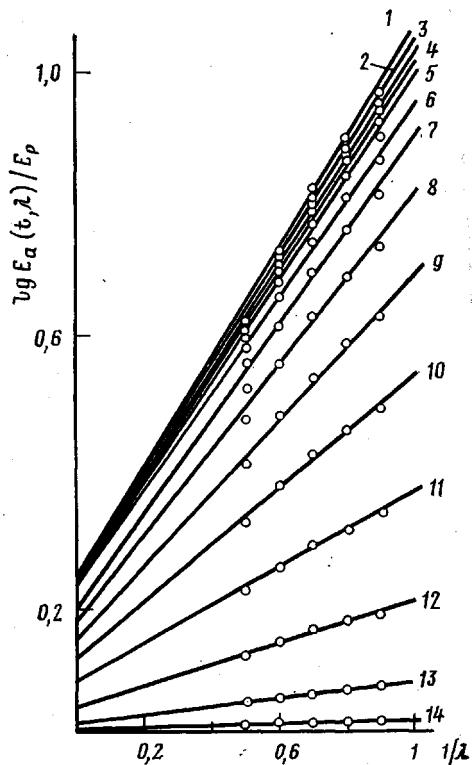


Рис. 4

Рис. 3. Нормированные модули релаксации растягивающих напряжений, вычисленные при степенях удлинения: 1,01 (1); 1,5 (2); 2 (3) и 5 (4). Здесь и на рис. 4  $\Psi = 20$ ,  $\chi = 0,1$

Рис. 4. Зависимость растягивающего напряжения от степени удлинения в координатах Муни – Ривлина для моментов времени:  $\lg t = -3$  (1),  $-1,8$  (2),  $-1,6$  (3),  $-1,4$  (4),  $-1,2$  (5),  $-1$  (6),  $-0,8$  (7),  $-0,6$  (8),  $-0,4$  (9),  $-0,2$  (10),  $0$  (11),  $0,2$  (12),  $0,4$  (13),  $0,6$  (14)

Рис. 5. Временные зависимости коэффициентов Муни – Ривлина  $C_1$  (1) и  $C_2$  (2)

В пределе очень малых деформаций  $\varepsilon = \lambda - 1$  из формулы (5) получаем результат, соответствующий области линейной вязкоупругости

$$\sigma(t) = E(t) \varepsilon$$

Релаксационный модуль линейной вязкоупругости  $E(t)$  имеет вид

$$\frac{E(t)}{3nT} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\tau_{\alpha}^*}{\tau_{\alpha}} \left[ \left( 1 - \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}^B}{\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B} \right) e^{-t/\tau_{\alpha}} + \frac{\tau_{\alpha}^E}{\tau} \frac{\tau_{\alpha}}{\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B} e^{-t/\tau_{\alpha}^B} \right]$$

Он связан с модулем сдвиговой релаксации  $G(t)$  общим соотношением линейной вязкоупругости  $E(t) = 3G(t)$ . В самосогласованном варианте теории, т. е. при  $\Psi \geq 20$  и  $\chi \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ , характерных для полимеров большой ММ, из формулы (5) имеем выражение для релаксационного модуля нелинейной вязкоупругости  $E_a(t, \lambda) = 3\sigma(t)/(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ .

$$E_a(t, \lambda) = \frac{3nT}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} \sum_{\alpha=1}^N \left[ \frac{1}{1 + \Psi} (e^{-t/\tau_{\alpha}} + \Psi e^{-t/\tau_{\alpha}^B}) (\lambda^{2a_1} - \lambda^{-a_1}) + \frac{\Psi}{2\chi\alpha^2} e^{-t/\tau_{\alpha}^B} (\lambda^{2(a_1+a_2)} - \lambda^{-(a_1+a_2)} - (\lambda^{2a_2} - \lambda^{-a_2})) \right],$$

где  $a_1 = 1/\Psi$ ,  $a_2 = 2a_1$ .

На рис. 3 представлен релаксационный модуль  $E_a(t, \lambda)$ , вычисленный при различных значениях  $\lambda$ . Теория предсказывает двухступенчатую релаксацию напряжений в расплавах монодисперсных полимеров при одновременном растяжении в длинновременной области. При этом наблюдается сильная зависимость кривых релаксации от деформации, а характер их изменения в части длинновременной области, связанной с супермедленными релаксационными процессами, существенно отличен от обнаруженного ранее изменения в указанной области кривых сдвиговой релаксации (рис. 1).

На рис. 4 приведены зависимости растягивающего напряжения от степени удлинения в координатах Муни — Ривлина для различных моментов времени. Видно, что эти зависимости имеют достаточно четко выраженный линейный участок в пределах  $0,5 \leq 1/\lambda \leq 0,85$ . Имеющиеся в литературе экспериментальные данные [8—10] показывают, что действительно в этом интервале значений  $\lambda$  напряженное состояние расплавов полимеров при одновременном растяжении описывается уравнением Муни — Ривлина с коэффициентами  $C_1$  и  $C_2$ , зависящими от времени. Вид этой зависимости, установленный исходя из уравнения (6) с помощью линейной экстраполяции, показан на рис. 5. В соответствии с экспериментальными наблюдениями  $C_1(t)$  релаксирует быстрой  $C_2(t)$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. С. 438.
2. Волков В. С. // Междунар. конф. по каучуку и резине. Препринт А67. М., 1984.
3. Volkov V. S., Vinogradov G. V. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1985. V. 18. № 2. P. 163.
4. Volkov V. S., Vinogradov G. V. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1987. V. 25. № 3. P. 261.
5. Гребнев В. Л., Покровский В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 704.
6. Larson R. G. // J. Rheol. 1983. V. 27. № 5. P. 475.
7. Vrentas C. M., Graessley W. W. // J. Rheol. 1982. V. 26. № 4. P. 359.
8. Taylor C. R., Greco R., Kramer O., Ferry J. D. // Trans. Soc. Rheol. 1976. V. 20. № 1. P. 141.
9. Noordermeer J. W. M., Ferry J. D. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 3. P. 509.
10. Zang Y. H., Muller R., Froelich D. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 61.

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

Поступила в редакцию  
27.04.88

V. S. Volkov

#### NONLINEAR STRESS RELAXATION IN POLYMER MELTS UNDER SHEAR AND UNIAXIAL STRETCHING

#### Summary

Nonlinear stress relaxation in melts of monodispersed polymers under shear and uniaxial stretching has been analysed on the basis of rheological equation of the state obtained earlier. The proposed theory describes the known features of the long-time stress relaxation in linear polymers of high MM and predicts the new ones.