

УДК 541.64:532.135

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОГО СЖАТИЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 1996 г. С. В. Котомин, В. Г. Куличихин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.02.96 г.

Показана возможность использования высокоточного линейного дилатометра на базе термомеханического анализатора для исследования методом плоскопараллельного сжатия (squeezing flow technique) реологических свойств различных жидкостей и расплавов термопластов с вязкостью $10\text{--}10^5$ Па с в области скоростей сдвига $1\text{--}10^3$ с $^{-1}$ и напряжения сдвига $10^2\text{--}10^4$ Па. Критерий Лауна позволяет исключить из рассмотрения экспериментальные данные, полученные в условиях влияния эластических и инерционных эффектов. В этом случае значимые результаты получаются в узком диапазоне значений напряжения сдвига, и для расчета вязкости расплавов термопластов можно использовать уравнения, относящиеся к ньютоновской жидкости. Полученные результаты удовлетворительно совпали с данными ротационной вискозиметрии. Преимуществом данного метода является малое количество образца, необходимое для испытаний, и простота операций загрузки–разгрузки рабочего узла. Особый интерес представляет возможность использования метода плоскопараллельного сжатия для определения предела текучести расплавов ЖК-термопластов и его зависимости от температуры.

Течение жидкости между движущимися навстречу друг другу плоскими поверхностями под действием постоянной нагрузки ("squeezing flow"), представляет интерес для реологических исследований в связи с простотой эксперимента, проводимого по данной схеме, и возможностью изучения высоковязких наполненных систем, для которых применение традиционных методов ротационной и капиллярной вискозиметрии затруднительно. Практический интерес к течению такого типа объясняется также широким распространением рассматриваемой схемы нагружения плоскость–жидкость–плоскость в различных узлах трения, в том числе поверхностей с полимерными покрытиями. Такие течения возникают и при переработке пластмасс прессованием, компрессионной пропитке волокнистых наполнителей жидкими полимерными связующими и т.д. Характер течения полимерной жидкости при рассматриваемом виде нагружения, строго говоря, не является чисто сдвиговым и установившимся во времени, но многочисленные теоретические и экспериментальные исследования показали возможность успешного использования данного метода для определения вязкости различного типа жидкостей [1].

Плоскопараллельные пластометры, в которых реализуется обсуждаемый метод, в настоящее время используются в основном для исследования реологических свойств резин и других высоковязких систем в условиях низких скоростей сдвига и высоких сдвиговых напряжений [1]. Однако с помощью высокоточных линейных дila-

тометров, например на базе термоанализатора производства фирмы "DuPont" [2], проводится исследование реологических свойств полимеров в режиме "squeeze flow". Цель настоящей работы – оценить возможность использования разработанной в Центральном конструкторском бюро РАН установки ДТМД, предназначеннной для термомеханических исследований в качестве вискозиметра в режиме плоскопараллельного сжатия для низковязких полимеров.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили следующие жидкости: минеральное масло с вязкостью 178 Па с, жидкий низкомолекулярный бутадиеновый каучук с вязкостью 52 Па с, два типа ПЭНП производства фирмы "Oxydental Chemical" (США), с показателями текучести расплава 2.0 (тип А) и 0.58 г/10 мин (тип В), монодисперсный ПБ с $M_w = 2.4 \times 10^5$, а также ЖК-полиэфир на основе сополимера *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ в соотношении 60 : 40 с показателем текучести расплава 60 г/10 мин при 220°C. Исследование жидкостей и ПБ проводили при комнатной температуре (20°C), расплава ПЭ – при 190°C, ЖК-полиэфира при 200–230°C.

Прибор ДТМД использовали в режиме дилатометрических испытаний с точностью измерения линейных перемещений 1 мкм. Диаметр цилиндрического кварцевого штока с плоской поверхностью составлял 6 мм. Шток нагружали

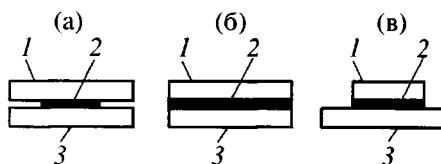


Рис. 1. Схема испытания при плоскопараллельном сжатии: 1 – подвижная площадка, 2 – образец материала, 3 – неподвижная площадка. Пояснения в тексте.

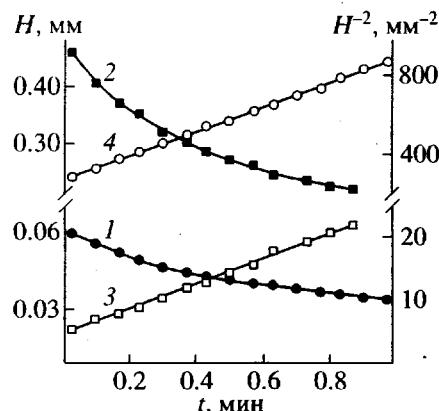


Рис. 2. Изменение зазора между поверхностями H (1, 2) и значения H^{-2} (3, 4) во времени для каучука при нагрузке 9.8 сН (1, 3) и минерального масла при нагрузке 0.98 сН (2, 4).

грузами массой от 1 до 500 г. Для сравнения полученных результатов кривые течения расплава ПЭ параллельно снимали на ротационном вискозиметре ПИРСП [1], а ПБ – на капиллярном вискозиметре МВ-3 [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретическому анализу течения при плоскопараллельном сжатии в случае ньютоновских, степенных и высокоеэластических жидкостей и оценке результатов экспериментов посвящено большое количество работ [2]. Используют два основных вида испытания – при постоянном объеме жидкости (рис. 1а) и при постоянной площади нагружения (рис. 1б, 1в).

В случае второй схемы испытания (более распространенной) для ньютоновской жидкости и жидкости, поведение которой подчиняется степенному закону в виде

$$\eta_c = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

кинетика изменения зазора между поверхностями под действием постоянной силы F описывается уравнением Скотта [4]

$$F = \left(\frac{\pi k R^{n+1}}{n+3} \right) \left(\frac{2n+1}{2n} \right)^n \frac{(-dH/dt)^n}{H^{2n+1}}, \quad (2)$$

где η_c – сдвиговая вязкость, k – коэффициент пропорциональности, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, n – показатель степени, R – радиус диска, H – величина зазора между поверхностями, t – время.

При $n = 1$ (ニュтоновская жидкость) выражение приобретает вид уравнения Стефана

$$F = \frac{3\pi R^4 \eta (-dH/dt)}{8H^3} \quad (3)$$

Основными допущениями при выводе уравнения Скотта являются пренебрежение инерционным фактором и эластичностью жидкости. Сравнивая экспериментальные данные, полученные методом плоскопараллельного сжатия и традиционными методами вискозиметрии, Лаун [3] предложил использовать эмпирический критерий для исключения из экспериментальных данных временного интервала, для которого существенное значение имеет эластичность жидкости

$$t\dot{\gamma} \geq 40 \quad (4)$$

(t – время эксперимента).

В наших экспериментах использовали схему испытаний, приведенную на рис. 1в. При этом верхним (подвижным) диском, к которому прикладывается нормальная нагрузка, является плоский торец кварцевого штока дилатометра, а нижним (неподвижным) диском – площадка кварцевого компенсатора. Считали, что площадь нагружения соответствует площади меньшей поверхности (плоского торца штока).

Для ньютоновской жидкости уравнения Стефана при $F = \text{const}$ удобно представить в интегральном виде [2]

$$1/H^2 = 1/H_0^2 + 16Ft/3\pi R^4 \eta, \quad (5)$$

где H_0 – начальный зазор при $t = 0$.

Зависимость $H^{-2} = f(t)$ линейна, и по наклону прямой можно рассчитать вязкость η .

Для определения вязкости каплю исследуемой жидкости помещали на площадку компенсатора и затем при заданной нагрузке опускали шток дилатометра. На рис. 2 приведены экспериментальные данные для низкомолекулярных жидкостей при постоянной нормальной нагрузке.

Рассчитанные по наклону прямой $H^{-2} = f(t)$ значения вязкости составляют соответственно 175 и 50 Па с, что практически совпадает с данными, полученными ротационной вискозиметрией.

Таким образом, предложенная схема испытаний оказалась пригодной для определения с достаточно высокой точностью вязкости ньютоновских жидкостей.

Для снятия кривых течения расплава ПЭ гранулу исследуемого полимера помещали между параллельными поверхностями торца вертикального

кварцевого штока и площадки кварцевого компенсатора (рис. 1) и после плавления полимера определяли кинетику перемещения штока при заданной температуре и постоянной нагрузке на шток.

На рис. 3 приведены кинетические кривые перемещения штока для ПЭ типов А и В вместе со значением параметра Лауна ($\dot{\gamma}$). Как видно, условие (4) для ПЭ типа В при сжимающей нагрузке 1.8 Н достигается через 6 мин (кривая 1') после начала опыта, при нагрузке 18 сН – только через 45 мин (кривая 3'), а для менее вязкого ПЭ типа А при нагрузке 9.8 сН – через 14 мин (кривая 2').

Непосредственное использование для расчета реологических параметров экспериментальных данных представляет некоторые сложности, поскольку аналитическая форма зависимости $H = f(t)$ заранее не известна, а получаемые экспериментальные точки ложатся с разбросом. Попытки использовать регрессионный анализ для всей кривой с помощью полинома приводят к большим искажениям в процессе дифференцирования при расчете скорости деформации. Предложили описывать зависимость $H^2 = f(t)$ полиномом $H^2 = at^{-1} + bt + c$, отклонение функции $H^2 = f(t)$ на начальном участке (где в наибольшей степени проявляются эластический и инерционный (факторы) от линейной учитывается членом at^{-1}). Использование этого уравнения позволило с высокой точностью аналитически описать экспериментальную кривую с последующим расчетом реологических параметров. Аналогичный подход был использован Лауном на основе регрессионного уравнения второго порядка для различных участков экспериментальной кривой [5]. Однако, на наш взгляд, его метод более длительный и трудоемкий.

В таблице приведены значения коэффициентов a , b , c в аналитических уравнениях, описывающих экспериментальные кривые 1–3 на рис. 3. Здесь же даны значения времени t и соответствующего ему напряжения сдвига, отвечающего достижению условия (4).

Для построения кривых течения принимали, что поведение расплавов ПЭ подчиняется степенному закону (1). На основе этого допущения, используя уравнение (2), по зависимости $\lg(-dH/dt) = f(\lg H)$ определяли показатель n . Следует отметить, что реально достижимые скорости сдвига на приборе лежат ниже 1 с^{-1} , при которых для многих расплавов термопластов показатель n близок к единице. Значения скорости и напряжения сдвига (по окружности торца штока), рассчитывали по следующим уравнениям [5]:

$$\tau_R = \frac{n+3}{2} \frac{HF}{\pi R^3} \quad (6)$$

$$\dot{\gamma}_R = \frac{2n+1}{n} \frac{(-dH/dt)R}{H^2} \quad (7)$$

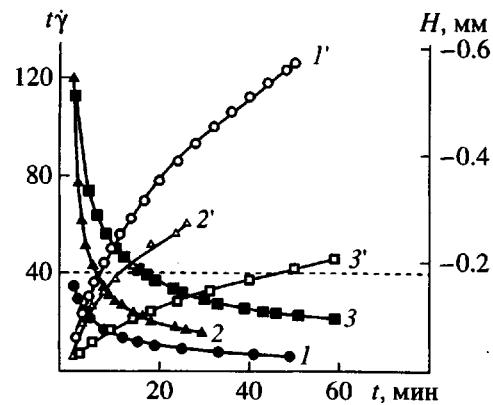


Рис. 3. Изменение зазора между поверхностями H (1–3), и параметра t^* (1'–3') от времени для расплава ПЭ типа В при нагрузке 1.8 (1, 1') и 0.18 Н (3, 3'), а также расплава ПЭ типа А при нагрузке 9.8 сН (2, 2').

Построенные по значениям $\dot{\gamma}$ и τ участки кривых течения расплавов ПЭ приведены на рис. 4 вместе с соответствующими данными ротационного вискозиметра. Как видно, в области в которой выполняется условие (4), кривые течения, полученные по методике плоскопараллельного сжатия, совпадают с результатами ротационной вискозиметрии, причем имеет место ньютоновское течение. В области более высоких значений напряжений сдвига появляется расхождение между кривыми течения, что объясняется как эластичностью расплава, так и инерционным фактором. При этом для расплава низковязкого ПЭ типа А, по-видимому, превалирует проявление эластических эффектов, и вязкость, рассчитанная по данным метода плоскопараллельного сжатия, оказывается ниже реальной. В случае более вязкого ПЭ типа В при повышении напряжения сдвига вследствие увеличения сжимающей нагрузки от 0.18 до 1.8 Н начинает сказываться инерционный фактор (ввиду высокой начальной скорости сдвига и значительной массы груза) и рассчитанная вязкость оказывается выше действительной. Это справедливо, если принять, что ротационная вискозиметрия является абсолютным методом измерения вязкости.

Таким образом, реальный диапазон измеряемых напряжений и скоростей существенно ограничен и находится в области, близкой к ньютоновскому

Параметры $H^2 = at^{-1} + bt + c$ для кривых, представленных на рис. 3

Кривая	a	b	c	$t, \text{ мин}$	$\lg \tau, \text{ Па}$
1	-0.41	16.28	25.88	6	3.5
2	-0.1	1.79	2.56	45	2.7
3	-0.16	5.18	0.71	14	2.4

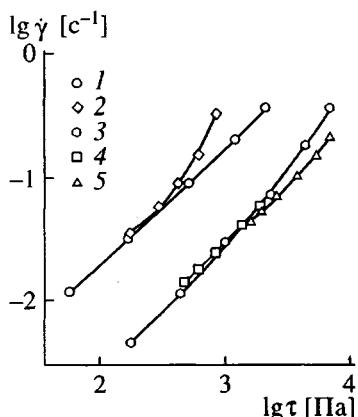


Рис. 4. Кривые течения для ПЭ типа А (1, 2) и В (3–5), полученные на ротационном вискозиметре (1, 3) и методом плоскопараллельного сжатия при нагрузке 0.098 (2), 0.18 (4) и 1.8 Н (5).

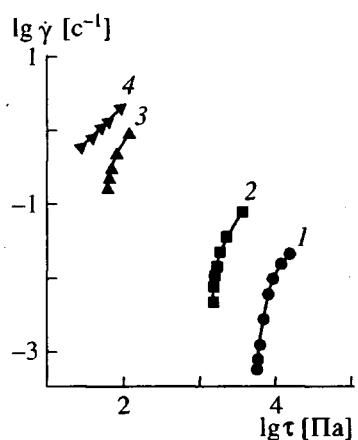


Рис. 5. Кривые течения расплавов ЖК-полиэфира при 200 (1), 210 (2), 220 (3) и 230°C (4).

течению. Попытки увеличить сдвиговое напряжение путем увеличения сжимающей нагрузки оказываются неэффективными, так как начальный участок на кривой течения все равно необходимо исключить из рассмотрения в соответствии с критерием Лауна при одновременном возрастании роли инерционного фактора.

В случае высоковязкого ПБ параметр $\tau/\dot{\gamma}$ даже при максимально использованном грузе 500 г за 180 мин достигает только значения 26, т.е. ни одна экспериментальная точка не является значимой (по критерию Лауна). Попытки рассчитать в этом случае вязкость приводят как к большому разбросу получаемых значений в зависимости от нагрузки ($\lg \eta = 6.8-7.0$), так и к ее существенно отличию от величины, определенной на капиллярном вискозиметре ($\lg \eta = 6.0$). Очевидно, что увеличивать время эксперимента свыше 180 мин нецелесообразно, а использование больших гру-

зов приведет к грубым ошибкам вследствие инерционного эффекта. Это позволяет сделать вывод о том, что значения вязкости, которые могут быть надежно определены методом плоскопараллельного сжатия на данном приборе, ограничены величиной 10^5 Па с.

Плавное уменьшение напряжения сдвига при сближении поверхностей позволяет определить ряд интересных особенностей поведения ЖК-термопластов. Для исследования систем с пределом текучести метод плоскопараллельного сжатия ранее не применялся за исключением наблюдения релаксации напряжения при сближении дисков ротационного вискозиметра в процессе достижения рабочего зазора [6]. При этом полной релаксации напряжения не происходило вследствие существования у расплава ЖК-полиэфира предела текучести.

На рис. 5 приведены участки кривых течения ЖК-полиэфира при различных температурах, где видно наличие предела текучести. Перемещение штока замедляется вплоть до его фактически полной остановки, и предел текучести может быть рассчитан исходя из толщины слоя полимера после прекращения течения. С увеличением температуры предел текучести заметно снижается и выше 230°C практически отсутствует. Значения предела текучести для данного типа ЖК-полиэфира, имеющиеся в литературе, ранее были рассчитаны путем экстраполяции по кривым течения к $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ с помощью уравнения Кессона [3]. Они оказались и достаточно близкими к получаемым из рис. 5 (100–1500 Па). Предел текучести, соответствующий прекращению течения полимера, определяет, в частности, значение минимального давления, при котором прекращается пропитка волокнистого наполнителя расплавом полимера.

При линейном повышении температуры после остановки штока течение полимера через некоторое время вновь возобновляется и после прохождения области 220°C значительно ускоряется (рис. 6). Наличие температурной области, в которой практически не происходит течения, обусловлено прочностью структурного каркаса в расплаве полимера в определенном диапазоне температур и напряжений. Можно полагать, что значение предела текучести, определяемое методом плоскопараллельного сжатия по моменту прекращения течения, должно быть ниже, чем аналогичная величина напряжения сдвига, при котором течение возобновляется. Однако если эксперимент проводить в кинетически равновесных условиях, т.е. если толщина слоя полимера в данный момент времени (или температуры) соответствует равновесному значению предела текучести расплава при постоянном росте температуры и непрерывном течении материала, то соответствующее

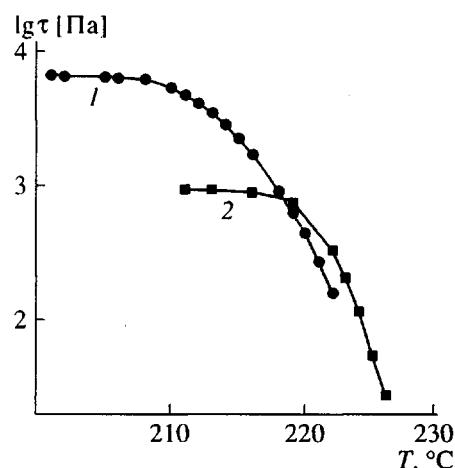


Рис. 6. Зависимость предела текучести от температуры для ЖК-полиэфира с начальной температурой 200 (1) и 210°C (2). Скорость нагревания 1 град/мин.

значение предела текучести материала является его инвариантной характеристикой. Достижение этих равновесных условий требует проведения дополнительных экспериментов, в первую очередь по изучению влияния скорости нагревания.

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности использования установки ДТМД в режиме плоскопараллельного сжатия для определения вязкости ньютоновских жидкостей и полимеров при низких скоростях сдвига в области нью-

тоновского течения. Особый интерес представляет возможность исследования особенностей реологического поведения расплавов ЖК-термопластов, в частности значения предела текучести и его зависимости от температуры. Очевидным преимуществом проведения исследований обсуждаемым методом является возможность компьютерной обработки данных, малое количество образца, необходимое для проведения эксперимента (доли грамма) и легкость очистки рабочего узла прибора после проведения испытаний.

Выражаем признательность Е.П. Плотниковой и Е.К. Борисенковой за сравнительное испытание полимеров на ротационном и капиллярном вискозиметрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. С. 120, 147.
2. Dealy J.M. Rheometers for Molten Plastics. New York: VNR Co, 1982.
3. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.
4. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamics of Polymeric Liquids. New York: Wiley, 1987. V. 1. P. 21, 224.
5. Laun H.M. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 56. P. 55.
6. Langelaan H.C., Gotsis A.D. // J. Rheology. 1996. V. 40. № 1. P. 107.

Application of Squeezing Flow Technique for Viscosity Measurements of Polymer Liquids

S. V. Kotomin and V. G. Kulichikhin

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Applications of high-precision linear dilatometer based on thermomechanical analyzer were demonstrated in rheological studies by squeezing flow technique. Various liquids and melts of thermoplastics with viscosity of $10\text{--}10^5$ Pa s were studied in the range of shear rates from 1 to 10^{-3} s $^{-1}$ and shear stresses from 10^2 to 10^4 Pa. Laun's criterion makes it possible to eliminate from consideration those experimental data that were obtained under the conditions when elastic and inertia effects were important. Meaningful results in this case are obtained in a narrow range of shear stresses, and the viscosity of thermoplastic melts can be estimated using the equations valid for Newtonian liquids. The data obtained match fairly well those of rotational viscosimetry. The advantages of the squeezing flow technique involve the small amount of specimen required for testing and the easiness of loading and unloading of the operating block. The possibility of using the squeezing flow technique for evaluation of the yield stress of liquid-crystalline (LC) thermoplastic melts and its temperature dependence is of a particular interest.