

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ ТЕОРИИ ТИКСОТРОПИИ
УПРУГО-ВЯЗКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД

А. И. Леонов, А. Я. Малкин

(Москва)

Ранее [1,2] была предложена феноменологическая теория обратимых изменений (тиксотропии) физико-механических свойств упруго-вязких сред, в частности полимерных систем. В основу этой теории было положено представление, что обратимые изменения структуры и свойств упруго-вязких тиксотропных систем, происходящие под влиянием механического воздействия, обусловлены изменением их релаксационного спектра. При этом все особенности механических свойств однозначно определяются двумя материальными функциями, полностью характеризующими данный материал, — функцией распределения времен (частот) релаксации, описывающей поведение материала в линейной области деформирования, и функцией тиксотропии, определяющей характер изменений (сжатия) релаксационного спектра при переходе в нелинейную область. Подобный подход имеет целью отразить влияние изменения надмолекулярных и молекулярных структур, происходящих при течении полимерных систем, или связей и ориентации частиц в дисперсных системах на упруго-вязкие и вязкостные свойства рассматриваемых систем. Принципиальная справедливость такого подхода была экспериментально показана в работе [3], в которой было обнаружено, что при достаточно высоких скоростях деформации происходят изменения структуры полимера, приводящие к изменению его механических свойств. В работе [4] были найдены основные структурные функции, которые с учетом предложенной теории тиксотропии характеризуют поведение широкого круга полимерных систем как в линейной, так и нелинейной областях их деформирования. При этом заметим, что если точность полученных закономерностей для линейной области лежит в пределах $\pm 100\%$, то при переходе в нелинейную область ошибка может возрасти. Поэтому в настоящей работе для строгой количественной проверки предложенной теории будем пользоваться не универсальными функциями, полученными в [4], а более точными характеристиками конкретного материала, в отношении которого ведется экспериментальная проверка, так как те эффекты, по которым желательно проверять теорию, лежат обычно в пределах 30% измеряемых величин.

Количественное сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей напряжения сдвига τ от времени t в условиях деформации простого сдвига проводилось для двух случаев: 1) для деформирования в режиме постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma} = \text{const}$, мгновенно задаваемой при $t = 0$; 2) для релаксации напряжений после мгновенного прекращения установившегося течения при сохранении постоянной деформации $\gamma = \text{const}$. Экспериментальная проверка ведется на примере двух полимеров: низкомолекулярного полиизобутилена П-20 со средневесовым молекулярным весом 100 000 при комнатной температуре и полипропилена ОП-30 со средневесовым молекулярным весом 700 000 при 230° С. Методика работы, а также результаты подробных исследований реологических свойств этих материалов были опубликованы [5, 6].

Основные уравнения теории для случая $\dot{\gamma} = \text{const}$ принимают вид [2]

$$\tau(t) = \dot{\gamma} \int_{S(t)}^{\infty} \frac{N(s)}{s} (1 - e^{-st}) ds, \quad \varphi(S(t)) = \dot{\gamma} [1 - e^{-S(t)t}] \quad (1)$$

Здесь s — релаксационная частота, $N(s)$ — релаксационная частотная функция, $\varphi(s)$ — функция тиксотропии, $S(t)$ — вспомогательная функция, определяющая изменение спектра в процессе деформирования.

Для случая релаксации напряжения после мгновенной остановки установившегося течения при $\dot{\gamma} = \text{const}$ основные соотношения теории принимают вид

$$\tau(t) = \dot{\gamma} \int_{S(t)}^{\infty} \frac{N(s)}{s} e^{-st} ds, \quad \varphi(S(t)) = \dot{\gamma} e^{-S(t)t} \quad (2)$$

Экспериментально определенные зависимости вязкости от скорости сдвига для рассматриваемых полимеров (кривая 1 — для полиизобутилена при 22° С, кривая 2 — для полипропилена при 230° С) представлены на фиг. 1. Основные экспериментальные трудности связаны с достоверным определением $N(s)$, по которой при помощи соотношения проверяемой теории



Фиг. 1

$$\eta(\dot{\gamma}(s)) = \int_s^{\infty} \frac{N(x)}{x} dx \quad (3)$$

(здесь η — неньютоновская вязкость) может быть однозначно определена $\varphi(s)$. Из соотношения (3) можно однозначно определить любую из трех функций $\eta(\dot{\gamma})$, $\varphi(s)$, $N(s)$, если известны две остальные. В работе [4] показано, что для универсальных структурных функций $\varphi(s) \approx s$. Учитывая возможность накопления ошибки этой

оценки в связи с нелинейностью соотношений (3), примем, что

$$\varphi(s) = as \quad (4)$$

где a — постоянный безразмерный множитель, характерный для данного материала. Аналогичное предположение, исходя из некоторых физических соображений, было предложено в работе [2]. Параметр a может быть подобран эмпирически или точно определен, если достоверно известно значение функции $N(s)$ хотя бы для какой-либо узкой частотной области. Подставляя (4) с учетом (3) в уравнения (1), (2) и интегрируя по частям, получим расчетные зависимости

для случая $\dot{\gamma} = \text{const}$

$$\tau(t) = \frac{\dot{\gamma}t}{a} \int_0^{\infty} \eta(x) \exp \frac{-xt}{a} dx \quad (t \leq t^*, \quad t^* = \frac{a}{\dot{\gamma}}) \quad (5)$$

$$\tau(t) = aS(t) \eta(aS(t)) + \frac{\dot{\gamma}t}{a} \int_{aS(t)}^{\infty} \eta(x) \exp \frac{-xt}{a} dx \quad (t > t^*) \quad (6)$$

$$t(S) = \frac{1}{S} \ln \frac{1}{1 - aS/\dot{\gamma}} \quad (6)$$

для случая $\dot{\gamma} = \text{const}$

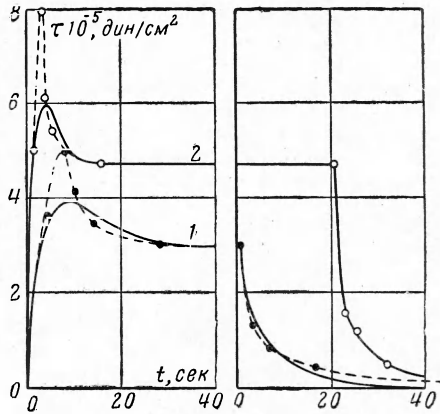
$$\tau(t) = aS(t) \eta(aS(t)) - \frac{\dot{\gamma}t}{a} \int_{aS(t)}^{\infty} \eta(x) \exp \frac{-xt}{a} dx \quad (7)$$

$$t(S) = \frac{1}{S} \ln \frac{\dot{\gamma}}{aS} \quad (8)$$

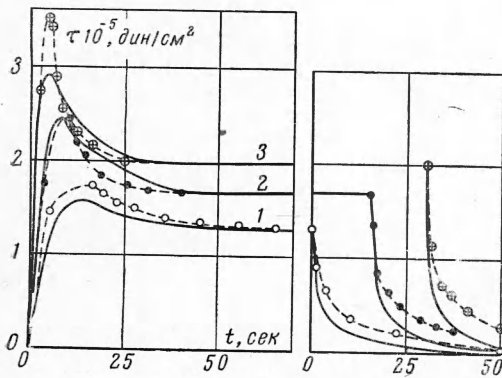
На фиг. 2 и 3 показано сопоставление теоретических и экспериментальных зависимостей $\tau(t)$ для двух рассматриваемых случаев деформирования при нескольких значениях скорости деформации. Левые ветви кривых, включая участки постоянного напряжения, представляют собой зависимости $\tau(t)$ в условиях $\dot{\gamma} = \text{const}$, правые ниспадающие ветви кривых представляют собой кривые релаксации. Сплошными линиями

показаны экспериментально полученные зависимости $\tau(t)$, а точками, через которые проведены пунктирные кривые, изображены теоретически рассчитанные значения $\tau(t)$, через которые проведены пунктирные кривые. На фиг. 2 изображены кривые для полиизобутилена; значение a принято равным 3.5, кривая 1 соответствует $\gamma = 0.4$, кривая 2 — значению $\gamma = 1.2 \text{ сек}^{-1}$. На фиг. 3 показаны аналогичные кривые для полипропилена ($a = 4$). Кривые 1, 2, 3 соответствуют значениям $\gamma = 0.24, 0.4, 0.8 \text{ сек}^{-1}$. Как видно из фиг. 2, 3, наблюдается вполне удовлетворительное согласие теории с экспериментом. Однако во всех случаях наблюдаются следующие отклонения расчетных кривых от экспериментальных: теоретически определенные максимумы значений на кривых $\tau(t)$ оказываются для рассмотренных случаев, как правило, выше экспериментально наблюдаемых, а релаксация напряжений при больших значениях t протекает быстрее, чем это предсказывает расчет. Возможные причины расхождений могут быть обусловлены как ошибками, возникающими при постановке эксперимента, так и ошибками расчетного характера. Остановимся сначала на первой группе причин возможных ошибок.

Как было показано в работе [7], важную роль при оценке достоверности результатов измерений на приборах ротационного типа играют характеристики динамометрического устройства (жесткость и момент инерции). Экспериментально определяемые кривые по существу представляют собой (с точностью до масштаба) кривые углового перемещения одной из измерительных поверхностей, которая при расчете предполагалась строго неподвижной. Заметим, что для всех рассмотренных случаев максимальное число Рейнольдса $R = \gamma \alpha^2 r^2 \rho / \eta < 10^{-6}$ (опыт проводился на ротационном приборе типа конус-плоскость с углом между образующими конуса и плоскости $\alpha = 0.0872 \text{ рад}$,



Фиг. 2



Фиг. 3

максимальным радиусом измерительных поверхностей $r = 3.5 \text{ см}$, плотность обоих материалов ρ не превышала 1 г/см^3). Поэтому инерцией материала можно пренебречь. Тогда истинная скорость деформации легко находится по формуле

$$\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma} - \frac{\omega d}{\alpha} = \dot{\gamma} - \frac{1}{c\alpha} \frac{d\tau}{dt}$$

Здесь $\dot{\gamma}$ — заданная скорость сдвига, ω — угловая скорость смещения динамометра, $c = 10^{10} \text{ дин/см/рад}$ — жесткость динамометра. Как видно из фиг. 2 и 3, максимальное значение величины $\omega d / \alpha$, соответствующее максимальному значению $d\tau/dt$, для всех рассмотренных материалов и случаев деформирования не превышает $2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$. Таким образом,

в рассматриваемых случаях с весьма высокой степенью точности $\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}$. Использование формулы (9) может оказаться весьма полезным при обработке данных, полученных на приборе с так называемым «мягким» динамометром, так как (9) позволяет рассчитать истинную зависимость $\dot{\gamma}_0(t)$. При очень резком изменении напряжений в измеряемом образце дополнительная неучитываемая ошибка может возникать из-за инерционности как динамометра, так и вторичного регистрирующего прибора (использовался самопишущий электронный потенциометр типа ЭПП-09 со временем пробега шкалы $\sim 1 \text{ сек}$). Эта ошибка может приводить к существенному занижению измеряемой величины по сравнению с истинной, особенно в случае существования весьма резкого максимума. При измерении очень малых напряжений (что существенно в опыте на релаксацию при больших значениях t) относительная ошибка становится большой, так как сама измеряемая величина становится сравнимой с погрешностью прибора.

Рассмотрим теперь вторую группу причин возможных ошибок. Из трех рассматриваемых функций $N(s)$, $\varphi(s)$, $\eta(\dot{\gamma})$ только функция $\eta(\dot{\gamma})$ (зависимость неньютоновской вязкости от скорости сдвига) непосредственно определялась экспериментально. В связи с большим количеством измерений ошибка, возникающая при экспериментальном определении $\eta(\dot{\gamma})$, может считаться малой (по крайней мере, меньше 6%) и не оказывающей существенного влияния на обсуждаемые результаты. Возможность принципиальных погрешностей может быть связана с выбором параметра a и вообще — с определением функции $\varphi(s)$. Как видно из формул (5) — (8), изменение параметра a приводит к соответствующему преобразованию сжатия или растяжения кривых $\tau(t)$ по оси t .

Характерно при этом, что величина максимума кривых $\tau(t)$, наблюдаемая при $t = t^*$, не зависит от a . В настоящей работе величина a выбиралась таким образом, чтобы положение максимума на одной из расчетных кривых примерно совпадало с экспериментально наблюдаемым. Принимались следующие значения параметра: $a = 3.5$ — для полиизобутилена и $a = 4$ — для полипропилена. Первое из приведенных значений также согласуется с результатами измерений динамических свойств этого материала, проведенных при высоких частотах, в которых определялась $N(s)$ [8]. В этом случае $N(s)$, вычисленная по формуле (3) для весьма высоких значений s (10^3 сек^{-1}), совпадает с $N(s)$, определенной по результатам динамических измерений. Отметим также, что зависимость $\varphi(s)$, а следовательно и $N(s)$, может оказаться при малых s более сложной, чем это было принято выше, и именно это может привести к существенным ошибкам при больших значениях t в опыте на релаксацию напряжений. Погрешность в определении $N(s)$ и $\varphi(s)$ в низкочастотной области также может существенно сказаться и в начале процесса разрушения структуры, т. е. на зависимостях $\tau(t)$ в окрестности максимума.

Разумеется, при количественном сопоставлении экспериментальных данных с расчетными не следует забывать и о возможности дальнейшего уточнения предлагаемой теории.

Интересно сравнить некоторые принципиальные результаты расчета с ранними экспериментальными наблюдениями. Расчет показывает, что в области $t < t^*$ (восходящие ветви кривых $\tau(t)$ при $\dot{\gamma} = \text{const}$) вплоть до максимумов деформация полимера протекает без разрушения структуры; тиксотропное изменение вязко-упругих свойств происходит на ниспадающих ветвях этих кривых — от максимальных значений напряжений, соответствующих стационарному режиму течения. Именно поэтому максимальное значение напряжения на кривых $\tau(t)$, наблюдаемое в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$, может быть вызвано пределом сдвиговой прочности, а область за максимумом вплоть до выхода на режим установившегося течения — областью структурной релаксации напряжений. При релаксации, в соответствие с результатами расчета, происходит восстановление разрушенных элементов структуры, что определяется, согласно (8), убыванием функции $S(t)$. При этом практически полное восстановление структуры продолжается значительно более длительное время, нежели практически наблюдаемая релаксация напряжений. Эти результаты очень хорошо соответствуют результатам непосредственных наблюдений над явлением тиксотропии в расплавах полимеров, описанных в работе [3].

Авторы благодарят Г. В. Виноградова за постановку и обсуждение работы.

Поступила 14 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонов А. И., Виноградов Г. В. Реология полимеров. Теория тиксотропии. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 2.
2. Леонов А. И. Теория тиксотропии упруго-вязких сред с непрерывным распределением времен релаксации. ПМТФ, 1964, № 4.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реологические свойства полимеров в текучем состоянии. ПМТФ, 1964, № 5.
4. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Каргин В. А. О тиксотропии полимеров в вязко-текучем состоянии. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6.
5. Мустафаев Э., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Виноградов Г. В. Реологические свойства полиизобутилена. Высокомолекул. соединения, 1964, т. 6, № 8.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Исмаилов Т. С., Ермирова Г. А. Реологические свойства полипропилена. Химич. волокна, 1965, № 2.
7. Леонов А. И., Малкин А. Я., Виноградов Г. В. О влиянии жесткости динамометрических устройств на результаты реологических измерений. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, № 3.
8. Малкин А. Я., Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В. Универсальность температурно-инвариантной характеристики динамических свойств линейных полимеров в текучем состоянии. Высокомолекул. соединения, 1965, т. 9, № 6.