

Реология расплавов и растворов полимеров

- При деформировании полимеров в них развивается 2 вида деформации – обратимая эластическая и необратимая вязкая.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{обратимая}} + \varepsilon_{\text{необратимая}}$$

- С ростом температуры доля необратимой деформации в общей величине деформации непрерывно увеличивается.

Особенности кристаллического состояния полимеров

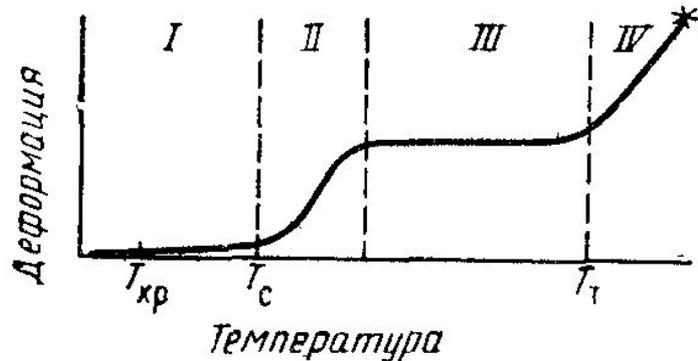


Рис. 7.6. Термомеханическая кривая аморфного полимера:

I — область стеклообразного состояния; *II* — переходная область; *III* — область высокоэластического состояния; *IV* — область вязкотекучего состояния;

$T_{хр}$ — температура хрупкости; T_c — температура стеклования; T_T — температура текучести; звездочкой отмечена точка начала термодеструкции

- Температура, при которой в общей деформации преобладает называется температурой текучести. Этой температуре соответствует перегиб соответствующей термомеханической кривой, который показывает, что полимер перешел в вязкотекучее

Реология

- Реология изучает течение жидкостей, в которых наряду с вязкой существует еще и заметная обратимая деформация. Предмет изучения реологии – полимеры и неполимерные вязкоупругие системы. Реология изучает свойства расплавов полимеров и растворов полимеров.

Типы реологического поведения полимеров

- Реологическое поведение полимера можно охарактеризовать лишь установив зависимости, вязкости от напряжения и скорости сдвига, или зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига. Эти зависимости называются кривыми течения.

Типы реологического поведения полимеров

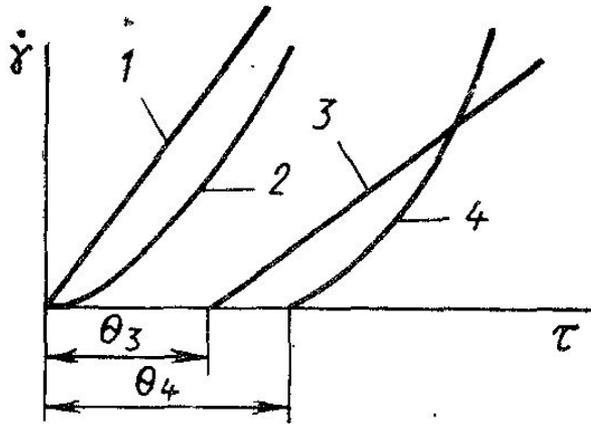


Рис. 11.1. Различные типы кривых течения (реологических кривых):

зависимость скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ : 1 — для идеальной ньютоновской жидкости; 2 — для псевдопластичной жидкости; 3 — для идеально пластичного тела; 4 — для неидеально пластичного тела. θ_3 и θ_4 — пределы сдвига соответственно идеально и неидеально пластичного тела

Напряжение сдвига в полимере пропорционально скорости сдвига. С ростом напряжения сдвига увеличивается скорость сдвига (здесь $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$ — тона):

$\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, с⁻¹; τ — напряжение сдвига, Н/м²; η_0 — коэффициент вязкости, Па*с.

- Простейшая кривая течения — 1.

Типы реологического поведения полимеров

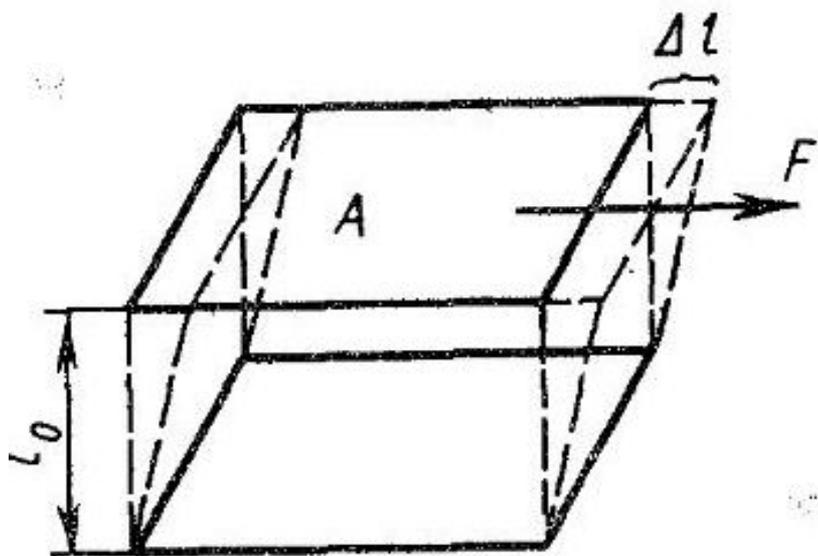


Рис. 11.2. Схема деформации сдвига жидкости между плоскопараллельными пластинами

- Объем жидкости между двумя параллельными плоскостями.
- На верхнюю пластину действует сила F , тогда на каждый квадратный метр пластинки A , м² действует напряж $\tau = F/A$ сдвига

Типы реологического поведения полимеров

- Под действием напряжения сдвига пластинка сдвинется на Δl расстояние
- Если $\Delta l = 1$ см, то при зазоре между $l_0 = 1$ м¹нами $l_0 = 1$ мм
- сдвиг незаметен, при деформация огромна. $\gamma = \Delta l / l_0$
- Относительная деформация: $\dot{\gamma} = d\gamma / dt$
- Скорость деформации сдвига:

Типы реологического поведения полимеров

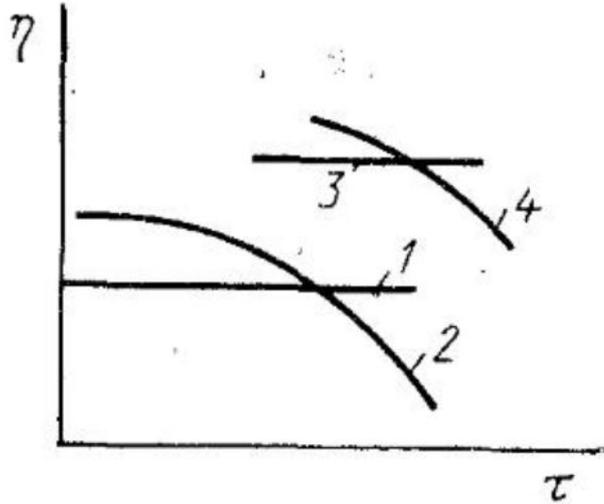


Рис. 11.3. Различные типы зависимости вязкости от напряжения сдвига полимеров, кривые течения которых приведены на рис. 1:

1 — ньютоновская жидкость; 2 — псевдопластичная жидкость; 3 — идеально пластичное тело; 4 — реальное (неидеальное) пластичное тело

Чем больше напряжение сдвига, тем меньше вязкость — кривая 2 (аномалия вязкости).

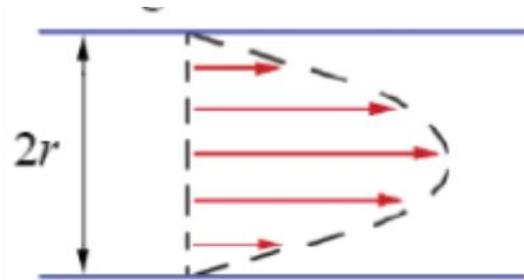
При введении наполнителя — образуются цепочечные структуры. При наложении напряжения сдвига такие системы сначала не текут, (возникает предельное напряжение сдвига — предел текучести) затем ведут себя как ньютоновские или неньютоновские жидкости

- Полимеры, течение в которых начинается при любом напряжении сдвига, называют вязкими.
- Полимеры, обладающие предельным напряжением сдвига, ниже которого течение не возникает, называют пластичными.

Измерение вязкости

Вязкость измеряется в пуазах. $1 \text{ пз} = 1 \text{ г} / (\text{см} \cdot \text{с})$.

Вязкость воды при комнатной температуре порядка 10^{-2} пз, в то время как вязкость полимерных жидкостей может быть порядка 10^{10} - 10^{12} пз и даже больше.



Течение в капиллярном
визкозиметре.

Вязкость измеряется с помощью **визкозиметров**. Наиболее распространенные - **капиллярные визкозиметры**.

Измерения базируются на **формуле Пуазейля**:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8 \eta l} \Delta P t$$

Здесь Q - масса жидкости, протекшей через капилляр за время t , ΔP - разность давлений на его концах, l и r - длина и радиус капилляра, соответственно.

Вискозиметры

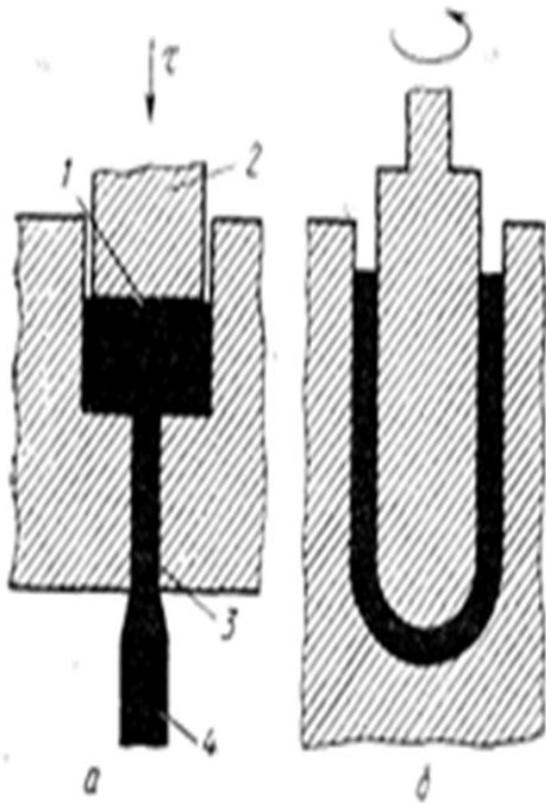


Рис. 11.4. Схема рабочего узла капиллярного (а) и ротационного (б) вискозиметров:

1 — расплав полимера в рабочей камере; 2 — плунжер, создающий напряжение сдвига τ ; 3 — капилляр, в котором течет расплав полимера; 4 — струя полимера, выходящая из отверстия капилляра

В капиллярных вискозиметрах полимер запрессовывается в рабочую камеру 1 под давлением плунжера 2 продавливается через капилляр 3, из которого выходит струя 4. Увеличивая давление на плунжер измеряется скорость его перемещения.

В ротационных вискозиметрах полимер запрессовывается в зазор между двумя цилиндрами, из которых один вращается, а другой неподвижен. К внутреннему цилиндру приложен крутящий момент, наклеивается тензодатчик, измеряющий напряжение, возникающее при вращении с заданной скоростью.

Закон течения полимеров

- Деформация идеально упругого тела определяется соотношением в форме закона Гука (деформация пропорциональна приложенному напряжению $\tau = E \gamma$)
- Деформация идеально вязкого тела определяется соотношением в форме закона Ньютона. Согласно закону Ньютона скорость деформации пропорциональна приложенному напряжению. $\tau = \eta_0 \dot{\gamma}$.

Закон течения полимеров

- Для полимеров наиболее типична кривая течения 2. Наибольшее распространение для ее описания получила формула (степенной закон течения):

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n, \tag{2}$$

- Для сравнения закона Ньютона и степенного закона течения изображают экспериментальные данные в логарифмических координатах.

Закон течения полимеров

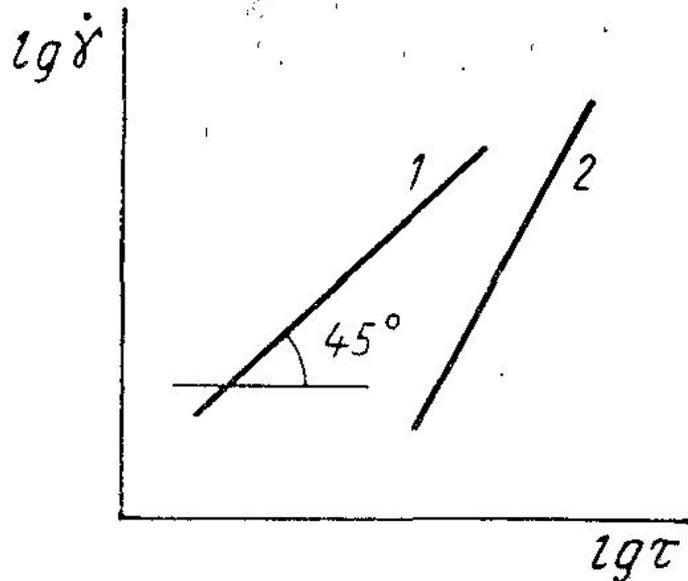


Рис. 11.5. Кривые течения в логарифмических координатах для ньютоновской (1) и псевдопластичной жидкости (2)

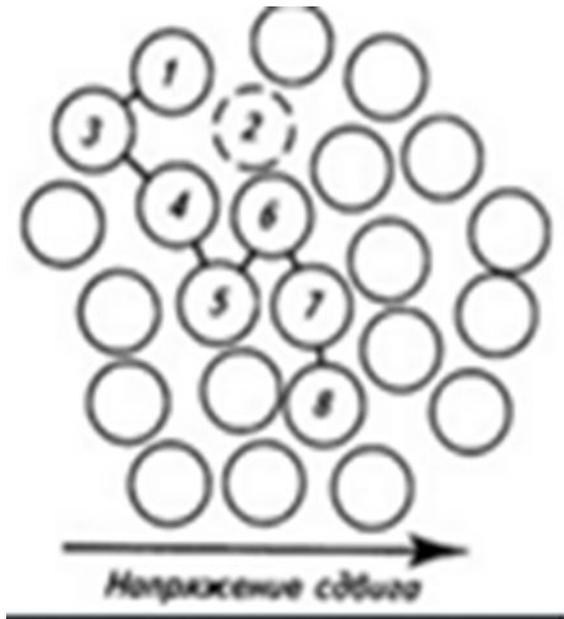
Оба уравнения в логарифмических координатах выражаются прямой линией, однако тангенс угла наклона прямой построенной по первому уравнению равен 1, а по второму уравнению n .

$$\lg \tau = \lg \eta_0 + \lg \dot{\gamma},$$

$$\lg \tau = \lg \tau_1 + n \lg \dot{\gamma}. \quad (3)$$

$$(4)$$

Механизм течения



Особенность течения в полимерах состоит в том, что длинные цепные молекулы не могут перемещаться как единое целое.

Механизм течения – сегментальный, за счет направленного поступательного движения отдельных сегментов в том же направлении. Смещается и центр масс макромолекул.

Механизм течения

- Сегмент макромолекулы легче перейдет в соседнее положение при большем запасе тепловой энергии в системе (выше температура) и меньшей интенсивности межмолекулярного взаимодействия и меньшем потенциальном барьере вращения в макромолекуле. Вероятность перескока сегмента из положения 1 в 2 равна:

$$W_{1-2} = \nu_0 e^{-U/RT}, \quad (5)$$

- Где ν_0 - собственная частота колебаний сегмента около положения равновесия, kT -запас тепловой энергии сегмента.

Молекулярный механизм течения

- Перемещение сегментов под действием деформирующей силы приводит к изменению формы молекулярных клубков, которые вытягиваются в направлении действия силы. Деформация клубков приводит к разрушению части узлов флуктуационной решетки.

Аномалия вязкости

- Полимеры с узким ММР имеют величину эластической деформации такого же порядка как полимеры с широким ММР, однако первые текут как ньютоновские жидкости, а вторые как неньютоновские жидкости, обладающие аномалией вязкости.

Аномалия вязкости

- Течение полимера с узким ММР осуществляется при умеренных скоростях. Значительное увеличение скорости деформации приводит к росту $e_{эл}$. Клубки удлиняются в 6 раз. Начиная с некоторого предельного значения запасенной упругой энергии, сегменты перестают перескакивать под действием тепловой энергии, потому что механическая энергия оказывается больше запаса тепловой энергии. Течение прекращается.

Аномалия вязкости

- Как только клубки окажутся предельно напряженными, весь поток полимера становится нетекучим. В результате чего теряется контакт со стенками канала и происходит скачок расхода.
- Срыв струи – явление скачкообразного роста расхода при достижении определенного критического значения напряжения сдвига в канале.

Аномалия вязкости

- Течение полимера с широким ММР. При малых напряжениях сдвига течение подобно полимерам с узким ММР (вязкость не зависит от скорости сдвига). Начиная с некоторого значения макромолекулы с наибольшей ММ оказываются предельно деформированными, они перестают участвовать в сегментальном движении. Это приводит к снижению расхода энергии и увеличению скорости течения (-> снижение вязкости).

Аномалия вязкости

- Дальнейшее увеличение напряжения сдвига приводит к тому, что другие клубки с меньшим ММ перестают участвовать в сегментальном движении. Происходит снижение вязкости с ростом напряжения сдвига.
- У растворов полимеров общая деформация и ориентация клубков может не приводить к потере способности к течению. В этом случае структура раствора не меняется и вязкость перестает зависеть от напряжения сдвига.

Аномалия вязкости

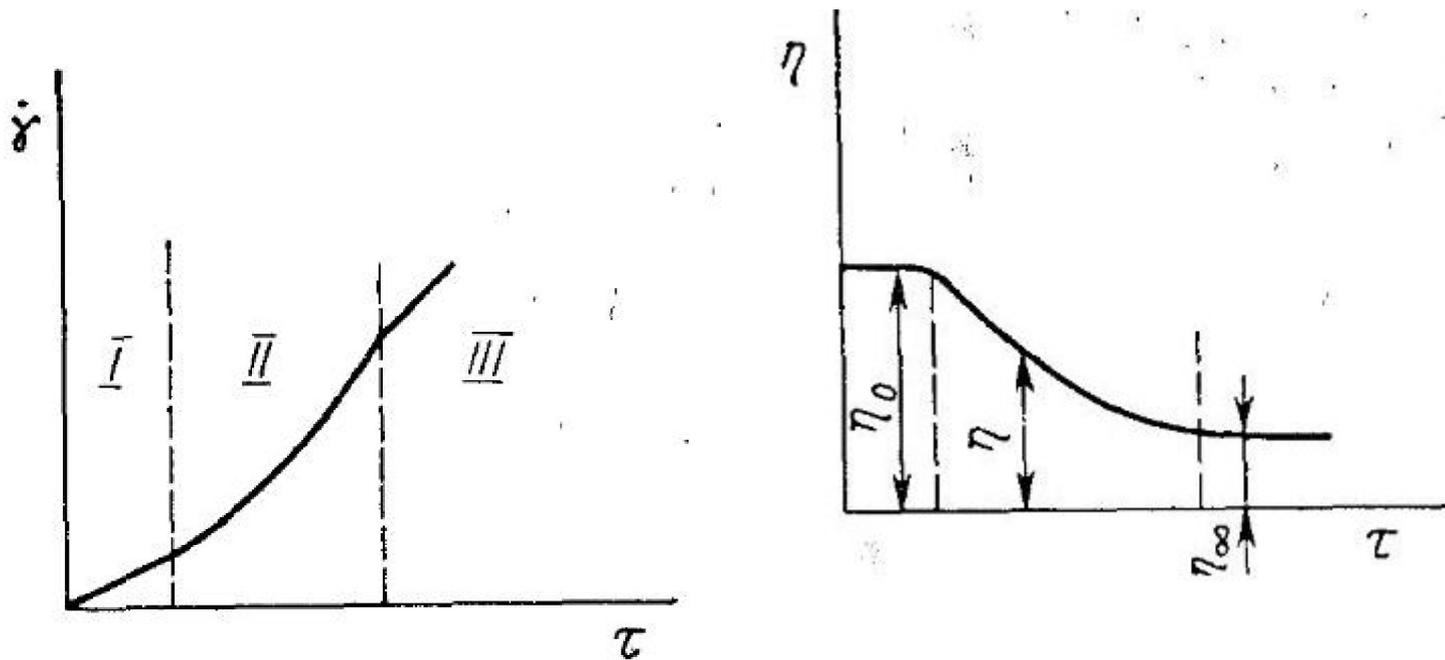


Рис. 11.7. Зависимость скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига τ :

полные реологические кривые. Области напряжений сдвига I и III соответствуют течению с постоянной вязкостью; II — область структурной вязкости, где эффективная вязкость η зависит от напряжения сдвига

Температурная зависимость вязкости

- Зависимость вероятности перескока сегментов под действием флуктуационной тепловой энергии от температуры (5).

- $$W_{1-2} = \nu_0 e^{-U/RT} \quad (5)$$

- Если число сегментов в макромолекуле не меняется (не становится более гибкой при нагревании) закономерности вязкости аналогичны закономерностям, определяющим вероятность перескока:

- $$\eta_0 = Ae^{U/RT} \quad (6)$$

Температурная зависимость вязкости

- Энергия активации вязкого течения определяет ту энергию, которую сегмент должен получить в результате флуктуации тепловой энергии и которая необходима для отрыва сегмента от окружающих его соседей (энергия требующаяся для испарения вещества с молекулярной массой равной молекулярной массе сегмента той же химической природы).

Температурная зависимость вязкости

- Энергия активации показывает насколько сильно вязкость зависит от температуры.
- Чем больше энергия активации, тем сильнее снижается вязкость с ростом темпе

Полиэтилен	46—53
Полистирол	92—96
Поливинилхлорид	146
Ацетат целлюлозы	292

Температурная зависимость вязкости

- При любом значении энергии активации температура сильнее всего влияет на вязкость расплава.
- При переработке расплавов полимеров температура повышается до предела (термодеструкции)

Температурная зависимость вязкости

- Энергия активации определяется взаимодействием сегментов с окружающей средой, поэтому U не зависит от числа сегментов в макромолекуле (не зависит от молекулярной массы).
- Вязкость определяется совокупными затратами на перемещение всех сегментов макромолекулы и зависит от их числа (молекулярной массы).

Температурная зависимость вязкости

- В области малых молекулярных масс вязкость пропорциональна молекулярной массе:

- $$\eta_0 = K \bar{M}_w \quad (7)$$

- С ростом молекулярной массы молекула становится гибкой.

- Начиная с некоторого значения \bar{M}_w вязкость растет потому что молекулы становятся длиннее и число подвижных узлов становится больше -> Большая зависимость вязкости от молекулярной массы

- $$\eta_0 = K_1 M_w^{3,4} \quad (8)$$

Температурная зависимость ВЯЗКОСТИ

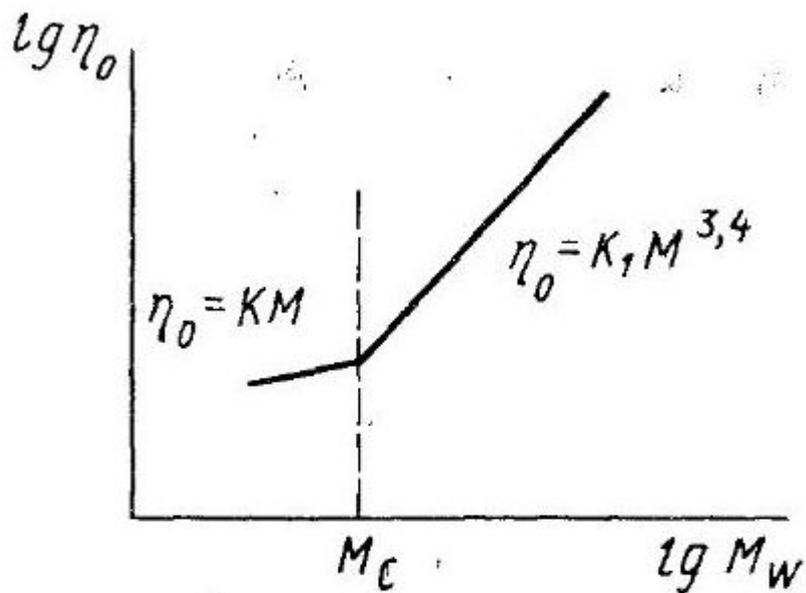


Рис. 11.8. Зависимость начальной ньютоновской вязкости от средне-массовой молекулярной массы в двойных логарифмических координатах

- Точка перегиба на кривой показывает значение молекулярной массы при которой в полимере возникает флуктуационная сетка, образованная узлами переплетений или ассоциатами сегментов.

Температура текучести и интервал $T_T - T_C$

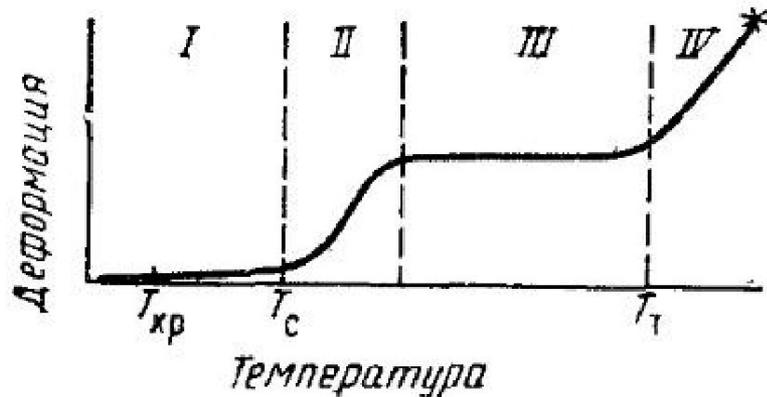


Рис. 7.6. Термомеханическая кривая аморфного полимера:

I — область стеклообразного состояния; *II* — переходная область; *III* — область высокоэластического состояния; *IV* — область вязкотекучего состояния;

$T_{хр}$ — температура хрупкости; T_C — температура стеклования; T_T — температура текучести; звездочкой отмечена точка начала термодеструкции

Температура текучести (T_T) — температура, при которой необратимые деформации начинают преобладать над эластической деформацией.

Чем выше молекулярная масса, тем больше вязкость, тем затруднительнее развитие вязкого течения.

Температура текучести и интервал $T_T - T_C$

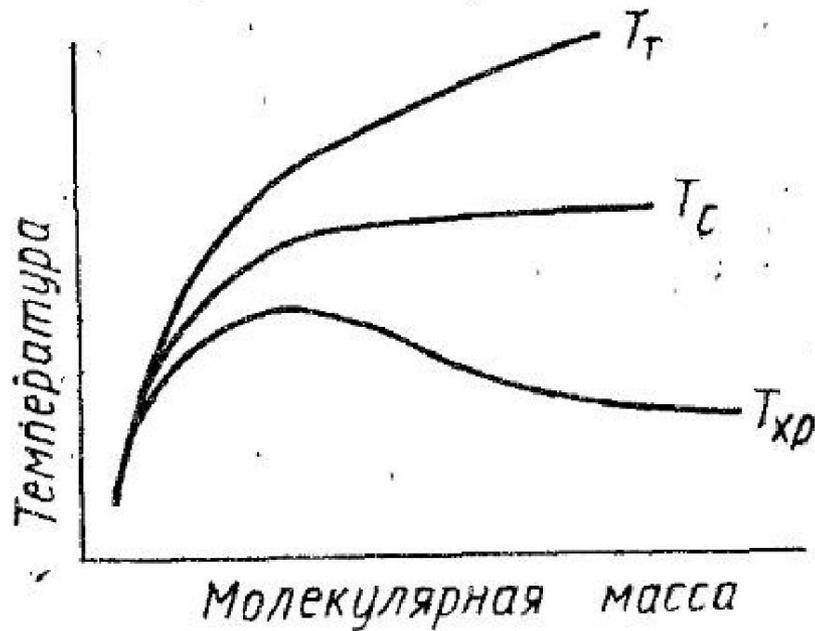


Рис. 10.9. Зависимость температур текучести (T_T), стеклования (T_C), хрупкости ($T_{хр}$) от молекулярной массы полимера

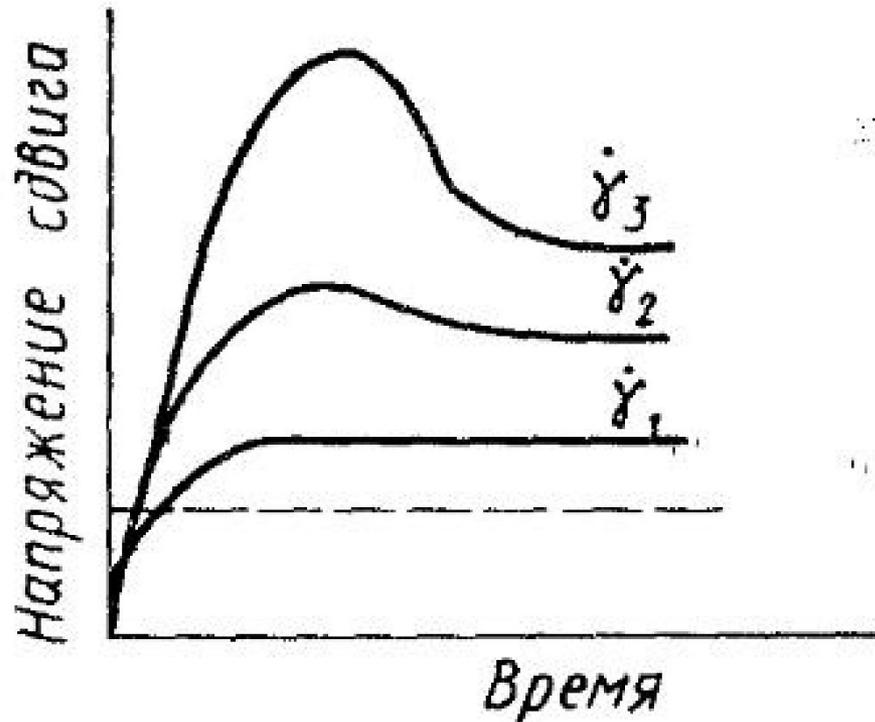
- С ростом молекулярной массы выше температура, при которой необратимая деформация становится преобладающей.
- С ростом молекулярной массы T_T растет непрерывно, T_C — до предела.

Увеличивается

Влияние эластичности на течение полимеров

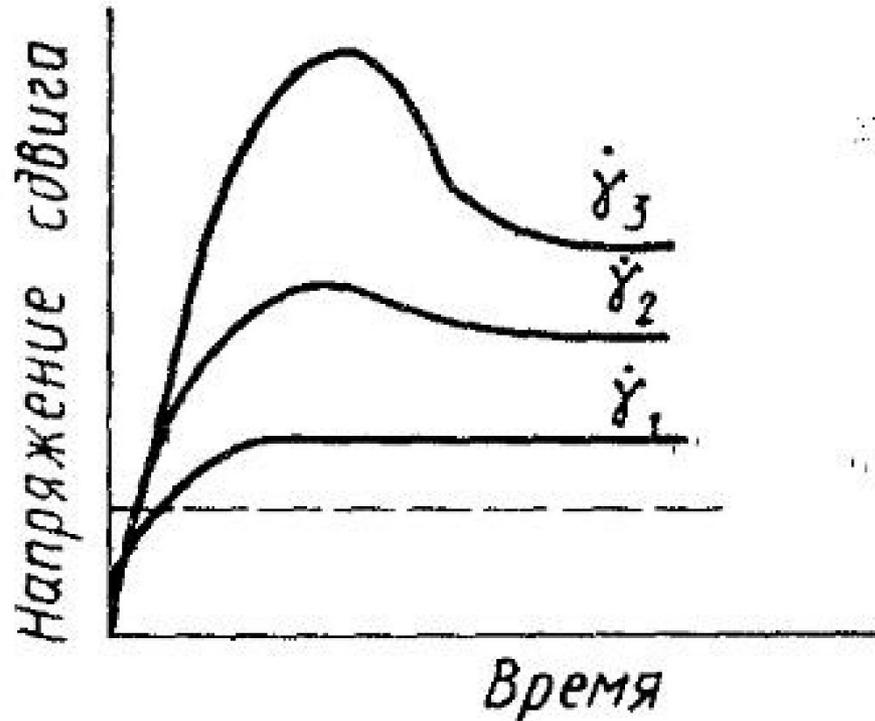
- 1) Аномалия вязкости.
- Нарушение сегментального движения, переход клубка в упругодеформированное состояние приводит к уменьшению затрат на внутреннее трение сегментов и к снижению вязкости (характерно для полимеров с широким молекулярно-массовым распределением).

Влияние эластичности на течение полимеров



- 2) Эластичность (полимеры)- приводит к нарастанию напряжений. В низкомолекулярной жидкости эластические деформации отсутствуют, устанавливается предельное напряжение сдвига.

Влияние эластичности на течение полимеров



- При большой скорости сдвига флуктуационная сетка может быстро разрушиться -> возникнут сопротивления большие, чем обусловленные вязкому течению. После разрушения касательные напряжения снижаются и достигается режим

Влияние эластичности на течение полимеров

- 3) Искажение формы струи.
- Развитие больших высокоэластических деформаций приводит к скольжению полимера по стенкам капилляра и срыву струи.
- 4) Эластические деформации, накапливаются при течении, релаксируют при выходе из капилляра – это приводит к сокращению струи. Происходит «разбухание» струи – увеличение поперечного сечения струи по сравнению с сечением капилляра. Чем выше эластичность, тем больше диаметр струи.