

4. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1 РЕОЛОГИЯ (от греческого глагола rheos` = течь)– наука о деформациях и текучести сплошных сред, обнаруживающих **упругие, пластические и вязкие свойства в различных сочетаниях**. Данный раздел физики создал проф. Бингхам (Bingham) в 1920 г.

Упругие деформации возникают в теле при приложении нагрузки и **исчезают, если нагрузки снять**;

Пластические деформации появляются **когда** вызванные нагрузкой **напряжения превышают** известную величину – **предел текучести**;

пластические деформации **сохраняются после снятия нагрузки**;

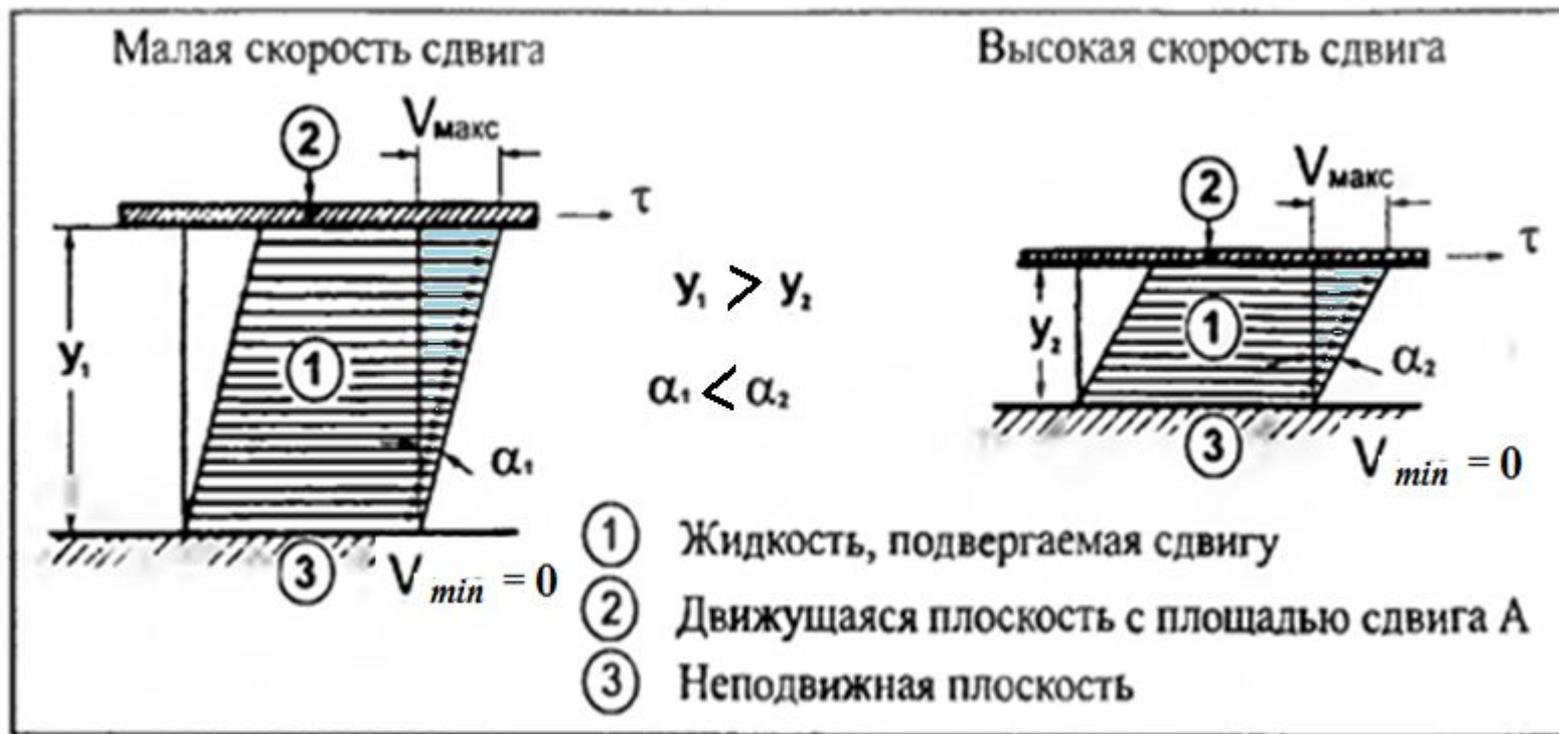
Вязкое течение возникает **при сколь угодно малых напряжениях**, с ростом напряжений увеличивается скорость течения, и **при сохранении напряжений вязкое течение продолжается неограниченно**.

Для резины или пластика сочетание упругого и вязкого поведения (вязко-упругость) характерно при любых видах деформации во всех трех физических состояниях.

Основной закон, описывающий течение идеальной жидкости впервые сформулировал Исаак Ньютон:

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (1)$$

где τ — напряжение сдвига; η — вязкость,
 $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига



Напряжение сдвига. Сила F , приложенная к площади A , находящейся на границе раздела верхней плоскости и жидкости под ней, вызывает течение в слое жидкости.

Индукцируемое **напряжение сдвига** определяется как:

$$\tau = \frac{F}{A} \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па} \right]. \quad (2)$$

Скорость сдвига. Напряжение сдвига T вызывает характерную картину послойного распределения скоростей в слое жидкости.

Максимальная скорость течения V_{max} – у границы раздела жидкости с движущейся плоскостью. По мере удаления от подвижной плоскости V снижается, и на расстоянии y от нее, на границе с неподвижной плоскостью скорость $V_{min} = 0$.

Градиент скорости поперек зазора называют «**скорость сдвига**», которая математически выражается в виде дифференциала:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \left[\frac{\text{м/с}}{\text{м}} = \text{с}^{-1} \right]. \quad (3)$$

В случае двух параллельных плоскостей с линейным градиентом скорости поперек зазора дифференциал $\dot{\gamma} = \frac{V_{\text{макс}}}{y} [\text{с}^{-1}]$.

(4)

в этом уравнении приводится к виду:

(4)

Точка над $\dot{\gamma}$ указывает на то, что скорость сдвига есть производная по времени от деформации, обусловленной напряжением сдвига, действующим на тонкий ламинарный слой жидкости.

Динамическая вязкость

Решение уравнения Ньютона относительно динамической вязкости:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \left[\frac{\text{Н/м}^2}{\text{с}^{-1}} = \text{Па} \cdot \text{с} \right].$$

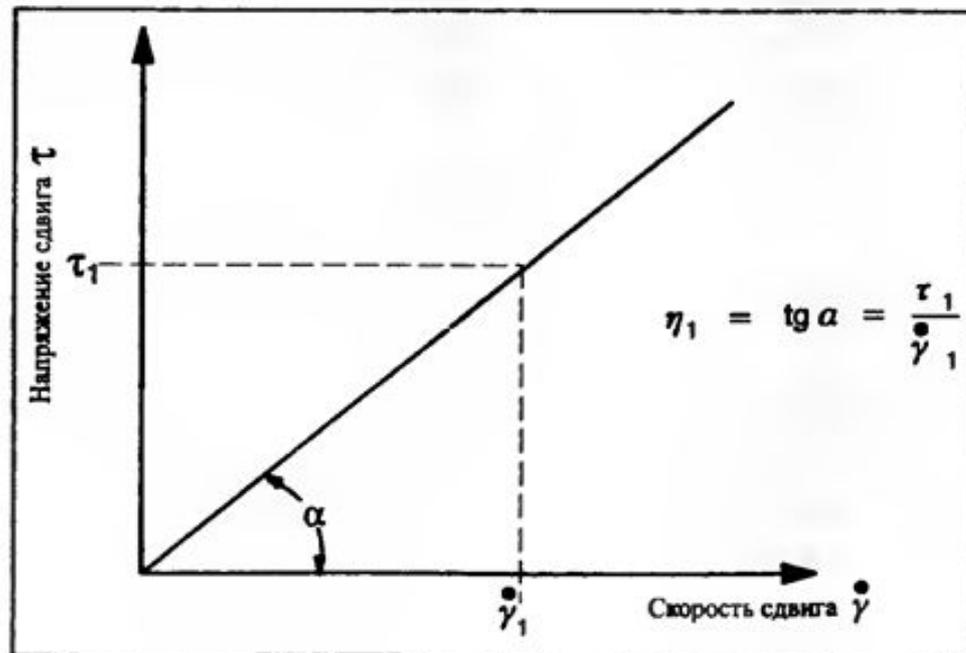
Типичные значения вязкости некоторых веществ при 20 °С, мПа · с:

Бензин.....	0,65	Сливки.....	10
Вода.....	1,0	Мед.....	10 ⁴
Ртуть.....	1,5	Расплавы полимеров.....	10 ³ –10 ⁶
Виноградный сок.....	2–5	Битум.....	10 ⁸
Кровь (при 37 °С).....	4–15	Стекло.....	10 ²³

$$1 \text{ мПа} \cdot \text{с} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$$

4.2 Кривые течения и вязкости

График $\tau = f(\dot{\gamma})$ называют “кривой течения”:

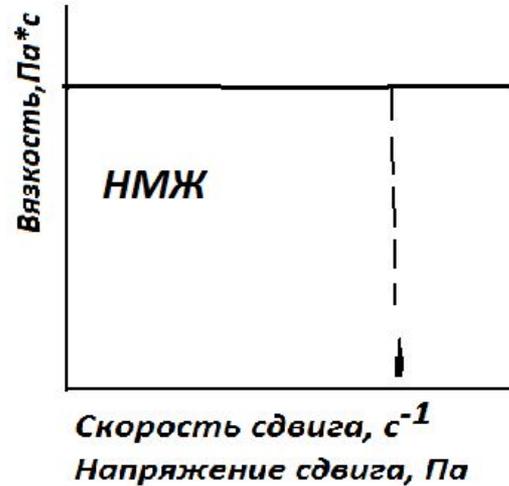


**Кривая течения ньютоновской
жидкости**

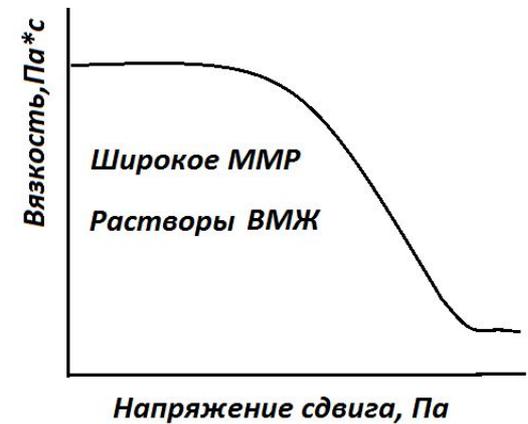
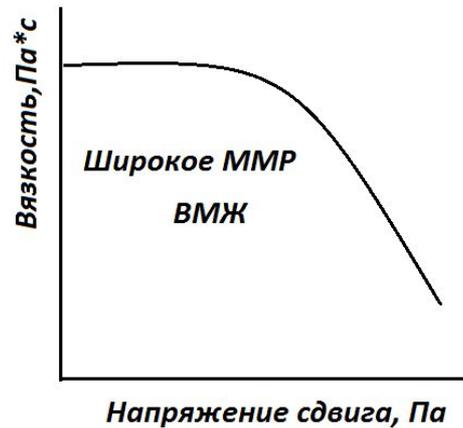
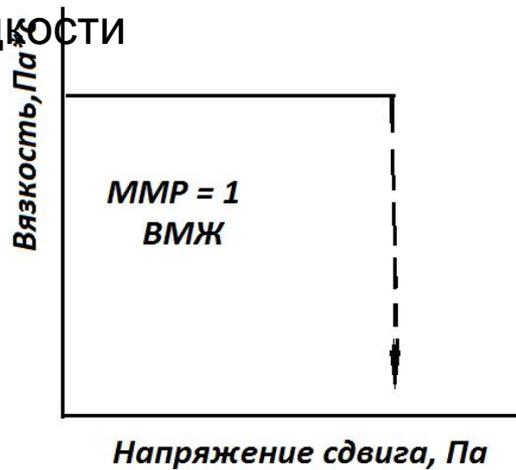
Другой широко используемой диаграммой является зависимость $\eta = f(\dot{\gamma})$

Такая диаграмма называется “кривой вязкости”.

Низкомолекулярные
жидкости



Высокомолекулярные
жидкости



Параметры вязкости

Вязкость — это свойство жидкости оказывать сопротивление её течению под действием сдвигового напряжения, т.е. мера трения между слоями при сдвиге

$$\eta = f(S, T, P, \dot{\gamma}, t)$$

Параметр “S” обозначает **только химическую природу вещества**, которая оказывает преимущественное влияние на вязкость и которая определяется характером жидкости (вода, масло, мед, расплав полимера и т. д.).

Параметр “Т” - температура вещества

Параметр «Р» (давление) при измерениях вязкости вводят не так часто, как температуру. Жидкости сжимаются подобно газам, но, при очень высоком давлении, и в гораздо меньшей степени.

При сжатии жидкости уменьшается свободный объем, межмолекулярное взаимодействие возрастает. Это приводит к увеличению сопротивления течению, т. е. к возрастанию вязкости.

Параметр $\dot{\gamma}$ (скорость сдвига) – фактор, оказывающий **решающее влияние на вязкость** очень многих жидкостей. **Увеличение скорости сдвига может как снижать, так и увеличивать вязкость.**

Параметр “ t ” (время) – отражает **влияние сдвиговой предыстории на вязкость:**

вязкость некоторых веществ, особенно дисперсий, **может быть разной в зависимости от того, подвергалось ли вещество** перед проведением опыта **непрерывному сдвигу или выдерживалось в покое.**

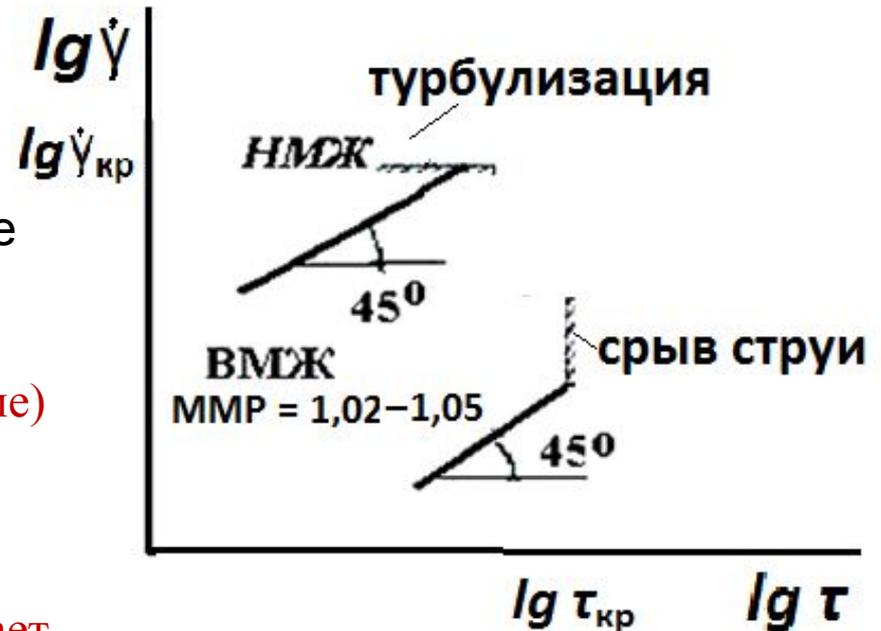
Зависимость вязкости НМЖ и ВМЖ от напряжения сдвига и скорости сдвига

$$\lg \tau = \lg \eta + \lg \dot{\gamma}$$

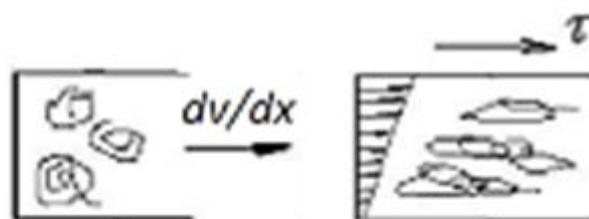
Кривая течения для НМЖ ограничена переходом от ламинарного к турбулентному режиму, когда понятие вязкости теряет физический смысл.

НМЖ перестает течь (в ламинарном режиме) когда достигается критическая скорость сдвига (критерий $Re > 2100$)

Расплав полимера перестает течь (наступает срыв струи) при достижении критического напряжения сдвига ($\tau_{кр}$)



Последовательное перемещение сегментов приводит к изменению формы макромолекул – их вытягиванию в направлении сдвига.



Одновременно происходит смещение клубков под действием напряжения сдвига τ и градиента скорости dv/dx (стрелки на рисунке).

Принципиальное отличие течения ВМЖ от НМЖ состоит в том, что при течении ВМЖ происходит изменение структуры жидкости как результат деформации клубков в направлении течения.

Деформация ВМЖ в потоке складывается из двух составляющих: деформации эластической (изменение формы клубков) и деформации вязкой (относительное перемещение клубков):

$$\gamma = \gamma_{\text{эл}} + \gamma_{\text{вязк}}$$

4.3 Классификация материалов по их реологическому поведению



Ньютоновские жидкости $\tau = \eta * \dot{\gamma}$

Идеальная жидкость - графическим эквивалентом уравнения Ньютона будет **прямая линия с наклоном α , исходящая из начала координат.**

Любая точка на этой прямой **определяется** двумя величинами: **τ и $\dot{\gamma}$**
Деление первой величины на вторую дает значение **η .**

Неньютоновские жидкости

Все другие жидкости, не проявляющие такого “идеального” характера течения, называют “неньютоновскими жидкостями”. Неньютоновских жидкостей значительно больше, чем идеальных жидкостей.

Течение *неньютоновских жидкостей* описывается **степенным законом** (закон Оствальда – Де Вила): $\tau = \eta * \dot{\gamma}^n$ или $\tau = K * \dot{\gamma}^n$

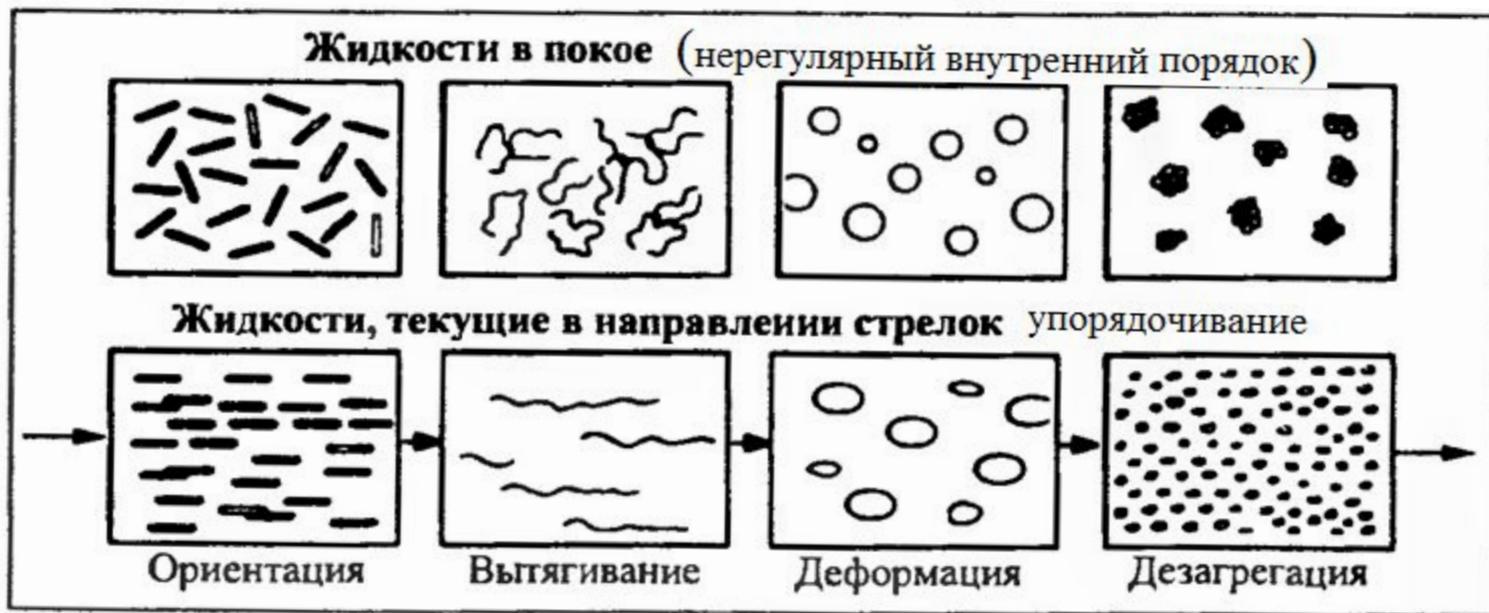
где η и K - коэффициент консистенции, зависящий от $\tau, \dot{\gamma}$, T в отличие от η в уравнении Ньютона

Псевдопластичные жидкости — так называют жидкости, проявляющие псевдопластичный характер течения при определенных величинах напряжения и скорости сдвига: **вязкость этих жидкостей снижается при возрастании скорости сдвига** (обе кривые 2). У таких жидкостей $M M P > 2 - 5$. Для них **скорость сдвига растет быстрее, чем напряжение сдвига**. Следовательно, равенство (а) сохранится в том случае, если степень « n » (индекс течения) в уравнении будет иметь значения $n < 1$.

Для псевдопластичных жидкостей $0 < n < 1$

Некоторые причины эффекта снижения вязкости при сдвиговых деформациях псевдопластичных материалов:

изменение структуры полимерной жидкости: ориентация частиц, вытягивание клубков, перестройка флуктуационной сетки зацеплений макромолекул, изменение формы частиц, распад агрегатов частиц.



Для большинства жидких материалов **эффект снижения вязкости под влиянием сдвига является обратимым** (часто он происходит с некоторым запаздыванием), т. е. жидкость восстанавливает начальную высокую вязкость при снижении скорости сдвига или в состоянии покоя

Степень снижения вязкости при возрастании скорости сдвига псевдопластичных жидкостей **не является постоянной** во всем интервале скоростей сдвига.

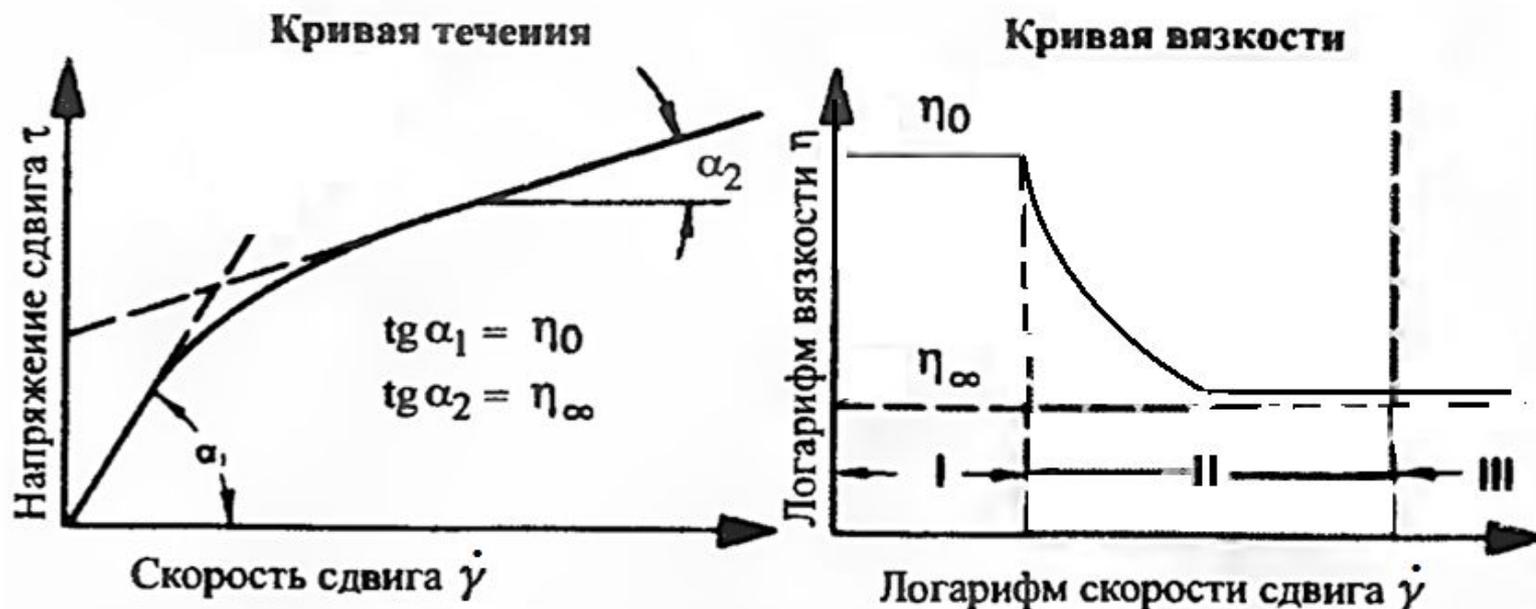
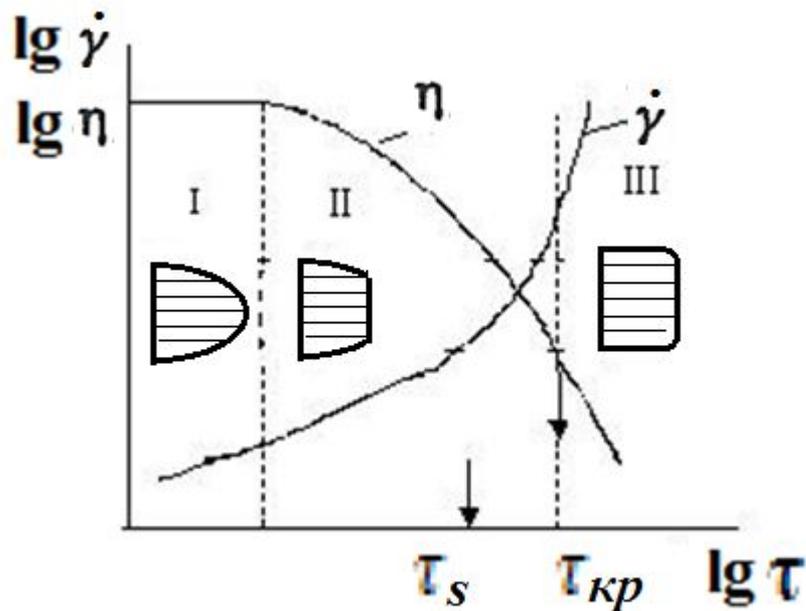


Рис. Зависимость напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига псевдопластичных жидкостей

При **очень низких** скоростях и **очень высоких скоростях сдвига** псевдопластичные жидкости ведут себя **подобно ньютоновским жидкостям** с определенной **постоянной вязкостью η_0** (наибольшая ньют. вязк.) и **η_∞** (наименьшая, предельная ньют. вязкость). **не зависящими от скорости сдвига**

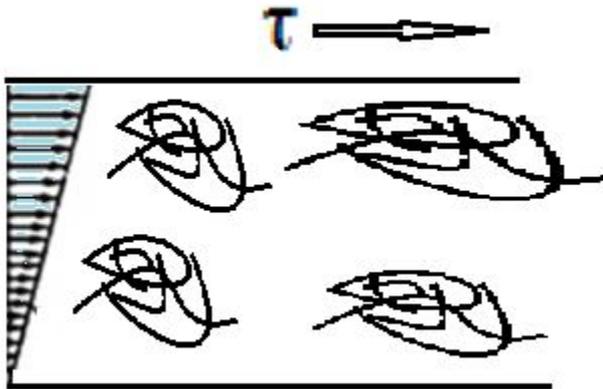
Кривая течения псевдопластичной полимерной системы



- I - прямая – течение подчиняется закону Ньютона
- II - прямая переходит в кривую, что указывает на псевдопластичный характер течения.
- III - струя перестает быть цилиндрической, сильно искажается, ее поверхность становится ребристой, срыв струи с ростом τ .

Деформации $\gamma_{эл}$ в момент срыва струи достигает 500%, а в случае полимера с широким ММР (>10) даже 800 – 1000%.

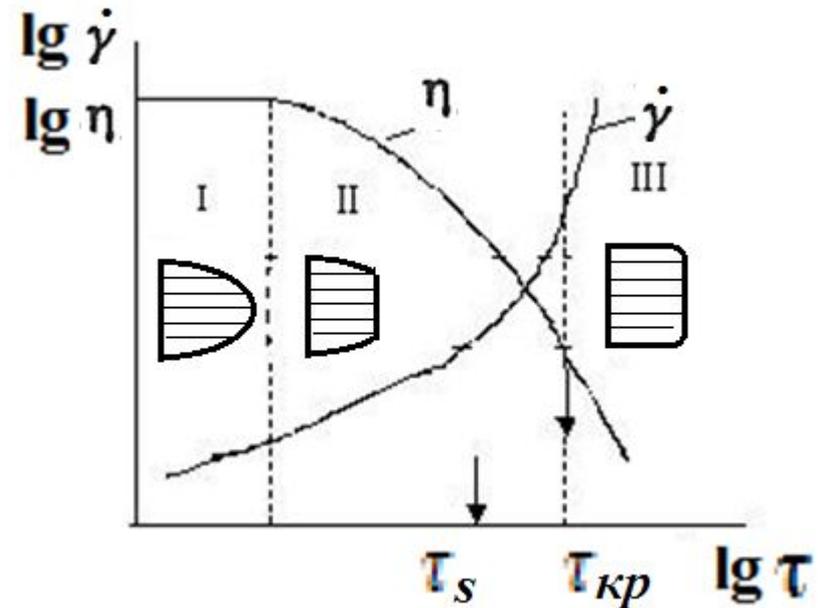
Причины проявления аномалии вязкости расплава полимера:



Из-за **градиента скорости** верхняя часть клубков перемещается быстрее, чем нижняя, что и приводит к **деформации клубка**. У клубка больших размеров разница скоростей перемещения верхних и нижних участков больше, а значит и деформация больше. Чем больше деформация клубка, тем больше упругая сила (τ_x) возвращающая клубок к его форме до деформации.

На участке II, когда напряжение достигает

некоторого значения τ_s , на поверхности струи, выходящей из канала появляется **матовость, шероховатость, но расплав при этом сохраняет способность течь**, и все изменения в потоке локализованы на поверхности, где **вблизи стенки канала развивается наибольший градиент скорости сдвига**.



Причины проявления аномалии вязкости расплава полимера:

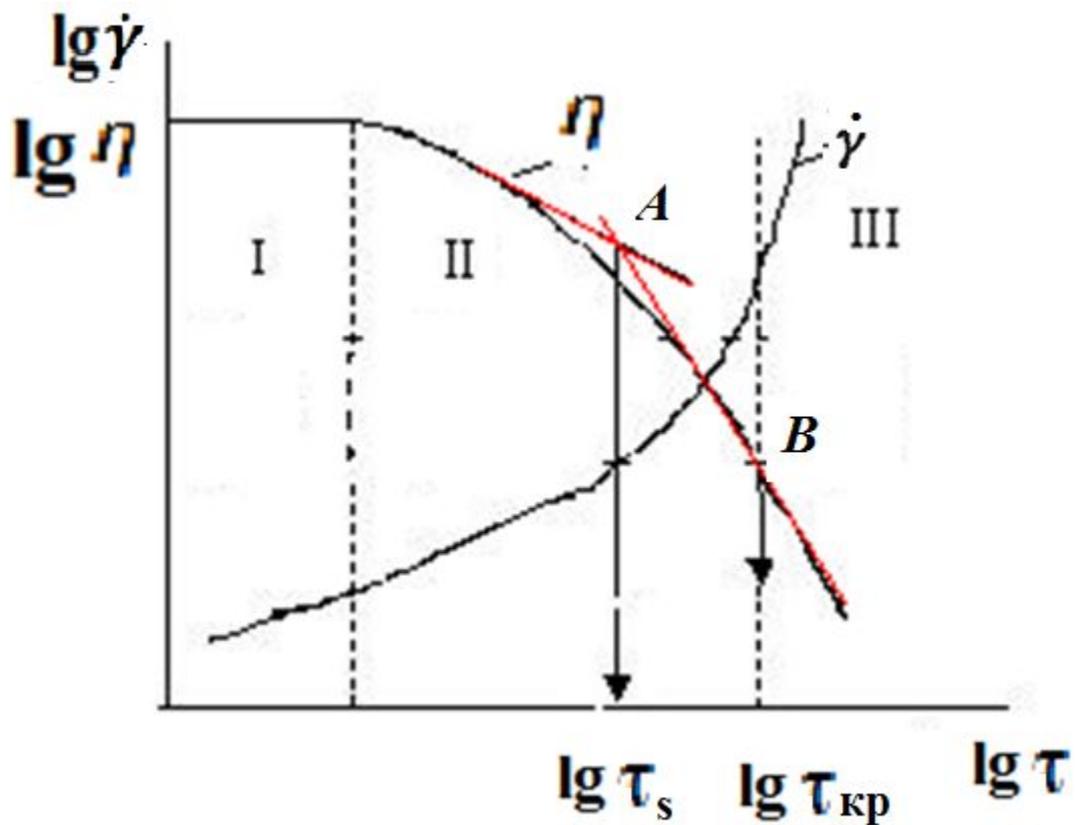
При приближении к $\tau_{кр}$ все клубки макромолекул в расплаве полимера с узким ММР (близким к 1,0) накапливают такую упругую энергию, что сегменты макромолекул не могут перемещаться под действием $\tau_{кр}$

Внутренняя упругая энергия клубков, направленная на их сокращение, на переход к свернутому состоянию, уравнивается внешним напряжением $\tau_{кр}$.
Расплав теряет способность течь, становится упругим, резиноподобным – происходит срыв струи.

Клубки высокомолекулярной фракции как бы выключаются из общего процесса течения, когда сегменты других макромолекул, перемещаясь, вызывают перемещение макромолекулы в целом. **Исключение высокомолекулярной фракции полимера из процесса** сегментального течения, приводит к некоторому падению вязкости. С ростом скорости то же произойдет со следующей фракцией. И так вплоть до момента, когда основная часть макромолекул перейдет в упруго-напряженное состояние и произойдет срыв струи.

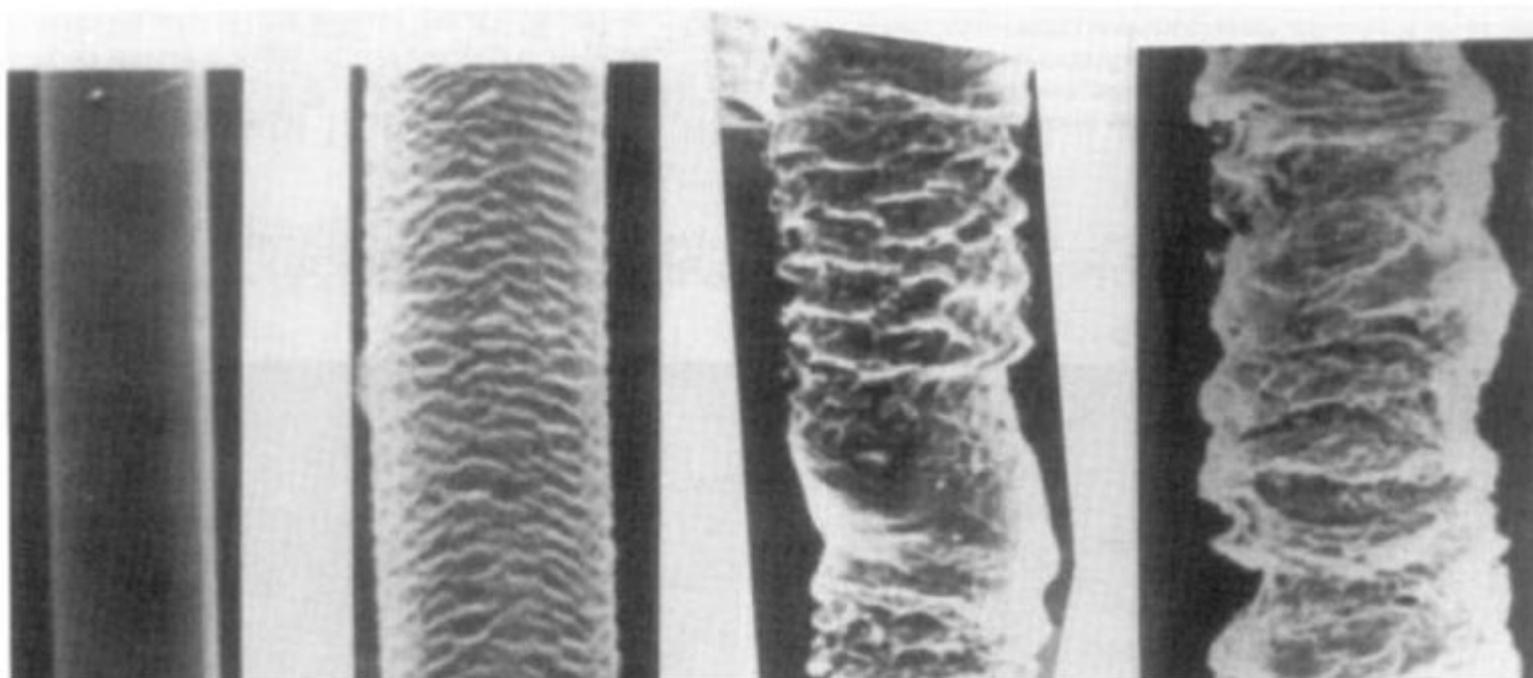
Таким образом, наблюдаем аномалию вязкости – ее зависимость от величины напряжения или скорости сдвига.

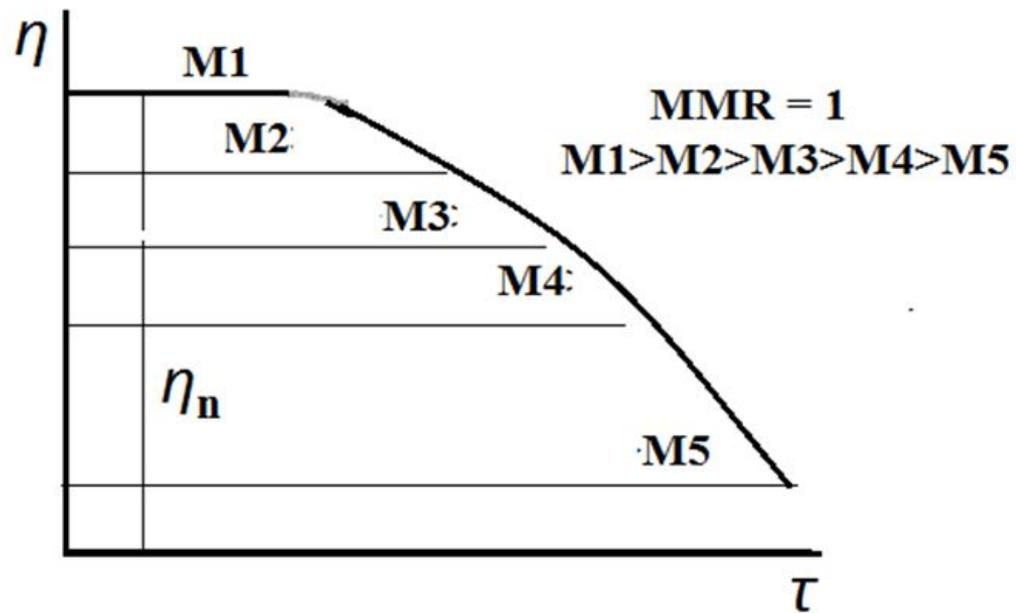
Как по кривой течения определяют значения τ_s и $\tau_{кр}$?



τ_s для расплава ПС составляет $\approx 10^5$ Па ($\tau_{кр} = 0,5 - 0,6$ МПа)

ЯВЛЕНИЕ СРЫВА СТРУИ ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА





Изменение профиля скоростей в потоке расплава при переходе I – II – III

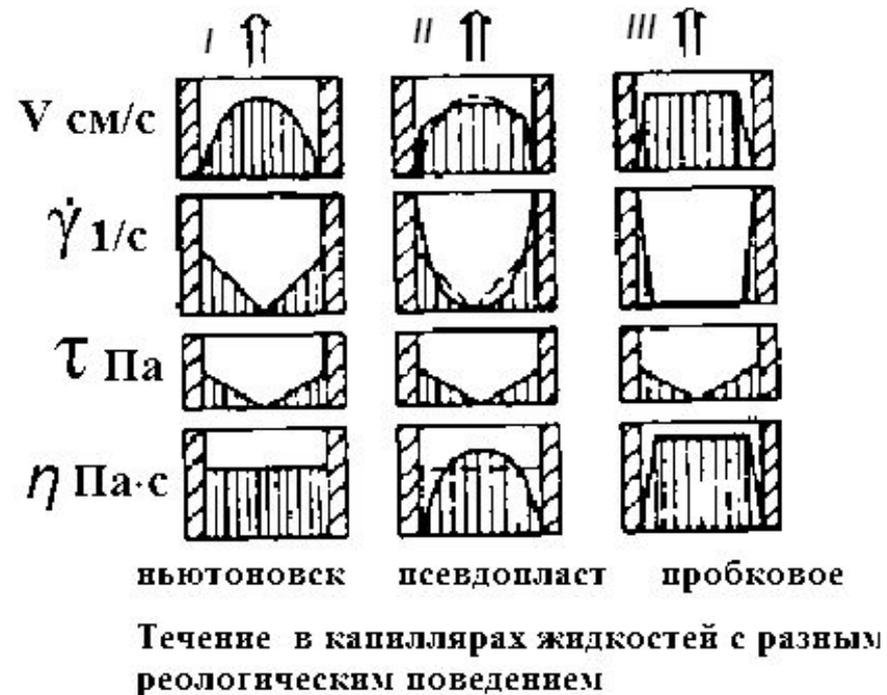
Область I - *профиль обычный параболический – ньютоновская жидкость.*

Во II области - *свойство псевдопластичности* выражается в возникновении **пробкового течения**:

слои центральной части потока движутся с одинаковой скоростью (градиент отсутствует) и на профиле скоростей образуется «площадка», характеризующая движение центральной части потока как стержня.

III область. Размер центральной зоны (стержня) растет, и после достижения

$T_{кр}$ «площадка» занимает почти весь профиль. Резкий градиент скоростей наблюдается лишь в тонком пристенном слое.



Дилатантные

жидкости

Дилатантный характер течения — **возрастание вязкости по мере увеличения скорости сдвига (или напряжения сдвига). Скорость сдвига растет в таких системах медленнее, чем напряжение сдвига.**

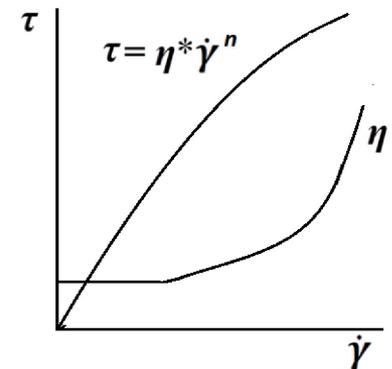
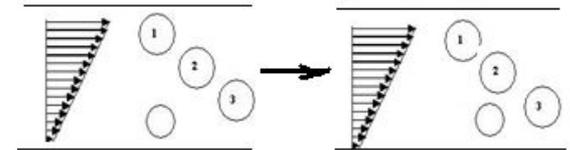
Дилатантный характер течения наблюдается у **высококонтрированных суспензий и пластизолов.**

При низкой скорости сдвига суспензия ведет себя как жидкость.

При повышении скорости сдвига одни частицы будут заклинивать другие, вызывая общее увеличение объема.

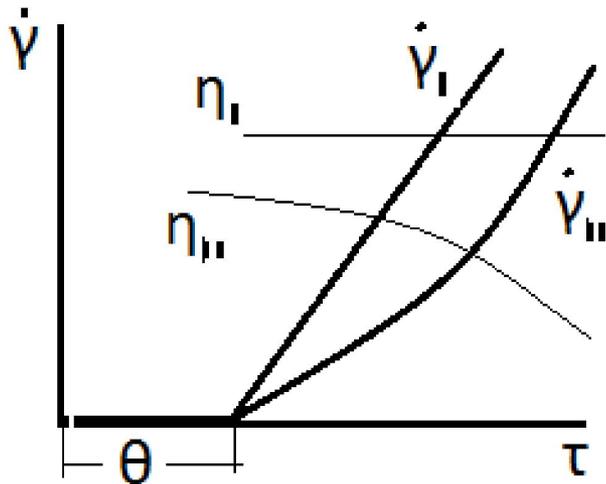
Так как пластификатора становится недостаточно для заполнения свободного объема и полного смачивания поверхности частиц ПВХ, вязкость пластизола возрастает.

В степенном уравнении для дилатантных жидкостей «n» > 1



При таком характере течения возникают проблемы при переработке, часто бывает целесообразно изменить рецептуру, чтобы снизить дилатансию.

ИДЕАЛЬНО-ПЛАСТИЧНЫЕ ЖИДКОСТИ (или тело Бингама)



Напряжение сдвига τ растет, а течение отсутствует вплоть до τ равного пределу текучести Θ .

При $\tau > \Theta$, жидкость течет либо как ньютоновская ($\dot{\gamma}_I, \eta_I$), либо, как псевдопластичная ($\dot{\gamma}_{II}, \eta_{II}$).

Уравнение течения:

$$\tau = \Theta + \eta^* \dot{\gamma}^n$$

Наличие предела текучести – признак пластичных тел, это отличает их от вязких жидкостей, где Θ – отсутствует.

- В основном ИПЖ - это дисперсии, у которых в состоянии покоя как молекулы, так и частицы, благодаря силам Ван-дер-Ваальса, полярным взаимодействиям и др. **могут образовывать пространственную сетку**, ограничивающую перемещение элементов объема и придающую этому материалу характер твердого тела *с бесконечно высокой вязкостью в покое или при малых напряжениях сдвига*.
- Типичными веществами, обладающими пределом текучести, являются буровые растворы для нефтяных скважин, пластичные смазки, губная помада, зубная паста и натуральный каучук.

ТИКСОТРОПНЫЕ СИСТЕМЫ

ТИКСОТРОПИЯ – способность некоторых дисперсных систем обратимо разжижаться

при достаточно интенсивных **механических воздействиях** (перемешивании, встряхивании) и **отвердевать** (терять текучесть) при пребывании **в покое**.

Тиксотропия имеет большое значение

при применении материалов в промышленности.

“Верхняя кривая” (1) – режим равномерного возрастания скорости сдвига.

“Нижняя кривая” (2) - режим снижения скорости сдвига. Кривая (2) может совпадать с “верхней кривой” или располагаться ниже ее.



Физическое взаимодействие между частицами приводит к возникновению связей между ними и **образованию в системе трехмерной сетчатой структуры, которую часто называют «гелем».**

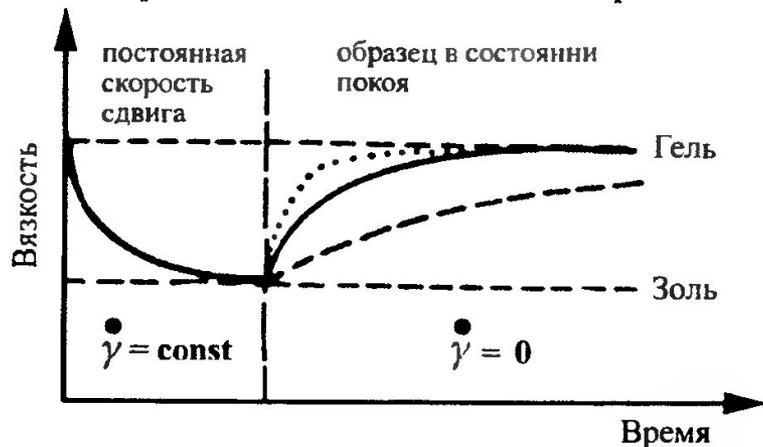
Связи довольно легко разрываются, когда дисперсия подвергается сдвигу в течение длительного времени.

Под воздействием **постоянной скорости сдвига в течение определенного периода времени** сетка разрушается и вязкость асимптотически **снижается**, достигая при данной скорости сдвига самого низкого уровня. Такой минимальный уровень вязкости соответствует дисперсии в состоянии «золь».



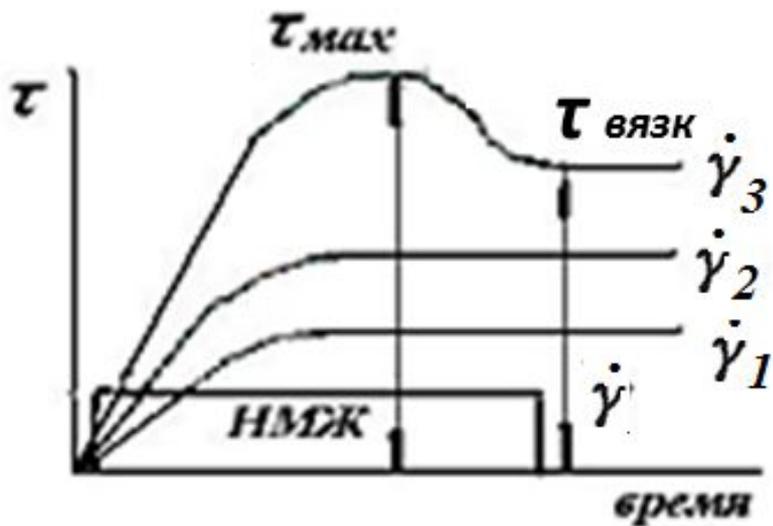
Переход «геля» в «золь» и обратно многократно воспроизводим.

Кривая изменения вязкости от времени



Тиксотропная жидкость характерна тем, что способна **восстанавливать свою структуру** всякий раз, когда **остается в покое** в течение достаточно продолжительного периода времени.

Для некоторого *высокого* значения скорости сдвига флуктуационная *сетка не успевает разрушиться под действием теплового движения*, для этого требуется механическое *напряжение τ_{max}* , которое может быть в несколько раз выше, чем $\tau_{вязк}$, необходимое для поддержания течения ВМЖ.



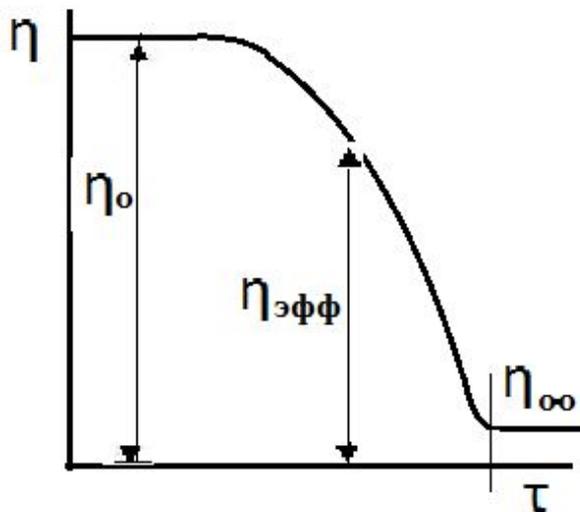
Полная кривая течения: область ньютоновского течения (η_0)

область аномалии вязкости ($\eta_{эфф}$), область течения с «предельно разрушенной макроструктурой» (η_{∞}), когда течение идет только за счет растворителя.

Полная кривая может быть получена только для растворов полимеров.

В расплавах получен

отствует срыв струи.



$$\eta_{\infty} > \eta_{ра-ля}$$

$$\eta_{\infty} = f(\text{конц. полим.})$$