

В. И. Карцовник, В. В. Пелех

## О механизме течения полимеров

### Резюме.

Обсуждается неньютоновское течение полимерных расплавов. Экспоненциальное падение эффективной (apparent) вязкости в соответствии с известной формулой Эйринга из-за уменьшения энергии активации на величину, пропорциональную напряжению сдвига, не учитывает особенности полимерной структуры. Предлагается рассмотреть механизм течения макромолекул с учетом конформационных изменений полимерной цепи. Возникающая при растяжении полимерной цепи упругость носит энтропийный характер и может явиться причиной, способствующей при тепловых флуктуациях уменьшению энергии активации переходов молекулярно-кинетических единиц цепочки в новое положение равновесия в направлении течения расплава. В этом случае энергия активации перехода будет уменьшаться на величину, пропорциональную обратимой высокоэластической составляющей деформации сдвига полимера, возникающей в ходе его течения.

Известная при изучении течения конденсированных сред нелинейная зависимость вязкости от скорости сдвига наблюдается для большинства полимерных сред – расплавов и растворов полимеров. Она выражается в уменьшении эффективной, или кажущейся, вязкости  $\eta$ , определяемой как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига:

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

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [1] элементарный акт процесса течения жидкости под влиянием внешней силы заключается в перескоке молекулы жидкости в результате теплового движения из одного положения равновесия в другое, в соседнее свободное место – «дырку» (рис 1). Для этого перескока требуется определенная энергия, называемая по аналогии с химическими реакциями энергией активации  $E_0$ . По теории абсолютных скоростей реакций при рассмотрении движения под действием напряжения  $\tau$  слоя жидкости, находящегося на расстоянии  $\lambda_1$  относительно второго слоя, при разнице в скоростях движения этих слоев  $\Delta u$  коэффициент вязкости  $\eta$  можно определить как:

$$\eta = \tau \lambda_1 / \Delta u \quad (2)$$

На рис.1 показана схема процесса перехода в вакансию – “дырку”, в модельной системе из набора сферических частиц, условно представляющих молекулярно-кинетические единицы.

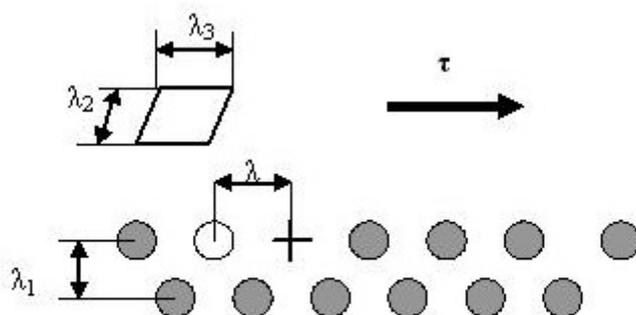


Рис.1. Схема, иллюстрирующая переход молекулярно-кинетической единицы в жидкости из одного равновесного положения в другое ( по Г.Эйрингу) .

Согласно Эйрингу [1] при приложении силы, заставляющей жидкость течь, высота потенциального барьера в направлении приложенной силы с учетом расстояний между сферическими частицами, указанными в модельной схеме на рис.1, уменьшается на величину  $A = \frac{1}{2} \tau \lambda_2 \lambda_3 \lambda$ . Здесь  $\lambda_3$  и  $\lambda_2$  - среднее расстояние между двумя соседними молекулами движущегося слоя вдоль ( $\lambda_3$ , рис.1) и перпендикулярно ( $\lambda_2$ , рис.1)

направлению течения, а  $\lambda$  - расстояние между двумя положениями равновесия в направлении течения. Удельная скорость течения (число переходов молекулы через барьер за одну секунду) в этом направлении выразится как:

$$k_{\tau} = \frac{kTF_a}{hF} e^{-(E_0-A)/kT} \quad (3)$$

где  $k$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура,  $F_a$  и  $F$  - суммы состояний на единицу объема для молекулы, находящейся в активированном и исходном состояниях соответственно,  $h$  - постоянная Планка,  $E_0$  - энергия активации, определяемая высотой потенциального барьера в отсутствие внешней силы.

Удельная скорость в обратном направлении, когда высота барьера увеличивается на ту же величину  $A = \frac{1}{2} \tau \lambda \lambda_2 \lambda_3$ , будет равна

$$k_b = \frac{kTF_a}{hF} e^{-(E_0+A)/kT} \quad (4)$$

Так как действительная скорость течения жидкости  $\Delta u$  в прямом направлении под действием сдвигового напряжения  $\tau$  равна  $(k_{\tau} - k_b)\lambda$  (молекула, переходя вершину барьера, проходит расстояние  $\lambda$ ), то в соответствии с уравнениями (3) и (4),

$$\Delta u = \lambda k' (e^{-(E_0-A)/kT} - e^{-(E_0+A)/kT}), \quad (5)$$

где  $k' = \frac{kTF_a}{hF}$ .

Используя (2) и (5) получим формулу Эйринга для вязкого течения:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\lambda_1 \tau}{\lambda k' (e^{-(E_0-A)/kT} - e^{-(E_0+A)/kT})} = \\ &= \frac{\lambda_1 \tau}{\lambda k' e^{-E_0/kT} (e^{0,5\tau\lambda_2\lambda_3\lambda/kT} - e^{-0,5\tau\lambda_2\lambda_3\lambda/kT})} = \\ &= \frac{\lambda_1 \tau}{2\lambda k' e^{-E_0/kT} \sinh(\tau\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT)} \end{aligned} \quad (6)$$

При условии, что  $\tau\lambda_2\lambda_3\lambda$  больше  $2kT$ , тем более с ростом  $\tau$ , имеем:

$$\sinh \frac{\tau\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT} \approx \frac{1}{2} e^{\tau\lambda_2\lambda_3\lambda/2kT} \quad (7)$$

и уравнение (6) можно записать в виде:

$$\eta = \frac{\lambda_1 \tau}{\lambda k' e^{-(E_0-A)/kT}} \quad (8)$$

Принимая, что величины  $\lambda$  и  $\lambda_1$  одного порядка, уравнение (8) можно записать в виде:

$$\eta = B\tau e^{(E_0 - \delta\tau)/kT}, \quad (9)$$

где  $B = \frac{hF}{kTF_a}$  - предэкспоненциальный множитель,  $\delta = \frac{1}{2} \lambda_2 \lambda_3 \lambda$  - коэффициент «вязкостного объема» по Эйрингу [1]. Эта форма зависимости вязкости от напряжения сдвига указывается Эйрингом [1] в предположении, что величина  $\tau \lambda_2 \lambda_3 \lambda$  становится больше  $2kT$ .

При сравнительно небольшом диапазоне изменения условий деформирования удается представить ход кривых течения в соответствии с формулой (9). Однако, при расширении диапазона скоростей сдвига кривые течения существенно отклонялись от этой зависимости. Поэтому были предприняты попытки обобщения формулы Эйринга с учетом наличия в аномально-вязких жидкостях различных типов молекулярно-кинетических единиц, обладающих разными характерными размерами и разными величинами времени релаксации. Такие многопараметрические уравнения Пауэлла-Эйринга, Ри-Эйринга и другие лучше описывали ход кривых течения, но применялись как эмпирические [2]. Но основное принципиальное ограничение применимости формулы Эйринга связано с тем, что ее вывод относится к описанию свойств чистовязкой жидкости, без учета таких фундаментальных свойств полимеров, как вязкоупругость и высокоэластичность. Между тем подавляющее большинство низкомолекулярных жидкостей подчиняются закону течения Ньютона и не имеют аномалий вязкости, присущих практически всем полимерным расплавам и растворам.

Поэтому для объяснения аномалии вязкости были предложены различные теории, использующие представления о разрушении в ходе течения тиксотропной структурированной полимерной или вообще любой аномально-вязкой системы по мере увеличения скорости и напряжения сдвига [3]. Для полимерных систем широко использовались концепции сеточного строения полимерных систем [4] (теория Graessley), гидродинамические эффекты вращающихся в потоке макромолекулярных клубков [5] (Bueche), теории нелинейной вязкоупругости [6], позволяющие подбирать такие операторы и функции в реологических уравнениях состояния теории вязкоупругости [7], для которых экспериментальные данные удовлетворительно описывались. К настоящему времени накоплено множество эмпирических формул [8], согласующихся с теми или иными экспериментальными данными.

Мы предлагаем другое объяснение экспоненциальной зависимости вязкости полимерных систем от приложенных напряжений. Для этого в схеме Эйринга, учитывающей снижение энергии активации при переходе молекулярно-кинетической единицы в новое положение равновесия – «дырку», следует указать не изолированную молекулярно-кинетическую единицу, а макромолекулярную цепочку, прочно связывающую такие единицы между собой при всех изменениях конформации цепи. Растяжение цепочки [9] под действием соударений соседних атомов в ходе течения жидкости при приложении внешнего сдвигового напряжения  $\tau$  приводит к возрастанию энтропийной упругости цепи, что хорошо известно из статистической теории высокоэластичности [10].

Можно предположить в связи с этим, что на атом растянутой вдоль течения жидкости макромолекулы при его тепловых колебаниях действует сила энтропийной упругости цепи, и тем большая, чем сильнее развернута цепь от равновесного для данной температуры размера макромолекулярного клубка. Именно эта сила  $\tau_e$ , воздействующая на атом полимерной цепи, перепрыгивающий в новое положение

равновесия в результате тепловых флуктуаций (см. схему на рис.2), и уменьшает энергию активации перехода.

На рис.2 схематически показан переход молекулярно-кинетической единицы полимерной цепи (белый кружок) в свободную вакансию, обозначенную на рисунке крестиком. Конформация растянутой полимерной цепи, стремящейся свернуться в более вероятную для данной температуры конформацию, показана на рисунке черными кружками. Для простоты рассуждения примем, что растянутая макромолекула лежит

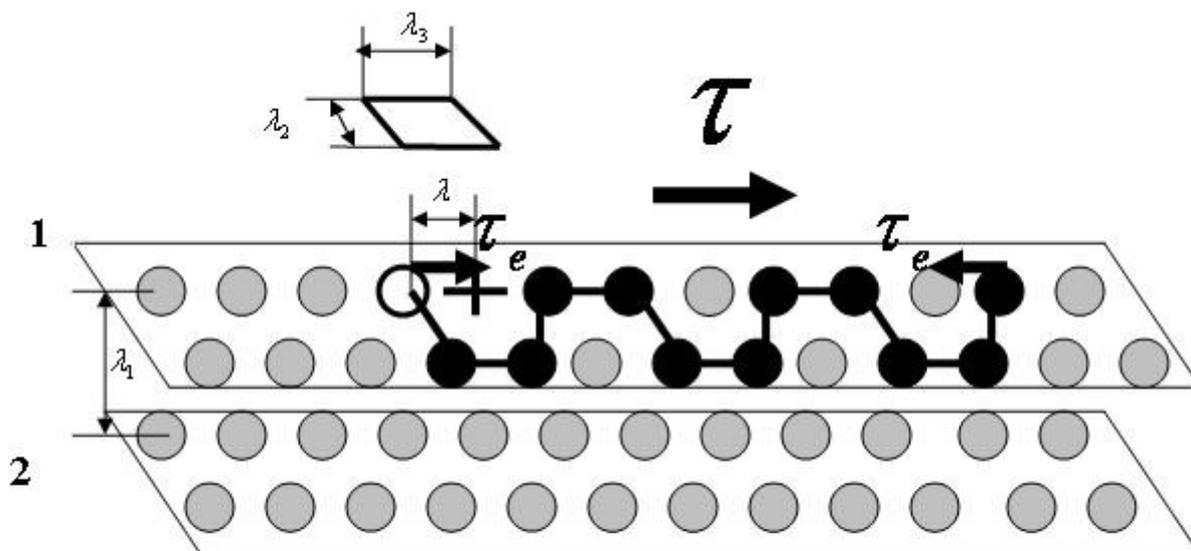


Рис.2. Схема, иллюстрирующая переход молекулярно-кинетической единицы растянутой полимерной цепи в новое равновесное положение при течении двух плоскостей жидкости с разными скоростями относительно друг друга.

вся в плоскости 1, которая движется под действием внешней силы со скоростью  $\Delta u$  относительно ниже лежащей плоскости 2.

Из термодинамической и статистической теории высокоэластичности известно, что сила энтропийной упругости макромолекулы  $f$ , пропорциональна расстоянию  $r$  между концами макромолекулярного клубка [11]:

$$f = \frac{3kT}{Nl^2} r, \quad (10)$$

где  $N$  - число звеньев в цепи,  $l$  - длина звена,  $k$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

Увеличение упругости каучука с ростом температуры экспериментально подтвердило энтропийный характер упругости макромолекул. Однако, рассмотрение процессов деформирования и течения полимерных материалов привело также к необходимости учета влияния зацепления и переплетения макромолекулярных цепей при их взаимном перемещении, т.е. появления флуктуационной сетки физических

связей [6,12,13]. Такие связи, а тем более химические связи между макромолекулами, приводят к появлению больших обратимых высокоэластических деформаций, в том числе и в ходе течения расплавов и растворов полимеров [14,15]. При этом изменение конформаций больших отрезков цепи между узлами в ходе деформации сетки приводит к увеличению энтропийной упругости материала. Статистическая теория высокоэластической деформации трехмерных сеток для деформации сдвига  $\gamma_e$  дает следующее выражение [11]:

$$\tau_e = nRT\gamma_e = G_e\gamma_e, \quad (11)$$

где  $\tau_e$  - напряжение сдвига при деформации сетки,  $n$  - число молей цепей сетки в 1 см<sup>3</sup> материала,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура,  $\gamma_e$  - высокоэластическая деформация сдвига,  $G_e$  - модуль сдвига для высокоэластической сетки.

Скорость течения верхнего слоя молекул (плоскость 1), включающих звенья растянутой полимерной цепи (рис.2), относительно второго слоя молекул (плоскость 2) под действием внешнего напряжения сдвига  $\tau$  в соответствии с формулой (2)

составляет  $\Delta u = \frac{\tau\lambda_1}{\eta}$ . С этой скоростью молекулярно-кинетическая единица растянутой

цепи в первом слое молекул попадает в вакансию в ходе течения жидкости. С другой стороны, перескоку кинетической единицы макромолекулы в ближайшую к ней «дырку» способствует энтропийная упругость макромолекулы, растянутой в ходе сдвигового течения жидкости. При этом происходит уменьшение энергии активации перехода в новое положение равновесия (вакансию) на величину силы, стремящейся свернуть растянутую макромолекулу, т.е. на величину напряжения сдвига для высокоэластической сетки  $\tau_e = G_e\gamma_e$ . Сумма скоростей перехода молекулярно-кинетической единицы через энергетический барьер в прямом и обратном направлении в новое положение равновесия (в вакансию) равна той же величине скорости течения  $\Delta u$ . В противном случае макромолекула начала бы сворачиваться или разворачиваться. В стационарном режиме течения при заданной скорости течения длина макромолекулы (или ее межузловой цепи) в развернутом состоянии, определяющая высокоэластическую обратимую деформацию  $\gamma_e$ , является постоянной и обеспечивает напряжение сдвига  $\tau_e$  в равновесии с заданной скоростью течения  $\dot{\gamma}$ . Отсюда, принимая, что энергия активации уменьшается на величину силы энтропийной упругости  $\tau_e$  и в соответствии с выше приведенным расчетом Эйринга, можем записать следующее выражение:

$$\eta = B\tau e^{(E_0 - \delta G_e\gamma_e)/kT}, \quad (12)$$

где  $\eta$  - измеряемая эффективная вязкость течения при сдвиге,  $\tau$  - измеряемое в ходе течения напряжение сдвига,  $B$  - предэкспоненциальный множитель,  $E_0$  - энергия активации течения,  $G_e$  - высокоэластический модуль сдвига,  $\gamma_e$  - высокоэластическая деформация сдвига,  $\delta$  - объемный коэффициент, связанный со строением полимера и условиями режима сдвига. Т.е. при течении полимера его вязкость  $\eta$  экспоненциально зависит от величины его высокоэластической обратимой деформации  $\gamma_e$ .

Для проверки этой формулы можно использовать экспериментальные данные по измерению кривых течения полиизобутилена из работы Виноградова и сотрудников [16]. В этой работе приведены полные кривые течения полиизобутилена при пяти температурах в широком интервале напряжений сдвига  $\tau$  и скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$ , а также измерены обратимые высокоэластические деформации  $\gamma_e$  полимера после остановки ротора вискозиметра для тех же напряжений и скоростей сдвига. Для этих же данных в работе [8] на рис.5.2 показана также сильная аномалия вязкости, при которой величина вязкости с ростом скорости сдвига падает больше, чем в 20 раз.

Проверку применимости формулы (12) можно сделать при определении высокоэластической обратимой деформации при исследовании течения полимерных систем в широких интервалах напряжений и скоростей сдвига. При этом удобно воспользоваться выражением [см. формулы (1) и (12)]:

$$\frac{\eta}{\tau} = \frac{1}{\dot{\gamma}} = B \exp(E_0 - \delta G_e \gamma_e) / kT \quad (13)$$

Подставляя  $nRT$  в формулу (13) вместо  $G_e$  из формулы (11), после логарифмирования можно записать:

$$\ln \frac{1}{\dot{\gamma}} = (\ln B + \frac{E_0}{kT}) - \delta' \gamma_e, \quad (14)$$

где  $\delta' = \delta n \frac{R}{k}$  определяется по наклону прямых из зависимостей  $\ln \frac{1}{\dot{\gamma}}$  от  $\gamma_e$ .

В работе [16] приведены данные по зависимости высокоэластических деформаций полиизобутилена от логарифма скоростей сдвига при установившемся течении для разных температур. Пересчитав эти данные для зависимости логарифма обратной скорости сдвига от высокоэластической деформации, можно видеть хорошее соблюдение линейной зависимости этих величин (рис.3) в соответствии с формулой

(14). Величина  $\delta$ , определенная по углу наклона зависимости  $\ln \frac{1}{\dot{\gamma}}$  от  $\gamma_e$  на рис. 3

при 23°C и  $n = 10^{-4}$ , равна  $4,4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$ .

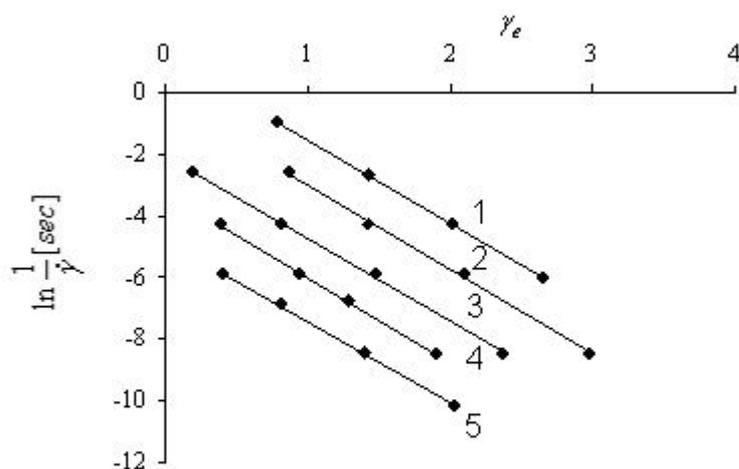


Рис.3. Зависимость между логарифмом обратной скорости сдвига и высокоэластической деформацией полиизобутилена при установившемся течении. Температура, °С: 1 – 22; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 100.

Линейная зависимость логарифма величины  $1/\dot{\gamma}$  от высокоэластической деформации  $\gamma_e$  подтверждает применимость предлагаемого подхода для объяснения аномалии вязкости полимерных систем.

Параллельность прямых зависимостей  $\ln 1/\dot{\gamma}$  от  $\gamma_e$  для разных температур также подтверждает правомерность использования энтропийного подхода к описанию механизма течения полимеров.

В заключение следует отметить, что указанный подход, по-видимому, можно распространить также на течение любых конденсированных сред, в которых возможно кооперативное взаимодействие тех или иных взаимосвязанных элементов структуры материала и их воздействие на соседние атомы, перемещающиеся в материале.

## *Литература*

- [1] Glasston S, Laidler KJ, Eyring H: The Theory of Rate Processes, New York and London (1941).
- [3] Denny DA, Brodkey RS, J. Appl.Phys. (1962) v.33, №7, 2269-2274
- [4] Graessley WW, J.Chem.Phys. (1965) v.43, №8, 2696-2703.
- [5] Bueche F, J.Chem.Phys, (1954) v.2, №9, 1570-1576.
- [6] Carreau PJ, De Kee DCR, Chabra RP: Rheology of Polymer Systems, Principles and Applications, Hanser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati (1997).
- [7] Spriggs TW, Chem. Eng. Sci. (1965) v.20, №11, 931-940.
- [8] Vinogradov GW, Malkin AYa: The Rheology of Polymer , Khimiya, Moscow (1977) (in Russian).
- [9] Kroeger M: NEMD Computer Simulation of Polymer Melt Rheology, **5**, Appl. Rheol. (1995) 66-71.
- [10] Treloar LRG: The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford, England (1967).
- [11] Tobolsky AV: Properties and Structure of Polymers, John Wiley & Sons, New York-London (1960).
- [12] Voigt H: Investigation of the Entanglement Network in Polymer Melts, **7**, Appl. Rheol. 105-110, (1997).
- [13] Tanner RI, Zdilar AM, Nasser S: Recoil from Elongation Using general Network Models, Rheol. Acta 44 (2005) 513-520.
- [14] Vinogradov GV: Structure and Rheological Property of Polymers, Mekh. Polim. № 1 (1975) 160-172.
- [15] Malkin AYa: High Elasticity and Viscoelasticity of Melts and Solutions of Polymers on Shear Flow, Mekh. Polim. № 1 (1975) 173-187. (in Russian)
- [16] Vinogradov GV, Malkin AYa., Shumsky VF: High Elasticity, Normal and Shear Stresses on Shear Deformation of Low-molecular-weight Polyisobutylene, Rheol. Acta **9** (1970) 155-163.

Кандидат химических наук В.И.Карцовник

Член правления общества KIW-Gesellschaft e.V.  
Bautzner Straße 20 НН,  
01099 Dresden, Deutschland  
Tel. +49 (0)351 563 31 69,  
Fax.: +49 (0)351 563 31 69,  
E-Mail: [kiw\\_dd@arcor.de](mailto:kiw_dd@arcor.de)

Домашний адрес:  
Homilius Str.5  
01139 Dresden  
Tel/Fax: 0351/84 92 316  
E-mail: [ykartsovnik@web.de](mailto:ykartsovnik@web.de)

Кандидат химических наук В.В.Пелех

Главный технолог ЗАО «ТВИНС ТЭК»  
ул. Большая Очаковская, д. 44, офис 9  
119361, Москва, Россия  
Тел./факс: 007-(495) 974-96-99, 974-96-98

Домашний адрес:  
Ул. Введенского 10, корпус 1, кв. 178  
117342 Москва, Россия  
Тел. 007-(495)-333-81-96  
E-mail: [pelekh@list.ru](mailto:pelekh@list.ru)