

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ, Т. И. КОРОТИНА

**СООТНОШЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ, ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ
НАПРЯЖЕНИЙ И ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ
В ПРЕДСТАЦИОНАРНОЙ СТАДИИ ДЕФОРМАЦИИ
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ
В ИНТЕРВАЛЕ ВЫСОКИХ СКОРОСТЕЙ ДЕФОРМАЦИИ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 28 VI 1971)

В реологии полимеров и их концентрированных растворов в настоящее время уделяется много внимания нормальным $P_n \equiv P_{11} - P_{22}$, тангенциальным $P_{\tau} \equiv P_{21}$ напряжениям и обратимой деформации γ_e , возникающим при сдвиге. Для стационарного потока согласно Вейссенбергу (см. (1)) $P_n = P_{\tau}\gamma_e$, согласно Лоджу (2) для стесненного потока (в приборах) $P_n = 2P_{\tau}\gamma_e$. В (3) экспериментально подтверждалась применимость первого, а в (4) — второго уравнений. Было показано (5a), что для текущих полимерных систем большое и самостоятельное значение имеет предстационарная стадия деформации, в которой P_n , P_{τ} и γ_e являются функцией полной деформации γ и при не очень низких скоростях деформации $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$ проходят через максимумы P_{nr} , $P_{\tau r}$ и $\gamma_{e \max}$. Предполагалось (5b), что в принципе три величины могут быть связаны между собой в предстационарной стадии посредством упомянутого уравнения (рассматривалось первое), так же как и в стационарном потоке, однако отмечалось, что ввиду сложного набора элементов структуры это не обязательно.

Далее, было установлено, что в интервале средних $\dot{\gamma}$ значение P_{nr} лежит не между $P_{\tau r}$ и $\gamma_{e \max}$, как предполагалось (5b), а за ними (5a) и что (P_n) при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{nr}$ остается ниже (P_n)_{выч} и начинает совпадать с (P_n)_{выч} (по уравнению Лоджа) при переходе через $\dot{\gamma}_{nr}$ к стационарному потоку (5d). Несовпадение положений P_{nr} , $P_{\tau r}$ и $\gamma_{e \max}$, измеренных методами, аналогичными нашим, было найдено и в (6). Все исследования P_{nr} проводились до настоящего времени только при низких и средних $\dot{\gamma}$. В связи с этим вопрос о соотношении P_n , P_{τ} и γ_e в предстационарной стадии и скоростей их релаксации нельзя считать решенным. На основе данных (7a) было принято (5d), что три параметра отражают специфику разных элементов структуры: P_{τ} при средних $\dot{\gamma}$ — в основном деформацию и разрушение мелких сегментных быстро релаксирующих зацеплений, γ_e и P_n — более длинных и сильнее вытянутых цепей. В связи с этим уравнение можно написать как $P_n = 2k_1 P_{\tau} k_2 \gamma_e$, где k_1 и k_2 коэффициенты, отражающие степень зависимости P_n от P_{τ} и от γ_e . Установлено (7b), что при переходе к высоким $\dot{\gamma}$ кривые $P_{\tau}(\dot{\gamma})$ для 5% раствора полиизобутилена (ПИБ) в вазелиновом масле приобретают S-образность с резко выраженным подъемом P_{τ} перед $P_{\tau r}$, связанным с предельным растяжением цепей полимерной сетки переплетений. Можно было допустить, что в условиях высоких $\dot{\gamma}$ величина P_n тоже будет расти одновременно с P_{τ} .

В данной работе выбран 6% раствор ПИБ в вазелиновом масле и применен комплексный эластовискозиметр-5 с конусом и диском, снабженный,

помимо приспособлений для измерений больших P_τ и γ_e (модель 4) (^{7b}), также и устройством аналогичным (^{5b}), но для измерений очень больших P_n при высоких $\dot{\gamma}$. На рис. 1а показаны кривые для $\dot{\gamma} = 272 \text{ сек}^{-1}$, из которых следует, что в этом случае максимумы всех трех параметров совпадают по положению на оси γ , т. е. $\gamma_{nr} = \gamma_{tr} = \gamma_m$. Этот результат имеет принципиальное значение. Величины P_n вначале, при $\gamma < \gamma_{nr}$, много меньше вычисленных по уравнению Лоджа, но приближаются к ним на ветви крутого подъема и удовлетворяют уравнению $P_{nr} = 2P_{tr}\gamma_{e\max}$ в мак-

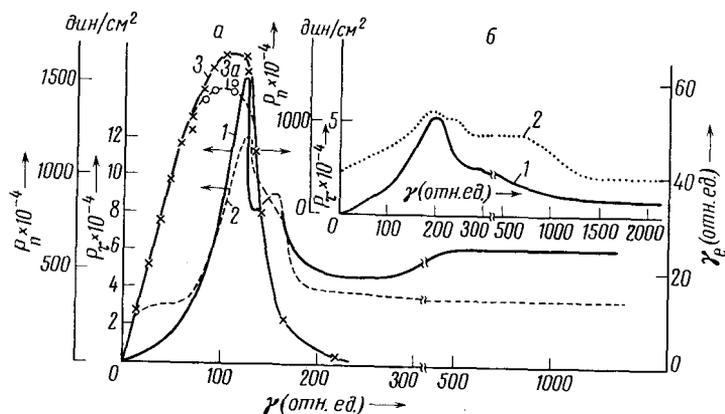


Рис. 1. А: 1 — $P_n(\gamma)$, 2 — $P_\tau(\gamma)$, 3 — $\gamma_e(\gamma)$ (каждая точка в максимуме для новой порции раствора); 3а — величины γ_e при последовательных измерениях с одной порцией раствора. Все кривые при $\dot{\gamma} = 272 \text{ сек}^{-1}$. Б — кривые $P_n(\gamma)$ (1) и $P_\tau(\gamma)$ (2) при $\dot{\gamma} = 168 \text{ сек}^{-1}$.

симуме. Интересно, что огромная величина $P_{nr} = 1,5 \cdot 10^7 \text{ дин/см}^2$ обусловлена гигантской $\gamma_{e\max} = 66 \text{ отн.ед.}$ при сравнительно низком $P_{tr} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ дин/см}^2$. Кривые $P_n(\gamma)$ и $P_\tau(\gamma)$ (рис. 1а) s-образны и имеют крутые почти линейные подъемы перед P_{nr} и P_{tr} , резкие спады и небольшие площадки за ними, после чего наступает квазистационарное течение. В этих частях кривые напряжений симбатны. Однако в самом начале ход кривых $P_n(\gamma)$ и $P_\tau(\gamma)$ не совпадает: P_τ растет скачкообразно и проходит через площадку, что объясняется деформированием большого числа мелких сегментных зацеплений, слабо влияющих на P_n . Последнее повышается постепенно, площадки не имеет и растет сильно после разрушения сегментных зацеплений, при сильном растяжении цепей. Одновременно часть цепей сетки разрушается, о чем можно судить по загибающейся вправо кривой $\gamma_e(\gamma)$ после почти линейного участка ($\gamma > 46$).

Особенностью кривой $\gamma_e(\gamma)$ рис. 1а является быстрый спад γ_e почти до нуля за максимумом. Так как P_n и P_τ при этом остаются высокими, то $(P_n)_{\text{опыт}}$ начинает сильно превышать $(2P_\tau\gamma_e)_{\text{выч}}$. Сильное снижение γ_e обусловлено разрушением элементов структуры (^{7a}), однако чрезмерное снижение γ_e позволяет предполагать и побочные причины, например, отрыв раствора от поверхности диска в приборе, что возможно при $\dot{\gamma} > \gamma_{hi} / \theta_i$, когда система «отвердевает». В этом случае высокое P_n/P_τ может отражать фактически продолжающую действовать большую эластичность γ_e , но непонятно, почему P_τ не падает одновременно с γ_e до ничтожной величины. Несмотря на успех в выяснении соотношений P_n , P_τ и γ_e в предстационарной стадии, возникают неясности о стационарном потоке.

Низкая величина P_n при малых γ показывает, что в интервале высоких $\dot{\gamma}$ соотношение P_n , P_τ и γ_e может продолжать соответствовать интервалу средних $\dot{\gamma}$. Действительно, при $\dot{\gamma} = 92; 61,6; 40,6$ и $27,2 \text{ сек}^{-1}$ кри-

вые $P_n(\dot{\gamma})$ и $P_\tau(\dot{\gamma})$ (рис. 2) имеют P_{nr1} и $P_{\tau r1}$, не совпадающие по положению на оси ($\dot{\gamma}_{nr1} > \dot{\gamma}_{\tau r1}$). При $\dot{\gamma} = 27,2$ и $40,6$ сек $^{-1}$ за P_{nr} и $P_{\tau r}$ имеются минимумы P_{nmin} и $P_{\tau min}$ и затем подъем до равновесных P_{ns} и $P_{\tau s}$, что соответствует (5б, д). Однако при $\dot{\gamma}$ равных $61,6$ и $92,2$ сек $^{-1}$ появляются отчетливые вторые максимумы P_{nr2} и $P_{\tau r2}$, из которых P_{nr2} особенно интен-

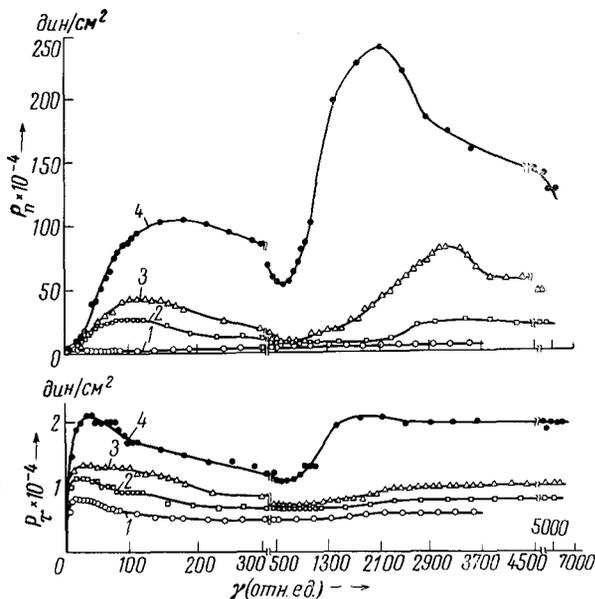


Рис. 2. Кривые $P_n(\dot{\gamma})$ и $P_\tau(\dot{\gamma})$ при $\dot{\gamma}$: 1 — 27,2; 2 — 40,6; 3 — 61,6 и 4 — 92,2 сек $^{-1}$

сивно растет с $\dot{\gamma}$, настолько, что при $92,2$ сек $^{-1}$ он сильно превышает P_{nr1} . При этом $\dot{\gamma}_{nr2}$ уменьшается. Наконец, при $\dot{\gamma} = 168$ сек $^{-1}$ (рис. 16) максимумы P_{nr2} и $P_{\tau r2}$ становятся единственными и расположенными так близко к началу кривых, что они приобретают характер $P_{nr1} \equiv P_{nr2}$ и $P_{\tau r1} \equiv P_{\tau r2}$.

Этот результат* показывает генетическую связь первого и второго максимумов и означает, что P_{nmin} и $P_{\tau min}$ и последующие подъемы к P_{ns} и $P_{\tau s}$ при $\dot{\gamma} = 27,2$ и $40,6$ сек $^{-1}$ не случайны. Они связаны с образованием (второй) кинектической структуры, присущей возникновению дополнительных переплетений цепей после разрушения сегментных зацеплений и частичного развертывания исходных клубков. Сдвиг вторых максимумов к положению первых показывает, что при высоких $\dot{\gamma}$ сегменты цепей не успевают соскальзывать и цепи вынуждены растягиваться сразу на основе первоначально имевшихся зацеплений и переплетений, т. е. деформация первой структуры (сегментов) сразу переходит в деформацию второй структуры (цепей).

Полученные закономерности позволяют предполагать, что и в других растворах при повышении $\dot{\gamma}$ будут наблюдаться близкие соотношения, хотя нет уверенности в том, что для всех растворителей будет достигнута аналогичная закономерность. Повторное деформирование при $\dot{\gamma} = 92$ сек $^{-1}$ приводит к заметному понижению P_n , особенно при переходе через P_{nr2} , что связано с деградацией цепей вследствие их растяжения. Еще сильнее это обнаруживается при $\dot{\gamma} = 272$ сек $^{-1}$, если $\dot{\gamma} = 1000$ отн. ед. $> \dot{\gamma}_{nr} \approx 120$ отн. ед. Четырехкратное деформирование приводит к уменьшению P_{nr} и $P_{\tau r}$ в 1,2 и 2 раза, к одновременному увеличению $\dot{\gamma}_{nr}$ и $\dot{\gamma}_{\tau r}$ в 2 раза и исчезновению кругого подъема кривых перед P_{nr} и $P_{\tau r}$.

На рис. 3 показаны кривые $P_n(\dot{\gamma})$ и $P_\tau(\dot{\gamma})$ при $\dot{\gamma} = 406, 606, 922$ и 2720 сек $^{-1}$. Во всех случаях положения P_{nr} и $P_{\tau r}$ совпадают, кривые S-образны, но величины $\dot{\gamma}_{nr}$ и $\dot{\gamma}_{\tau r}$ систематически уменьшаются, что соответствует результатам (7 r) по $\dot{\gamma}_{\tau r}$. При очень сильном повышении $\dot{\gamma}$ величина P_{nr} не растет, даже уменьшается: цепи не успевают развернуться полностью и структура разрушается в состоянии более плотного исходного

* Такое смещение вторых максимумов и превращение их в первые совпадает с установленным А. А. Трапезниковым и Л. С. Чураковой в 1964 г. по $P_{\tau r}$ на 5% растворе ПИБ в прибре с коаксиальными цилиндрами.

клубкообразного переплетения при меньших $\dot{\gamma}_c$ и при более слабой ориентации цепей. В этих условиях P_{nr} не достигает тех величин, которые вычисляются по уравнению Лоджа из $(P_\tau)_{\text{экср}}$ и $(\dot{\gamma}_c)_{\text{экср}}$. При наиболее высоких $\dot{\gamma}$ на кривых $P_n(\dot{\gamma})$ снова после минимума появляется второе сильное повышение P_n

и даже размытый максимум $P_{nr2}^* > P_{nr1}$. Его происхождение и положение на оси $\dot{\gamma}$, вероятно, отличается от P_{nr1} при $\dot{\gamma} = 92$ и $61,6 \text{ сек}^{-1}$. Второе повышение P_n при наивысших $\dot{\gamma}$, по-видимому, связано с растяжением разрушающейся клубкообразной исходной структуры, т. е. с переходом структуры к состоянию, соответствующему меньшим $\dot{\gamma}$. Понижение P_n за вторым максимумом может быть обусловлено выдвливанием раствора из зазора, но сильный подъем P_n после минимума доказывает, что

вообще низкие величины P_{nr} при наивысших $\dot{\gamma}$ не обусловлены центробежными силами выбрасывания раствора из зазора.

Кривые релаксации $\lg P_n(\tau)$ после деформирования при $\dot{\gamma} = 272 \text{ сек}^{-1}$ (и 922 сек^{-1}) до разных $\dot{\gamma}$ имеют начальный (до $\tau \approx 0,5 \text{ сек.}$) криволинейный участок и следующий за ним приблизительно линейный участок медленного снижения $\lg P_n$, которые соответствуют сокращению сначала сильно, а затем слабо вытянутых цепей. Релаксация P_τ идет в общем в два раза быстрее и кривые $\lg P_\tau(\tau)$ также имеют два участка. При меньших начальных P_n и P_τ , получающихся или при малых $\dot{\gamma}$, согласно кривым $P_n(\dot{\gamma})$ и $P_\tau(\dot{\gamma})$, или при малых временах отдыха системы после первого деформирования, величины времен релаксации Φ^{P_n} и Φ^{P_τ} оказываются меньшими, первый участок кривой релаксации более коротким и второй участок приобретает основное значение. Абсолютные величины Φ^{P_n} лежат в пределах от 0,4 до 3 сек.

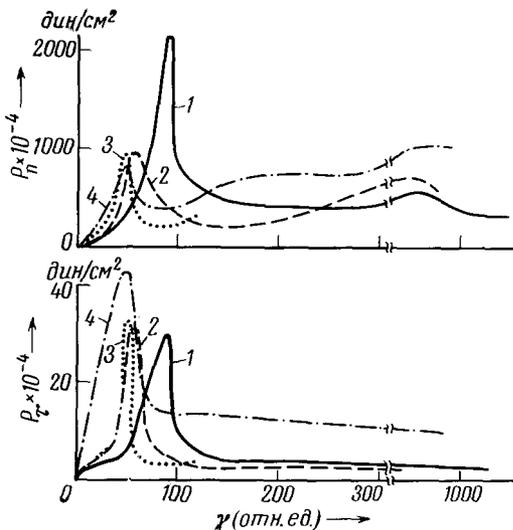


Рис. 3. Кривые $P_n(\dot{\gamma})$ и $P_\tau(\dot{\gamma})$ при $\dot{\gamma}$ равных: 1 — 406; 2 — 616; 3 — 922 и 4 — 2720 сек^{-1}

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Joblins, J. E. Roberts, *Rheology, Theory and Applic.*, **2**, 503, 1958.
- ² A. S. Lodge, *Elastic Liquids*, London, 1964. ³ W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 95 (1959); J. G. Brodnyan, F. H. Gaskins, W. Philippoff, *ibid.*, p. 109.
- ⁴ J. J. Venbow, E. R. Howells, *Polymer*, **2**, 249 (1961). ⁵ а) А. А. Трапезников, *ЖФХ*, **41**, 1247 (1967); **44**, 916 (1970); б) *Колл. журн.*, **23**, 125 (1961); в) А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, *ЖФХ*, **44**, 1349 (1970); д) А. А. Трапезников, Докл. на V Международн. конгресс по реологии, Япония, Киото, 1968. ⁶ Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и др., *Высокомолек. соед.*, **A11**, 1221 (1969).
- ⁷ а) А. А. Трапезников, *Колл. журн.*, **20**, 476, 1958; *Высокомолек. соед.*, **8**, 811 (1961); б) *ДАН*, **155**, 430 (1964); в) А. А. Трапезников, Т. И. Коротина, *ДАН*, **187**, 1103 (1969); г) А. А. Трапезников, В. А. Ивановская, *Высокомолек. соед.*, **10Б**, 372 (1968).