

УДК 678.742:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА В ДЕКАНЕ

A. A. Трапезников, A. T. Пылаева

В настоящее время нет установившегося представления о структуре концентрированных растворов полимеров и причинах аномалии их вязкости. Многие авторы уже давно, в связи с кинетической теорией эластичности полимеров в массе и изучением характеристической вязкости разбавленных растворов, рассматривают молекулы линейных гибких полимеров (эластомеров) как свернутые клубкообразно. При этом размеры клубка и его форму считают зависящими от природы растворителя, температуры, концентрации, предполагая что хорошие растворители вызывают набухание клубка и увеличение его размеров. Плохие растворители ведут к сжатию клубка. Размеры клубка оценивают в разбавленных растворах методами осмосметрии, светорассеяния, двойного лучепреломления, вязкости [1].

С другой стороны, в последнее время ряд авторов, исходя из аналогии состояния полимера в массе и в растворе [2], полагают, что полимер в растворе, даже в относительно разбавленном, находится в состоянии пачек, т. е. в виде отдельных частиц с плотно упакованными ориентированными цепями, почти или совсем не содержащих растворителя. С точки зрения пачечного строения описывается и вязкость концентрированных растворов в разных растворителях: энергия активации течения и абсолютная величина вязкости приписываются непосредственно размеру пачек [3]. Эта точка зрения, основанная на данных электронной микроскопии [2] и измерений вязкости [3], допускает клубкообразное состояние макромолекул только в растворах ничтожной концентрации, иногда сотых долей процента.

Нет установившегося мнения и относительно причин аномалии вязкости растворов полимеров, т. е. понижения вязкости при возрастании скорости деформации. Во многих работах аномалия приписывалась только фактору ориентации молекул [1, 4, 5]. В этих работах не признавали разрушения структуры в качестве определяющего фактора аномалии вязкости, поскольку раствор полимера считали жидкостью (неньютонаской), не обладающей пластичностью, пределом текучести и тиксотропией. Этим стремились противопоставить свойства концентрированных растворов полимеров свойствам пластичных коллоидных систем.

В работах [6—9] были развиты новые методы исследования деформационно-прочностных свойств и высокоэластических деформаций, а также развития нормальных напряжений совместно с тангенциальными в предстационарной стадии деформации, с переходом к стационарному течению. Были высказаны взгляды о том, что концентрированные растворы

линейных гибких полимеров в основном построены из клубкообразно свернутых молекул, но в то же время в них могут присутствовать, как, например, в 2%-ном растворе натурального каучука в декалине, кристаллиты или пачки, образующиеся в отдельных участках цепей при взаимодействии с соседними цепями и играющие роль узлов между клубкообразно свернутыми цепями. Исходя из температурной зависимости свойств раствора, было показано, что пачки или кристаллиты каучука в растворе можно уподобить пачкам или кристаллитам каучука в массе [10]. Можно полагать, что вероятность образования таких пачек повышается при возрастании концентрации раствора [8].

Далее было высказано представление о том, что величины разрывной, а также максимальной высокоэластической и соответствующей ей общей деформации являются очень важными параметрами, характеризующими деформируемость сетки полимера в растворе, в частности, растяжимость цепей сетки. В работах [6, 8, 11] было выдвинуто представление о том, что аномалия вязкости в концентрированных растворах полимеров в основном является следствием разрушений структуры, усиливающихся при повышении скорости деформации, тогда как ориентация частиц играет меньшую роль и что свойства растворов полимеров в реологическом отношении в общем подобны свойствам пластичных коллоидных систем, благодаря чему текущие растворы были названы жидкокомпактными.

В настоящее время мы предприняли систематическое исследование влияния природы растворителя на свойства растворов полимеров с использованием новых методов, поскольку считаем, что эти методы могут дать много для изучения структуры раствора и механизма влияния растворителя.

Исследования проводили с помощью эласторелаксометра (модель 3, [12]), снабженного защитным колпаком для уменьшения испарения растворителя, со сборниками цилиндрами [8], зазор между которыми варьировали заменой вкладыша. Применили широкий набор динамометров, обеспечивающих сравнительно малые углы закручивания внутреннего цилиндра (менее 2°) и хорошее постоянство скорости деформации в начальный момент деформации. Лишь при высоких скоростях деформации $\dot{\gamma}$ около 300—1000 сек. в самый начальный момент деформации возникает небольшая область заниженной $\dot{\gamma}$ (разгон внешнего цилиндра), искажающая величину разрывной деформации γ_r и деформации γ_m , отвечающей максимальной обратимой деформации $\gamma_{\text{макс}}$. Это, однако, не нарушает общих закономерностей и не снижает ценности других конкретных результатов при тех же высоких $\dot{\gamma}$, в частности не отражается на абсолютных величинах $\gamma_{\text{макс}}$ и P_r . Кривые напряжение сдвига — деформация записывались осциллографически на кинопленку [11]. Полизобутилен (ПИБ) имел средневискозиметрический $M = 2,3 \cdot 10^6$, растворение в декане проводили при комнатной температуре в течение длительного времени при периодическом перемешивании или в закрытой мешалке до полной гомогенности раствора. Все измерения проводили при 20°.

Результаты исследований

Исследованный 10%-ный (по весу) раствор ПИБ в декане имеет следующие особенности: он не очень вязкий, резкое изменение хода кривой зависимости $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига P_s , поддерживающего стационарное течение, характерное для пластичных тел, попадает на середину примененного интервала $\dot{\gamma}$. Раствор обладает сравнительно малыми предельными высокоэластическими деформациями, обеспечивающими слабое выдавливание раствора из зазора между цилиндрами вверх под действием нормальных напряжений, и дает возможность проследить кривые зависимости P и γ_e от заданной деформации γ до стационарного течения. Структура раствора обладает очень малым временем тиксотропного восстановления, благодаря чему повторные измерения через 2 мин., как $P(\gamma)$, так и $\gamma_e(\gamma)$ дают воспроизводимые результаты.

Длительность полной релаксации напряжений сдвига от стационарных значений P_s показана ниже. Из данных видно, что при повышении $\dot{\gamma}$ время полного спада P быстро уменьшается (разрушение структуры). Время

полного спада γ_e при $\dot{\gamma} = 125 \text{ сек}^{-1}$ не превышает 45 сек. Время релаксации напряжения значительно меньше, чем время релаксации упругой деформации, например, при $\dot{\gamma} = 125 \text{ сек}^{-1}$, $\theta^p = 0,025 \text{ сек.}$, а $\theta^r = 6 \text{ сек.}$, что согласуется с [8].

$\dot{\gamma}, \text{ сек}^{-1}$	0,627	1,25	12,5	31,3	62,7	125,3
Время полного спада, P до «нуля», сек.	10,6	8,4	1,82	0,7	0,68	0,5

На рис. 1 показаны кривые $P(\gamma)$ для интервала $\dot{\gamma}$ от 0,625 до 915 сек^{-1} . Значение $\dot{\gamma} = 395 \text{ сек}^{-1}$ было получено с зазором между цилиндрами

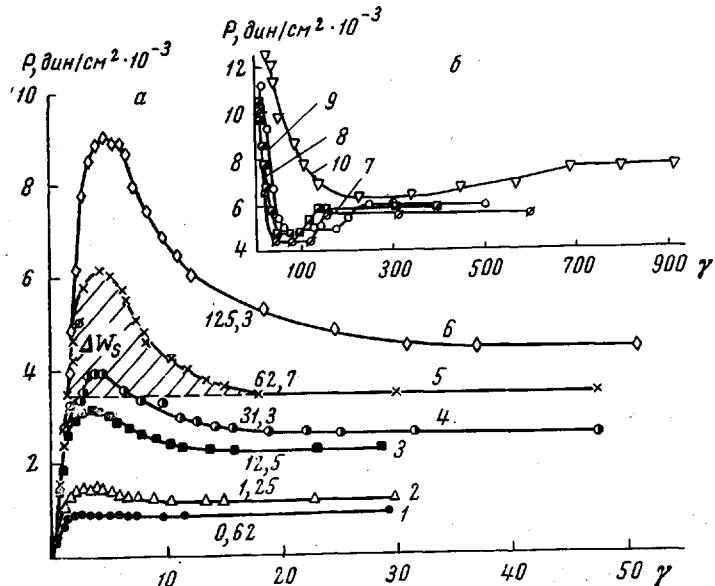


Рис. 1. Кривые $P(\gamma)$ при различных $\dot{\gamma}$:
 1 — 0,62; 2 — 1,25; 3 — 12,5; 4 — 31,3; 5 — 62,7; 6 — 125,3; 7 — 313;
 8 — 627; 9 — 1253; 10 — 395 сек^{-1} .

$\Delta R = 0,065 \text{ см}$, значение $\dot{\gamma} = 505 \text{ сек}^{-1}$ при $\Delta R = 0,0575 \text{ см}$ и $\dot{\gamma} = 915 \text{ сек}^{-1}$ при $\Delta R = 0,03 \text{ см}$. Как видно, все кривые представляют собой закономерное семейство, доказывающее, что формулы для подсчета $P = c_0\varphi / [2\pi R_1^2(L + 2/3R_1)]$ и для подсчета $\dot{\gamma} = 2\Omega R_2^2 / (R_2^2 - R_1^2)$, где c_0 — момент кручения динамометра на единицу угла и φ — угол его закручивания, L — высота цилиндрической части внутреннего цилиндра, равная 5 см, R — радиус внутреннего цилиндра, равный 0,7 см, дают правильные значения не только для P_s , что ранее было известно из чисто вискозиметрических данных для стационарного течения в приборах с коаксиальными цилиндрами [4], но и для прочностных свойств в предстационарной стадии.

Все кривые имеют максимум $P = P_r$, за которым P снижается и стремится к постоянному $P = P_s$. При высоких $\dot{\gamma}$ (рис. 1, б) на кривых за максимумом напряжение снижается до минимума * P_{\min} и снова повышается до $P = P_s$. Это повышение можно объяснить некоторой рекомбинацией связей между частицами разрушенной структуры и образованием какой-то иной структуры, устойчивой при данном P_s .

Вследствие указанного выше завышения величины γ_r кривые $P(\gamma)$ при высоких $\dot{\gamma}$ построены только для $\gamma \geq \gamma_r$ (рис. 1, б).

* Аналогичный минимум наблюдали во многих работах нашей лаборатории на различных системах.

Зависимость $\dot{\gamma}(P_s)$ в простых и логарифмических координатах, а также зависимость $\eta(P_s)$ и $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma})$ показаны на рис. 2. Из кривой $\dot{\gamma}(P_s)$ следует, что после постепенного медленного роста $\dot{\gamma}$ и повышения P_s до $P_s = P_r'$, которое мы рассматривали как верхний предел текучести [6, 11], $\dot{\gamma}$ растет по наклонной прямой, которая по общему характеру подобна бингамовской прямой для пластичных тел.

При наибольших $\dot{\gamma}$ из примененных кривая имеет тенденцию загибаться немного вправо и далее, очевидно, должна стремиться к линейному участку, соответствующему минимальной ньютоновской вязкости. Кривая $\lg \dot{\gamma} = f(\lg P_s)$ — почти прямая, имеет очень слабую кривизну на концах, еще далеких от пределов $\eta = \eta_{\max}$ и $\eta = \eta_{\min}$, и относится к средней части S-образной кривой течения, подробно описанной для аналогичных растворов в [4]. В соответствии с кривой $\dot{\gamma}(P_s)$ вязкость сильно снижается в интервале $P_s < P_r'$, а далее при $P_s > P_r'$ изменяется уже сравнительно слабо. Это согласуется с тем, что сильное снижение η обусловлено разрушением подавляющей части структуры, а последующее слабое снижение η относится только к оставшейся небольшой части структуры. Этим и обосновывается смысл верхнего предела текучести [6, 11].

Согласно определениям, имеющим общий характер [6, 11], появление максимума P_r и всей части кривой $P(\dot{\gamma})$ над $P = P_s$ характеризует прочность структуры и ее разрушение. Эта часть кривой была уподоблена деформационной кривой полимера в массе, чем и установлена непосредственная связь свойств растворов со свойствами самого полимера.

На рис. 3 показаны кривые $\gamma_e(\dot{\gamma})$ при разных $\dot{\gamma}$. Правая часть кривых за максимумами γ_{\max} , расположенными при $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m$, представляет особый интерес. Кривые при высоких $\dot{\gamma}$ снижаются постепенно, но очень сильно и пересекают кривые при предыдущих меньших $\dot{\gamma}$. Во всех случаях они выходят на горизонтальные участки, высота которых характеризует $\gamma_e = \gamma_{es}$, т. е. обратимые деформации при стационарном течении, соответствующие P_s и η . Величины γ_e обнаруживают еще одну особенность, очень важную для оценки деформационных свойств раствора и сопоставления их с вязкостными свойствами. Если после деформаций, соответствующих правому концу кривой $\gamma_e(\dot{\gamma})$, т. е. достижению $\gamma_e = \gamma_{es}$, снова вернуться на той же порции раствора к меньшим $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m$, то величины $\gamma_{e\max}$ и ближайшие к ней γ_e , а также значение γ_m получаются пониженными по сравнению с первоначальными на 0,2—1,2 отн. ед. Вообще же, повторные измерения при одной и той же заданной $\dot{\gamma}$ отличаются между собой при высоких $\dot{\gamma}$ не более чем на $\pm 0,5$ отн. ед. и на различных порциях свежего раствора средняя величина $\gamma_{e\max}$ совпадает в пределах 0,5 отн. ед.

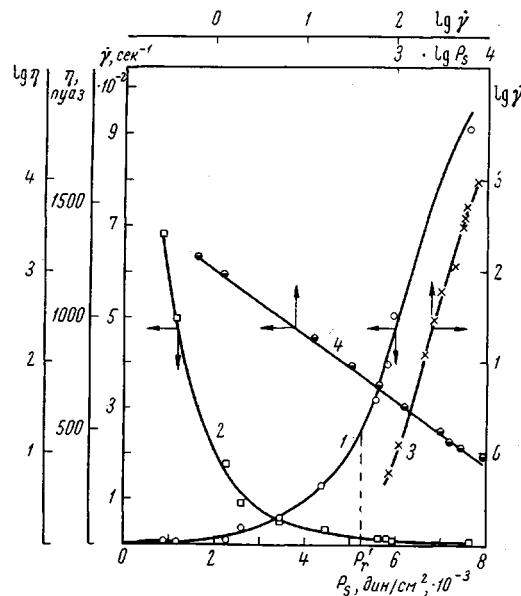


Рис. 2. Кривая течения $\dot{\gamma}(P_s)$ в простых (1) и логарифмических (3) координатах и кривые $\eta(P_s)$ (2) и $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma})$ (4)

На 1542

На рис. 3 показаны кривые $\gamma_e(\dot{\gamma})$ при разных $\dot{\gamma}$. Правая часть кривых за максимумами γ_{\max} , расположенными при $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m$, представляет особый интерес. Кривые при высоких $\dot{\gamma}$ снижаются постепенно, но очень сильно и пересекают кривые при предыдущих меньших $\dot{\gamma}$. Во всех случаях они выходят на горизонтальные участки, высота которых характеризует $\gamma_e = \gamma_{es}$, т. е. обратимые деформации при стационарном течении, соответствующие P_s и η . Величины γ_e обнаруживают еще одну особенность, очень важную для оценки деформационных свойств раствора и сопоставления их с вязкостными свойствами. Если после деформаций, соответствующих правому концу кривой $\gamma_e(\dot{\gamma})$, т. е. достижению $\gamma_e = \gamma_{es}$, снова вернуться на той же порции раствора к меньшим $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m$, то величины $\gamma_{e\max}$ и ближайшие к ней γ_e , а также значение γ_m получаются пониженными по сравнению с первоначальными на 0,2—1,2 отн. ед. Вообще же, повторные измерения при одной и той же заданной $\dot{\gamma}$ отличаются между собой при высоких $\dot{\gamma}$ не более чем на $\pm 0,5$ отн. ед. и на различных порциях свежего раствора средняя величина $\gamma_{e\max}$ совпадает в пределах 0,5 отн. ед.

Величины γ_e при последовательно увеличиваемых γ при $\dot{\gamma} = 395 \text{ сек}^{-1}$ (значения γ_e взяты из кривых усредняющих экспериментальные данные) таковы:

Условия измерения	γ	10	11	12	13	14	15	16	17	18
На свежем растворе	γ_e	7,3	7,8	8,0	8,25	8,4	8,45	8,5	8,4	8,15
После возврата от $\gamma = \gamma_{es}$	γ_e	7,0	7,4	7,7	7,95	8,0	7,9	7,6	7,3	7,0

Уменьшение $\gamma_{e\max}$ после возвращения от больших γ к малым γ , очевидно, связано со слабой деградацией полимера в процессе достижения $\gamma_e = \gamma_{es}$, а не с тиксотропным разрушением, которое в данном растворе

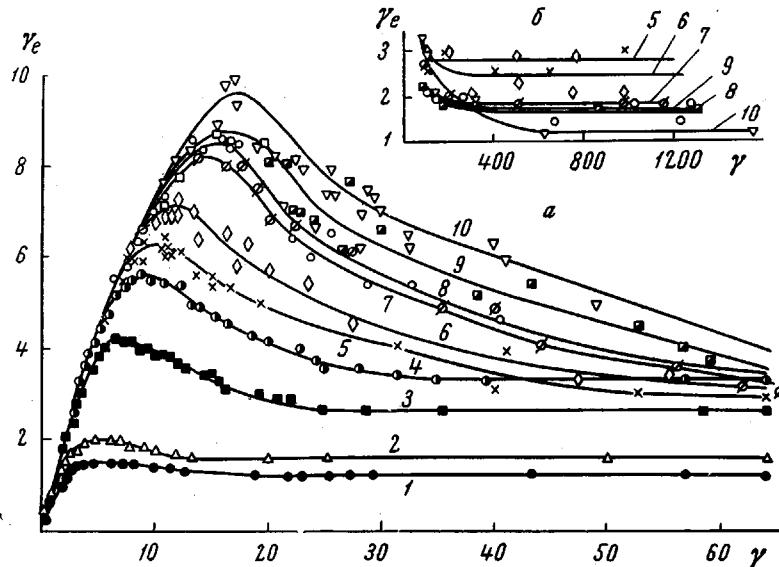


Рис. 3. Кривые $\gamma_e(\gamma)$ при различных $\dot{\gamma}$:
 1 — 0,62; 2 — 1,25; 3 — 12,5; 4 — 31,3; 5 — 62,7; 6 — 125,3; 7 — 313; 8 — 395;
 9 — 505; 10 — 915 сек^{-1} ; б — продолжение кривых рис. а при больших γ

требует некоторого времени для восстановления структуры, тогда как пониженные γ_e не увеличиваются при отдыхе. В рассматриваемом растворе деградация выражена несравненно слабее даже при $\dot{\gamma} = 915 \text{ сек}^{-1}$, чем в системах, описанных в [12] при меньших γ . Это объясняется сравнительно слабой структурированностью раствора ПИБ в декане и слабым переплетением цепей, принадлежащих разным молекулам.

Можно предположить, что снижение величины γ_{es} при каждой большей γ до значений меньших, чем при предыдущей γ , частично связано с деградацией полимера. Однако эта причина не единственная. Абсолютное понижение γ_{es} при повышении γ превышает или соизмеримо с понижением $\gamma_{e\max}$ при повторных измерениях, тогда как если бы действовала только деградация, снижение $\gamma_{e\max}$ должно было бы быть намного большим, чем снижение γ_{es} , так как $\gamma_{e\max}$ особенно чувствительна к деградации. Поэтому мы считаем в соответствии с предположениями в [7], что при высоких γ может иметь место столь сильное обратимое разрушение структуры в предстационарной стадии, что на кривой $\gamma_{es}(\gamma)$, характеризующей стационарное течение, может появиться максимум, что и наблюдается (рис. 4). Такой же максимум наблюдался и в ранее выполненных исследованиях раствора ПИБ в *o*-ксилоле. Следовательно, наряду с возникающей деградацией при достаточно высоких γ возможно снижение γ_{es} вслед-

ствие сильного обратимого разрушения структуры, происходящего в процессе достижения стационарного потока, т. е. в предстационарной стадии.

Особенно важно, что величина γ_{es} по кривой $\gamma_{es}(\gamma)$ (рис. 4) начинает снижаться при тех же $\gamma = 31,3 - 125,3 \text{ сек}^{-1}$, при которых кривая $\gamma(P_s)$ (рис. 2) начинает все сильнее загибаться вверх. Сильное снижение γ_{es} совпадает с положением верхнего предела текучести $P_s = P_r'$. Таким образом, эти данные по упругим деформациям в стационарном потоке, не

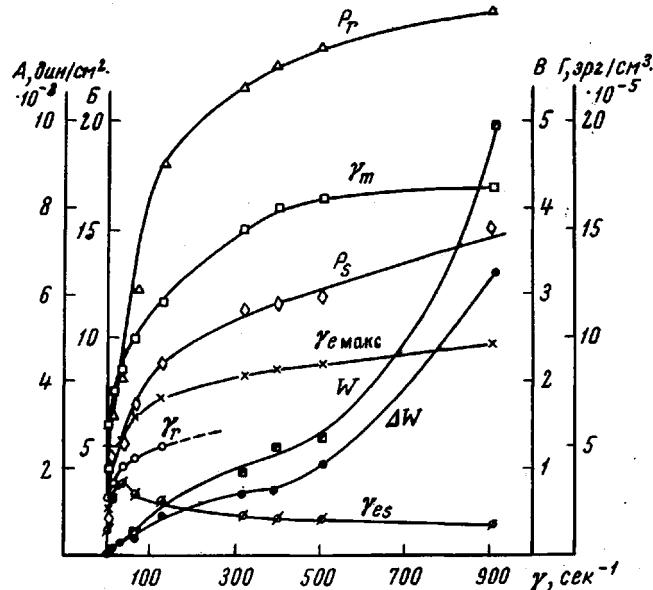


Рис. 4. Зависимость реологических параметров P_s , P_r (A); γ_r (B), γ_m (B); $\gamma_{\text{ макс}}$ (B); (W) (B); ΔW (B) от γ

зависимые от данных по напряжениям сдвига, дополнительно подтверждают физический смысл верхнего предела текучести P_r' , как такого напряжения сдвига, при котором в стационарном потоке достигается подавляющее разрушение структуры. На кривой течения этот предел соответствует началу приблизительно прямолинейного наклонного участка. В зависимости от степени структурированности раствора этот предел выражен более или менее отчетливо. Обычно, чем концентрированнее система, тем выше степень структурированности и тем резче он выражен. Применение понятий о пределах текучести к растворам полимеров, не отрицая специфики их строения, устанавливают общий реологический подход к ним и к типичным коллоидным системам.

Таким образом, учитывая роль кривых $P(\gamma)$ и $\gamma_e(\gamma)$ в предстационарной стадии деформации, следует заключить, что кривые $\gamma(P_s)$ и $\eta(P_s)$, являющиеся чисто вискозиметрическими, отражают только конечный результат всего сложного процесса деформирования и разрушения структуры системы и часть структуры, сохраняющуюся в потоке.

На рис. 4 сведены зависимости различных параметров от γ .

Из кривых $P_r(\gamma)$ и $P_s(\gamma)$ следует, что они сильно расходятся и, начиная с $\gamma = 31,3 - 125,3 \text{ сек}^{-1}$, P_r превышает P_s в ~ 2 раза.

При всех примененных γ величина $\gamma_m > \gamma_r$, т. е. разрушение по обратимым деформациям наступает позже, чем по напряжению. Это показывает, что вначале разрываются короткие связи (определяющие напряжение) и лишь после этого более длинные связи, обусловливающие высокомодульную деформацию. В исследованном интервале γ не только $\gamma_m > \gamma_r$, но и $\gamma_{es} > \gamma_r$ (рис. 5), т. е. общая деформация, при которой

достигается стационарное течение по упругой деформации, значительно больше той, при которой достигается стационарное течение по напряжению. Отсюда следует, что обратимая деформация более чувствительна к деталям структуры, чем тангенциальное напряжение. По-видимому, нормальные напряжения, являющиеся следствием комбинации (произведения) тенденциального напряжения и обратимой деформации также являются чувствительными к деталям структуры.

В [10, 11] было показано, что для оценки процесса разрушения структуры при каждой γ в предстационарной стадии большой интерес представляют площади под кривыми $P(\gamma)$, характеризующие полную работу деформирования единицы объема, затрачиваемую на достижение заданной γ

$$W = \int_0^\gamma P(\gamma) d\gamma$$

и работу разрушения структуры в предстационарной стадии, избыточную по сравнению с той, которая была бы затрачена при чисто вязком стационарном течении при $P = P_s$ до той же заданной $\gamma = \gamma_s$

$$\Delta W = \int_0^{\gamma_s} P(\gamma) d\gamma - P_s \gamma_s$$

Величины этих работ, а также значения P_s и P_r показаны в виде кривых зависимости от $\dot{\gamma}$ на рис. 4. Из хода кривых следует, что кривая $P_s(\dot{\gamma})$

и даже $P_r(\dot{\gamma})$ загибаются, начиная с $P_s = P_r'$, в сторону от оси $\dot{\gamma}$, тогда как кривые $W(\gamma)$ и $\Delta W(\gamma)$ поднимаются круто в противоположном направлении, т. е. несмотря на слабое изменение P_s при $P_s > P_r'$ величины W и ΔW продолжают особенно сильно увеличиваться. Следовательно, в интервале $\gamma > \gamma_{P_r'}$, затрачивается все больше и больше работы именно в предстационарной стадии на упруговязкую деформацию и разрушение структуры и именно поэтому γ растет сильно при слабом изменении P_s и η , т. е. большая затрата работы на разрушение структуры в предстационарной стадии определяет слабое изменение P_s в стационарном потоке.

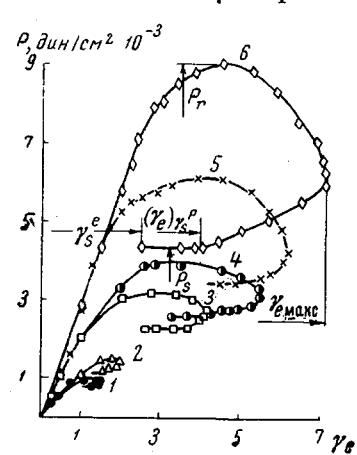


Рис. 6. $P(\gamma_e)$ для разных $\dot{\gamma}$:
1 — 0,62; 2 — 1,25; 3 — 12,5; 4 — 31,3; 5 — 62,7 (нижний конец кривой 5 должен быть продлен до величины $\gamma_e = 2,7$); 6 — 125,4 сек^{-1}

лежащей при $\gamma > \gamma_r$, т. е. не только за счет работы достижения предела прочности структуры P_r , но и значительной степени за счет работы последующего деформирования и разрушения более длинных элементов структуры (по рис. 1, б для $\dot{\gamma} > 313 \text{ сек}^{-1}$, вследствие некоторой неточности площадей при $\gamma < \gamma_r$, при вычислении ΔW принимались в расчет площади только при $\gamma > \gamma_r$, поэтому эти ΔW несколько занижены).

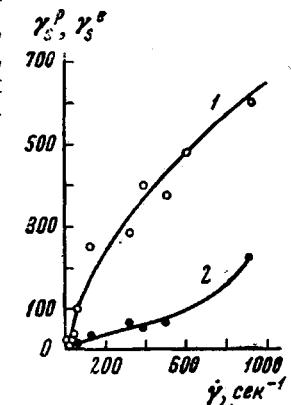


Рис. 5. Кривые γ_s^e (1) и γ_s^p (2) от γ

На рис. 6 показаны кривые $P(\gamma_e)$ для различных $\dot{\gamma}$, построенные по значениям P и γ_e кривых рис. 1 и 3, усредняющих экспериментальные точки. Начальные части кривых $P(\gamma_e)$ приближенно линейны, т. е. P пропорциональны обратной деформации в области малых γ_e . С повышением $\dot{\gamma}$ наклон линейных участков и их протяженность увеличиваются, повышается модуль сдвига. Это может быть следствием как увеличения числа связей, не успевающих релаксировать, так и влияния вязкости последействия, сопровождающей развитие высокозластических деформаций [13]. Снижение P при переходе через P_r соответствует разрушению части связей, определяющих напряжение, но сохранению связей, обусловливающих обратимую деформацию, до $\gamma_e = \gamma_{e\max}$. Загиб кривой в обратную сторону, соответствующий уменьшению как P , так и γ_e , образует петлю, площадь которой растет с увеличением $\dot{\gamma}$. Эта площадь представляет собой работу разрушения упругой части структуры. На кривых $P(\gamma_e)$ обозначены параметры, рассмотренные выше. Начало нижнего горизонтального участка петли соответствует моменту достижения γ_s^P , а конец этого участка (ближайшая точка к оси ординат) дает значение постоянной γ_s^e .

Из найденных для данного раствора величин $\gamma_{e\max}$ можно сделать некоторые выводы о структуре раствора. Величины $\gamma_{e\max}$ даже при наибольшей из примененных $\dot{\gamma} = 915 \text{ сек}^{-1}$ не превышают 9,5 отн. ед., что в ~ 9 раз меньше, чем в случае того же ПИБ в вазелиновом масле [12]. Поэтому, если мы рассматривали состояние молекул ПИБ в вазелиновом масле как рыхло-клубкообразное, в котором молекулы могут быть легко распутаны и вытянуты на значительную длину, то в растворе в декане молекулы находятся в состоянии сравнительно плотных клубков и цепи могут растягиваться намного слабее. Степень такого растяжения примерно соответствует деформируемости полимера в массе. Сейчас еще трудно сказать, какова структура плотного клубка. Возможно, цепи в нем находятся в достаточно равномерно распределенном в пространстве состоянии, но может быть в какой-то части они находятся и в виде ориентированных агрегатов типа пачек. Это подлежит дальнейшему изучению.

Выводы

- Получены данные о развитии напряжения сдвига (с переходом через предел прочности структуры) и высокозластической деформации в предстационарной и стационарной стадиях деформации в 10%-ном растворе высокомолекулярного полизобутилена в декане в интервале скоростей деформации от 0,6 до 915 сек^{-1} .
- Рассмотрено соотношение большого числа характерных реологических параметров.
- Установлен максимум на кривой зависимости величины обратимой деформации стационарного потока от скорости деформации, который рассматривается как результат сильного обратимого разрушения структуры при высоких скоростях деформации.
- Показано, что данному раствору присущи очень малое время тиксотропного восстановления структуры (менее 2 мин.) и времена релаксации напряжения и обратимой деформации порядка нескольких секунд или долей секунды.
- При переходе через предстационарную стадию деформации при высоких скоростях деформации структура раствора претерпевает слабую деградацию.
- При высоких скоростях деформации напряжение сдвига после перехода через максимум прочности снижается до минимума и снова растет до стационарного значения. Последнее объяснено рекомбинацией частиц разрушенной структуры.
- Определена работа разрушения структуры в предстационарной стадии деформации и показано, что повышение именно этой работы с ростом

скорости деформации объясняет слабое повышение напряжения сдвига стационарного потока и аномалию вязкости.

8. На основании величины высокоэластической деформации, достигающей 9,5 отн. ед. при $\dot{\gamma} = 915 \text{ сек}^{-1}$ заключено, что молекулярные клубки в данном растворе являются достаточно плотными, и цепи в них могут развертываться слабо.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964; Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963; F. Bueche, C. J. Coven and B. J. Kinzig, J. Chem. Phys., 39, 128, 1963.
2. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962; В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, там же, 159, 883, 1964; С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Сб. Механизмы процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 17.
3. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1964; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963; А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Успехи химии, 36, 888, 1967.
4. W. Philippoff, Viscositat der Kolloide, Dresden, 1942; R. Eisenschitz, Kolloid-Z., 64, 184, 1933.
5. А. С. Колбановская, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 12, 194, 1950.
6. А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Докл. АН СССР, 81, 1101, 1954; 82, 97, 1952; 95, 595, 1954; Пр. 3-й Всес. конф. по коллоидной химии, Минск, 1953, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 65.
7. А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, Докл. АН СССР, 111, 380, 1956.
8. А. А. Трапезников, Т. А. Ассонова, Коллоидн. ж., 21, 485, 1959; 26, 617, 1964.
9. А. А. Трапезников, А. С. Морозов, Г. Г. Петржик, Докл. АН СССР, 133, 637, 1960.
10. А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., 3, 811, 1961.
11. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 28, 66, 1966; Ж. физ. химии, 41, 1247, 1967.
12. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 155, 430, 1964.
13. А. А. Трапезников, Rheol. acta, 1, 617, 1961; А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, Коллоидн. ж., 25, 703, 1963.

EFFECT OF SOLVENT NATURE ON DEFORMATION-STRENGTH AND HIGH ELASTIC BEHAVIOR OF CONCENTRATED POLYISOBUTENE SOLUTIONS IN DECANE

A. A. Trapeznikov, A. T. Pylaeva

Summary

Developing of shear stress and high elastic deformation in 10% solution of polyisobutene ($M_w = 2,3 \times 10^6$) in decane at transition through prestationary stage at shear stress rates $0,62-915 \text{ sec}^{-1}$ has been studied. Reversible deformation at stationary flow passes through maximum at growth of $\dot{\gamma}$. These and some other data prove that the main reason of anomaly of viscosity is breaking of structure. The full work of deformation and the part of the work related to structure breaking in the prestationary stage have been determined. The latter value grows particularly quick with $\dot{\gamma}$ and it accounts for minor increase of shear stress in stationary flow above upper fluidity limit. Weak degradation of molecules at coming through prestationary deformation stage is noted. Basing on high elastic deformation of 9,5 rel. units it is concluded that molecular coils in the solution are compact enough and chains are desentangled to a little extent.