

# ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В НЕУСТАНОВИШЕМСЯ РЕЖИМЕ СДВИГОВОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, О. С. Хватова,  
А. С. Морозов*

Одним из наиболее ярких проявлений особенностей реологических свойств расплавов и растворов полимеров по сравнению с низкомолекулярными жидкостями является хорошо известный эффект уменьшения вязкости в сдвиговом течении  $\eta$  по мере увеличения скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  или напряжения сдвига  $\tau$ . Напомним, что  $\eta$  определяется как отношение  $\tau/\dot{\gamma}$ , причем значение  $\tau$  при заданной  $\dot{\gamma}$  (или  $\dot{\gamma}$  при заданном  $\tau$ ) выбирается обычно в режиме установившегося течения, для которого предполагается, что необратимые деформации  $\gamma_m$  намного больше высокояластической составляющей  $\gamma_{el}$  так, что  $\gamma_{el}$  можно пренебречь по сравнению с  $\gamma_m$  и  $\sim \gamma_{el} \ll \gamma_m$ ; тогда можно полагать, что  $\gamma_m \approx \dot{\gamma}$ . Иногда в литературе появлялись сообщения [1] об обнаруженном возрастании вязкости в сдвиговом течении по мере развития деформации, однако такого рода данные были недостоверными из-за того, что в оригинальных работах не разделялись необратимые деформации от обратимых и, следовательно, расчет вязкости проводился некорректно.

С другой стороны, начиная с работы [2], хорошо известен другой эффект, а именно: возрастание эффективной вязкости при растяжении полимеров по мере увеличения деформаций.

Принципиальным вопросом здесь является следующий: независимы ли два описанных выше эффекта или они обусловлены одним и тем же механизмом, но проявляются по-разному в зависимости от кинетических условий деформирования. Для ответа на этот вопрос был поставлен эксперимент, в котором по ходу развития деформации во времени при заданной постоянной полной скорости деформации сдвига измерялось соотношение между  $\gamma_m$  и  $\gamma_{el}$ , а также  $\tau$ . Таким образом, опыт состоял в задании различных по-

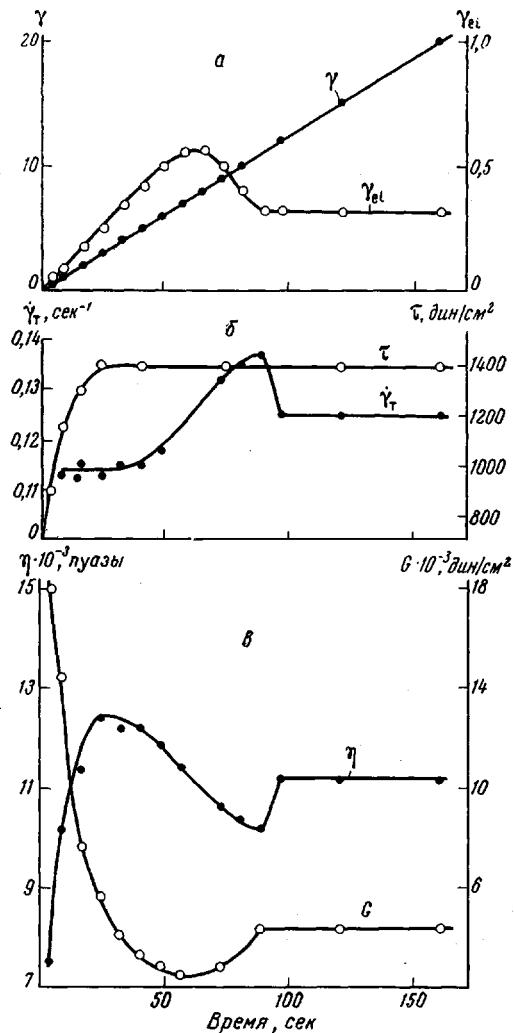


Рис. 1. Изменение по мере развития деформации реологических характеристик 10% -ного раствора полизобутилена в толуоле:  
а — изменение полной и высокояластической деформаций; б — изменение напряжения сдвига и скорости необратимой деформации; в — изменение эффективной вязкости и модуля упругости  $\eta_t$  на рисунке соответствует  $\gamma_m$  в тексте

стоянных скоростей деформации, затем в различные моменты времени  $t$  деформирование прекращалось и в эти моменты времени измерялись напряжения  $\tau$  и упругая деформация  $\gamma_{el}$ , накопленная в образце к этому моменту времени. При этом, очевидно, полная деформация составляла  $\gamma = \dot{\gamma}t$ .

В качестве объекта исследования был выбран 10%-ный раствор полизобутилена П-200 (молекулярный вес по Флори  $\sim 3,2 \cdot 10^6$ ) в толуоле, который при комнатной температуре ( $22 \pm 1^\circ$ ) обладает типичными для полимерных систем упруго-вязкими свойствами. Опыты проводили на ротационном приборе типа конус — плоскость, представляющем собой модификацию прибора, описанного в [3].

Типичные экспериментальные результаты для одной скорости сдвига показаны на рис. 1, где представлены в зависимости от времени деформации

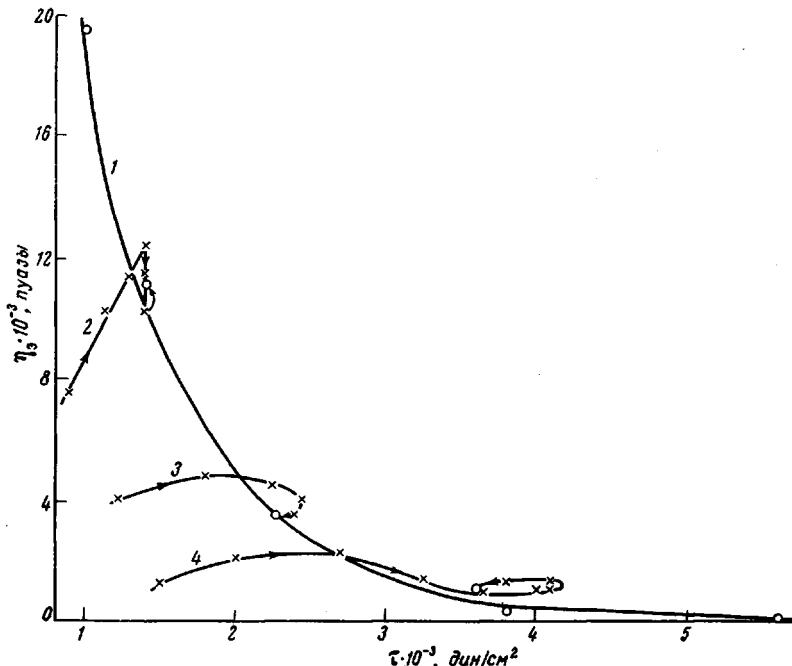


Рис. 2. Зависимость вязкости, измеренной в установившемся течении, от напряжения сдвига (1) и изменения эффективной вязкости по мере развития деформации (2—4)

Кривые 2—4 получены при скоростях полной деформации: 2 — 0,133, 3 — 0,644, 4 — 3,6 сек<sup>-1</sup>

рования следующие величины: полная и упругая (высокоэластическая) деформация ( $a$ ), напряжения и скорость нарастания необратимой деформации сдвига ( $b$ ), эффективная вязкость и модуль упругости ( $c$ ), рассчитываемые по формулам:  $\eta = \tau / \dot{\gamma}_m$  и  $G = \tau / \dot{\gamma}_{el}$ , соответственно.

Основной интерес для нас здесь представляет характер изменения  $\eta$  в сравнении с ее равновесным значением  $\eta_{t \rightarrow \infty}$ , рассчитываемым как  $\eta$  при очень больших  $t$ , когда  $\dot{\gamma}_m \gg \dot{\gamma}_{el}$  и  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m$ , а  $\dot{\gamma}_{el} = 0$ . Интересно отметить, что величина  $\eta$  совпадает с  $\eta_{t \rightarrow \infty}$  по крайней мере еще в одной точке, а именно тогда, когда  $\dot{\gamma}_{el}$  проходит через максимум, очевидно, в этот момент времени  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_m$  и  $\dot{\gamma}_{el} = 0$ \*. В более общем виде эффект изменения  $\eta$  по мере развития деформации показан на рис. 2, где сопоставлено из-

\* На последнее обстоятельство было обращено внимание А. Н. Прокунинным при обсуждении настоящей работы, за что авторы приносят ему искреннюю благодарность.

менение эффективной вязкости  $\eta_{t \rightarrow \infty}$  с увеличением  $\dot{\gamma}$  (кривая 1) и изменение  $\eta(\dot{\gamma})$  при  $\dot{\gamma} = \text{const}$  (кривые 2—4).

Рис. 1 и 2 показывают, что при сдвиговом течении в неустановившихся (переходных) режимах происходят сложные по характеру изменения эффективной вязкости, которые отражают структурные превращения в материале по мере развития деформации, из которых можно различить три области изменения эффективной вязкости. Вначале, при малых деформациях, вязкость возрастает, что можно объяснить ориентацией макромолекул в потоке, затем вязкость довольно резко падает, что, по всей вероятности, связано с разрушением структуры системы, и наконец, вязкость вновь несколько возрастает достигая установившегося значения  $\eta_{t \rightarrow \infty}$ , что, очевидно, отвечает процессу вторичной ориентации разрушенной структуры. В зависимости от интенсивности нарастания напряжений, т. е. от величины заданной скорости сдвига, эти процессы играют большую или меньшую относительную роль. Наиболее четко все три стадии изменения эффективной вязкости системы фиксируются при низких скоростях деформации, вследствие замедленности процессов структурных превращений. Обращают на себя внимание также следующие факты: изменение напряжений оказывается недостаточно чувствительным к структурным изменениям, а эффективный модуль упругости  $G$  на начальном участке уменьшается и довольно резко. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что для исследованной системы даже при весьма малых деформациях большую их часть составляют необратимые деформации (т. е. течение), поэтому рост напряжений резко отстает от роста упругих деформаций, более того,  $\gamma_{el}$  продолжают возрастать даже тогда, когда  $\tau$  практически достигает равновесных значений.

Наблюдаемый в переходных режимах сдвигового течения процесс возрастания эффективной вязкости, на наш взгляд, тождествен по своей природе процессу возрастания вязкости при растяжении полимерных струй, так как оба они обусловлены одним и тем же ориентационным механизмом. Сходство между сопоставляемыми явлениями тем больше, что при растяжении фактически никогда не осуществляется режим установившегося течения, подобный тому, при котором в случае сдвигового течения достигается неизменяемое при дальнейшем деформировании значение эффективной вязкости.

### Выводы

1. При изучении переходного режима деформирования при сдвиговом течении раствора полизобутилена в толуоле наблюдали сложный по характеру процесс изменения эффективной вязкости.

2. Изменение эффективной вязкости до выхода на режим установившегося вязкого течения связали со структурными превращениями в системе, а именно, с последовательно развивающимися процессами ориентации, разрушения структуры системы и вторичной ориентации разрушенной структуры.

3. Высказали предположение о том, что наблюдаемое до выхода на режим установившегося течения повышение эффективной вязкости в сдвиговом течении по своему физическому смыслу эквивалентно известному эффекту возрастания вязкости при растяжении полимерных струй, так как оба эти явления обусловлены ориентационным механизмом.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
5 X 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, D. T. Turgler, W. Philippoff, Kolloid-Z., 204, 203, 1965.
2. Б. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 541, 551, 1949.
3. А. С. Морозов, Авт. свид. СССР, 211145; Бюлл. изобретений, 1968, № 7, 93.