

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Голодова, Ж. общ. химии, 29, 1853, 1959.
2. В. Я. Богоомольный, Б. А. Долгоплоск, З. П. Чиркова, Докл. АН СССР, 159, 1069, 1964.
3. Е. Н. Immergut, G. Kollmann, A. Malatesta, Makromolek. Chem., 41, 9, 1960.
4. Пат. США 2356128, 1944; Chem. Abstrs, 39, 2263, 1945.
5. G. Natta, F. Danusso, D. Sianessi, Makromolek. Chem., 30, 238, 1959.
6. Y. Minoura, M. Miton, Makromolek. Chem., 99, 186, 1966.

УДК 678.01:53:678.742

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА В ВАЗЕЛИНОВОМ МАСЛЕ

A. A. Трапезников, В. А. Ивановская

В [1] было показано, что раствор полиизобутилена (ПИБ) со средневискозиметрическим молекулярным весом $M = 2,3 \cdot 10^6$ в неполярном вазелиновом масле обладает ярко выраженной сдвиговой прочностью и гигантскими эластическими деформациями в предстационарной стадии деформации. Представляют интерес более высокие скорости деформации, чем применявшиеся ранее [1] $\dot{\gamma} \leq 220-250 \text{ сек}^{-1}$. Они могут затруднять развертывание клубкообразно свернутых молекул.

Исследование проводили на эласторелаксометре (модель 3) [1], обеспечивающем автоматическую запись сдвигового напряжения на шлейфовом осциллографе в зависимости от деформации. Применяли набор динамометров с различными константами упругости, которые подбирали так, чтобы максимальные углы поворота внутреннего цилиндра не превышали $2,5^\circ$. Это обеспечивало достаточную равномерность скорости деформации в начальный момент. Для исследований применяли сборный цилиндр [2] с разными вкладышами, что обеспечивало зазоры между коаксиальными цилиндрами от 0,1 до 0,03 см. Измерения проводили при 20° . Исследовали 5%-ный раствор в вазелиновом масле, приготовленный с использованием гексана, как описано в [1].

Согласно [1], переход через предстационарную стадию при высоких $\dot{\gamma}$ приводит к деструкции полимера и к необратимому изменению деформационно-прочностных свойств, что обнаруживается при повторных измерениях того же образца. Во избежание этого для получения надежных результатов применяли для каждого измерения новую порцию раствора. Иногда проводили повторные опыты с одной и той же порцией, но эти результаты принимали во внимание (в особенности при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_r$) только для сравнения с данными, полученными со свежими порциями. В некоторых случаях значения при повторных измерениях совпадали со значениями при первых измерениях, но во многих случаях были заниженными.

Согласно [1], при возрастании $\dot{\gamma}$ до $\dot{\gamma} = 220 \text{ сек}^{-1}$ кривая $P(\dot{\gamma})$ в интервале $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_r$ приобретает отчетливую *S*-образность, подобную встречающимся на кривых напряжение — деформация для многих каучукообразных эластомеров в блоке (при малых скоростях деформации). При $\dot{\gamma} = 220-250 \text{ сек}^{-1}$ обратимая деформация $\dot{\gamma}_{\text{e max}}$ составляла 60—80 отн. ед. [1, 3]. Такая большая величина объясняется рыхлым клубкообразным состоянием молекул ПИБ в данном растворителе и возможностью сильного развертывания клубка. Измерения при более высоких $\dot{\gamma}$ от 250 до 900 сек^{-1} показывают, что форма кривой $P(\dot{\gamma})$ при повышении $\dot{\gamma}$ существенно меняется (рис. 1). Средняя часть кривой, имеющая характер «площадки», по-

степенно вырождается, область упрочнения появляется раньше и почти сливается с начальной областью крутого подъема. Величина разрывной деформации $\gamma = \gamma_r$, соответствующей $P = P_r$, уменьшается со 110 до 65 отн. ед. На рис. 2 показаны кривые* зависимости обратимой деформа-

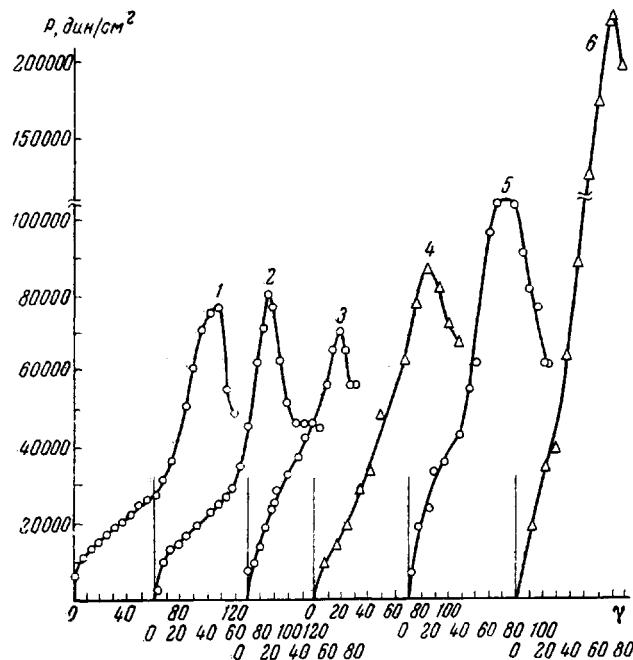


Рис. 1. Кривые $P(\gamma)$ при разных $\dot{\gamma}$ для 5%-ного раствора ПИБ в вазелиновом масле:
1 — 250; 2 — 312; 3 — 441; 4 — 455; 5 — 625; 6 — 900 сек^{-1}

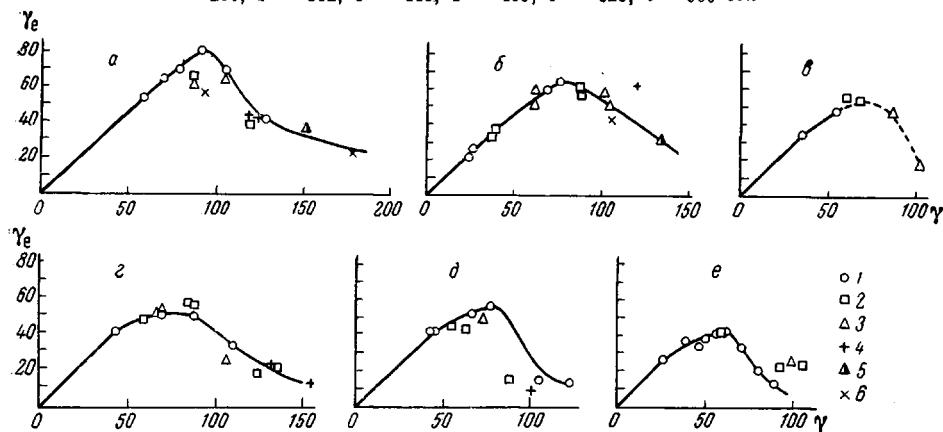


Рис. 2. Кривые $\gamma_e(\gamma)$ при разных $\dot{\gamma}$ и разных зазорах между цилиндрами:
а — $\dot{\gamma} = 250,2$, $\Delta R = 0,45$; б — $\dot{\gamma} = 312,5$, $\Delta R = 0,45$; в — $\dot{\gamma} = 441$, $\Delta R = 0,675$; г — $\dot{\gamma} = 455$, $\Delta R = 0,3$; д — $\dot{\gamma} = 625,5$, $\Delta R = 0,45$; е — $\dot{\gamma} = 900$ сек^{-1} , $\Delta R = 0,3$ мм; 1—6 — последовательные шесть измерений на одной и той же порции раствора

ции γ_e от заданной деформации γ , из которых также видно характерное влияние $\dot{\gamma}$. Максимальная обратимая деформация $\gamma_{e\max}$ и соответствующая

* На некоторых кривых первые точки относятся к достаточно большим γ . В данной работе внимание было сосредоточено на положении и величине максимума, т. е. на γ_m и $\gamma_{e\max}$. Из предыдущих работ [1, 4] известно, что при высоких $\dot{\gamma}$ в начале кривой $\gamma_e = \gamma$, что подтверждается и здесь расположением первых точек.

ей полная деформация γ_m при увеличении γ уменьшаются. Измерения при $\gamma = 441$ и 455 сек^{-1} проведены с двумя разными зазорами между цилиндрами $\Delta R = 0,0675$ и $0,03 \text{ см}$ (при $R_1 = 1,4 \text{ см}$), которым соответствуют константы прибора $k = \frac{2R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$, отличающиеся примерно в два раза. Интересно, что углы θ в интервале $\gamma < \gamma_c$ также отличались соответственно в два раза, но при пересчете на $\gamma = k\theta$ значения γ и, в частности γ_c , получаются близкими между собой. Кроме того, для создания сходных $\gamma = k\Omega$ при указанных зазорах угловая скорость вращения внешнего цилиндра Ω была взята отличающейся соответственно в два раза. Несмотря на это, кривые $\gamma_e(\gamma)$ и величины $\gamma_{e\max}$ и γ_m близки между собой. Это показывает, что получаемые таким методом зависимости $P(\gamma)$ и $\gamma_e(\gamma)$ и из них величины P_r , γ_r , $\gamma_{e\max}$, γ_m имеют абсолютное значение и характеризуют деформируемость и прочностные свойства системы. Кривые $\gamma_e(\gamma)$ построены по точкам, полученным для свежих порций раствора (кружочки), следующие (вторые, третьи, четвертые) измерения показаны другими обозначениями. Каждое повторное измерение проводили после длительного отдыха раствора, не менее 1,5–2 час. [1].

На рис. 3 показана зависимость величин γ_m , $\gamma_{e\max}$ от γ в простых и логарифмических координатах. Из кривых следует, что эти величины убывают с ростом γ по степенной зависимости $\gamma_{e\max} = a\gamma^{-m}$, где $a = 250^m$ ($\gamma_{e\max}$) $_{\gamma=250}$, т. е. развертывание клубка затрудняется. Наоборот, величина P_r сильно повышается. Очевидно высокие $\gamma > 250 \text{ сек}^{-1}$ соизмеримы со скоростью перемещения участков цепей (сегментов) в клубке, зависящей от внутренней вязкости клубка. При повышении γ от 250 до 900 сек^{-1} величина $\gamma_{e\max}$ уменьшается почти в два раза (с 80 до 45 отн. ед.), т. е. длина цепи между узлами уменьшается примерно в четыре раза (если применять соотношение $\lambda = \sqrt{n}$, соответствующее кинетической теории эластичности [5, 6]). Это означает, что при растяжении клубка на единицу деформируемой площади приходится примерно в три-четыре раза больше цепей, на которые падает разрывное напряжение. Действительно, из рис. 1 следует, что величина P_r увеличивается примерно в три раза (с 78 000 до 220 000 дин/см²).

Исчезновение среднего участка на кривой $P(\gamma)$ при повышении γ показывает, что этот эффект сопровождается уменьшением общей деформируемости клубка. Следовательно, среднюю часть кривой $P(\gamma)$ можно отнести к процессу развертывания клубка. Однако, вероятно, наряду с простым развертыванием клубка происходит одновременное разрушение каких-то слабых связей (переплетений), действующих между разными частями цепи в клубке. Согласно [6], кругой подъем первого участка, соответствующий высокому модулю сдвига, обусловлен большим числом связей (переплетений), действующих между малыми сегментами в исходном за-

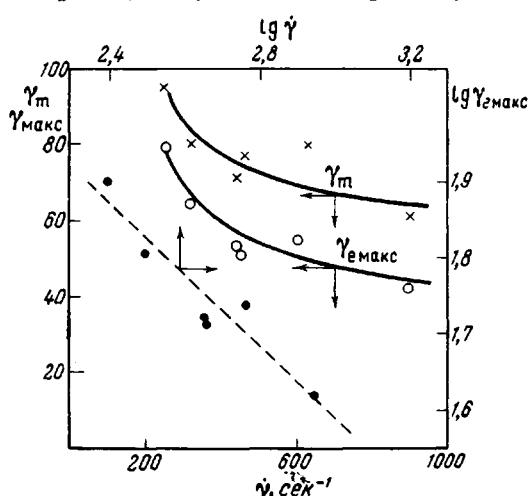


Рис. 3. Кривые $\gamma_{e\max}$ (γ) и γ_m (γ) в простых и логарифмических координатах

ченным для свежих порций раствора (кружочки), следующие (вторые, третьи, четвертые) измерения показаны другими обозначениями. Каждое повторное измерение проводили после длительного отдыха раствора, не менее 1,5–2 час. [1].

На рис. 3 показана зависимость величин γ_m , $\gamma_{e\max}$ от γ в простых и логарифмических координатах. Из кривых следует, что эти величины убывают с ростом γ по степенной зависимости $\gamma_{e\max} = a\gamma^{-m}$, где $a = 250^m$ ($\gamma_{e\max}$) $_{\gamma=250}$, т. е. развертывание клубка затрудняется. Наоборот, величина P_r сильно повышается. Очевидно высокие $\gamma > 250 \text{ сек}^{-1}$ соизмеримы со скоростью перемещения участков цепей (сегментов) в клубке, зависящей от внутренней вязкости клубка. При повышении γ от 250 до 900 сек^{-1} величина $\gamma_{e\max}$ уменьшается почти в два раза (с 80 до 45 отн. ед.), т. е. длина цепи между узлами уменьшается примерно в четыре раза (если применять соотношение $\lambda = \sqrt{n}$, соответствующее кинетической теории эластичности [5, 6]). Это означает, что при растяжении клубка на единицу деформируемой площади приходится примерно в три-четыре раза больше цепей, на которые падает разрывное напряжение. Действительно, из рис. 1 следует, что величина P_r увеличивается примерно в три раза (с 78 000 до 220 000 дин/см²).

Исчезновение среднего участка на кривой $P(\gamma)$ при повышении γ показывает, что этот эффект сопровождается уменьшением общей деформируемости клубка. Следовательно, среднюю часть кривой $P(\gamma)$ можно отнести к процессу развертывания клубка. Однако, вероятно, наряду с простым развертыванием клубка происходит одновременное разрушение каких-то слабых связей (переплетений), действующих между разными частями цепи в клубке. Согласно [6], кругой подъем первого участка, соответствующий высокому модулю сдвига, обусловлен большим числом связей (переплетений), действующих между малыми сегментами в исходном за-

путанном клубке. Эти связи соответствуют сравнительно малым критическим деформациям γ_k [4]. По мере растяжения клубка короткие связи разрушаются и цепи развертываются. Это приводит к заметному снижению модуля сдвига (дифференциального вдоль «площадки»). Однако по мере усиления разрушения связей и увеличения степени развертывания клубка поведение цепи в нем все более и более отклоняется от гауссовского и, наконец, наступает область упрочнения, соответствующая деформации негауссовского, сильно вытянутого (ориентированного) клубка [5]. Чем выше γ и чем труднее цепь развертывается и чем меньше становится ее эффективная длина в момент разрыва, тем короче будет промежуточный участок кривой $P(\gamma)$, т. е. тем раньше клубок приобретает свойства негауссовского клубка. Промежуточный участок кривой $P(\gamma)$ сочетает в себе нарастание обратимой деформации за счет развертывания цепи и пластической деформации, которую, по крайней мере формально [6], надо принять равной $\gamma_v = \gamma - \gamma_e$, за счет некоторого разрушения связей и скольжения цепей друг относительно друга. В этом отношении площадка $P_{пл}$ подобна пределу текучести, хотя и не совпадает с ним полностью по механизму.

Выводы

1. Получена зависимость напряжения сдвига и высокоэластической деформации от величины общей деформации для 5%-ного раствора полизобутилена в вазелиновом масле в интервале скоростей деформации 250—900 сек^{-1} .
2. Величины разрывной и наибольшей обратимой деформации уменьшаются при повышении скорости деформации, согласно степенной зависимости, а напряжение сдвига соответственно возрастает.
3. Площадка на S-образной кривой напряжение — деформация при повышении скорости деформации вырождается, что объясняено ослаблением растяжения и распутывания клубка и более ранним переходом к состоянию негауссовского клубка. Уменьшение длины цепей и повышение их числа в момент разрыва соответствуют увеличению разрывного сдвигового напряжения.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
19 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 155, 430, 1964.
2. А. А. Трапезников, Т. В. Ассонова, Коллоидн. ж., 26, 617, 1964.
3. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 28, 666, 1966; Ж. физ. химии, 41, 1247, 1967.
4. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 20, 476, 1958; 21, 108, 1959.
5. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., 3, 811, 1961.