

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XII

№ 6

1970

УДК 620.183:678.71:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

A. A. Трапезников, A. T. Пылаева

Несмотря на многочисленные исследования вязкости концентрированных растворов полимеров [1], причина ее аномалии и структура растворов остаются недостаточно ясными. До недавнего времени считали, что аномалия объясняется ориентацией молекул, т. е. наклоном вектора главного напряжения к направлению потока [2, 3]. В то же время имеются данные и представления о заплелениях и переплетениях молекул полимера в концентрированном растворе, с которыми связан как не-нейтоновский характер потока, так и динамическая упругость [4, 5]. Однако явных доказательств существенных изменений структуры при деформации и связи с ними аномалии вязкости не было до недавнего времени. Не было ясности и о возможности проведения реологических аналогий между растворами полимеров и коллоидными системами. Последние рассматривались в качестве пластичных тел, имеющих предел текучести и подверженных разрушению структуры. Первые в подавляющем числе работ рассматривались как жидкости ненейтоновские, но не претерпевающие разрушения структуры и не обладающие пределом текучести [2, 6, 7]. Этот взгляд сохранился и до настоящего времени, ибо такие системы именуют только упругими жидкостями [8, 9], а аномалию вязкости продолжают рассматривать только с позиций ориентации [10]. В работах [11, 12] было показано, что вместо применявшегося ранее одного (шведово-бингамовского) предела текучести для структурированных систем необходимо учитывать два предела текучести — нижний и верхний. Кроме того, было обосновано понятие о жидкокластичных и твердокластичных системах, отличие между которыми заключается в абсолютных величинах времен релаксации, действующих при напряжениях, меньших, чем нижний предел текучести ($P < P_k$). Сходство же в проявлении пластичности таких систем было мотивировано тем, что при $P > P_k$ оба вида систем претерпевают разрушения структуры, которые в подавляющей степени заканчиваются при достижении верхнего предела текучести P_r' . Этот интервал между P_k и P_r' охватывает основную часть аномалии вязкости, т. е. понижение вязкости от наибольшей постоянной $\eta = \eta_{\max} = \text{const}$ при $P < P_k$ до η , во многих случаях уже очень низкой при $P = P_r'$. Эта точка зрения позволила рассматривать концентрированные растворы полимеров и коллоидные системы в реологическом смысле с единой позиции.

Для структурированных объемных коллоидных систем были начаты исследования прочности структуры: Виноградовым с сотр. для консистентных смазок [13], Ребиндлером с сотр. для олеогелей кальциевых мыл [14] и бентонитовых глин [15], Трапезниковым с сотр. для консистентных смазок [16], текучих олеогелей алюминис-вых мыл и поверхностных слоев в растворах [11]. В [11, 16] было показано влияние скорости, деформации $\dot{\gamma}$ (или скорости нагружения P) на величину предела прочности структуры P_r и отличие последнего от стационарного напряжения сдвига P_s , поддерживающего вязкое течение, в результате чего впервые была установлена непосредственная связь между деформационно-прочностными свойствами системы (как твердой) в предстационарной стадии деформации и вязкостными свойствами системы (как жидкой) в потоке. Была показана связь этих же свойств и с тиксотропией, для оценки которой была предложена величина $\Delta P = P_r - P_s$ при каждой $\dot{\gamma}$. До этого тиксотропию оценивали по $P_r(\tau_{\text{отд}})$ ($\tau_{\text{отд}}$ — время отдыха системы) [14, 15], по петлям гистерезиса [17—20], а для растворов полимеров — по уменьшению вязкости при повторных продавливаниях через капилляр [21].

Для обоснования положения о том, что аномалия вязкости тесно связана с разрушением структуры, особое значение имеет область малых $\dot{\gamma}$, прилегающая к $\dot{\gamma}_k$, соответствующей P_k . Впервые для олеогеля алюминиевого мыла была установлена близость величин $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$, при которых, с одной стороны, появлялся максимум P_r на кривой напряжение сдвига — деформация $P(\dot{\gamma})$, с другой — начиналось снижение вязкости (при $P > P_k$) [11]. Однако в последующих исследованиях геля алюминие-

вого мыла другого состава [22] и литиевого мыла [23] отличия соответствующих $P_s = P_r$ от P_k достигали 25–40-кратной величины. Это вызывало некоторые сомнения в справедливости непосредственного соответствия указанных величин, несмотря на имеющиеся подтверждения нашего положения в работе [24]. Однако в работе [25] при исследовании расплава полизобутилена (П-20) был сделан резко отрицательный вывод. Авторы [25] отмечают, что они не нашли соответствия между появлением P_r и началом аномалии вязкости в противоположность [12], хотя они одновременно указывают, что максимум имеется и при более низких скоростях, но его величина крайне незначительна и соответствующая ему деформация весьма велика. Таким образом, авторы [25], с одной стороны, опровергают тезис [11, 12] о связи аномалии вязкости с появлением P_r , т. е. с разрушением структуры, с другой — они не отрицают возможности наличия малых ΔP в области малых, не исследованных ими γ , но, как видно, не придают им особого значения. Кроме того, в [9] при рассмотрении данных и выводов работы [11] отмечается, что в [11] использование экспериментальных данных было некритическим, так как применялся нежесткий динамометр и при этом не было учтено истинное повышение γ по сравнению с заданной γ , которое (будто бы) действует при переходе через предел прочности P_r , в результате чего «измерение предела прочности производится фактически при более высоких γ » [9]. Это недоразумение необходимо рассмотреть, поскольку оно может вызвать недоверие ко всем результатам о соотношении появления ΔP и аномалии вязкости. Если γ действительно повышается после перехода через $\gamma = \gamma_r$, как это впервые было показано в [26], то утверждение в [9] о влиянии этого повышения γ на величину P_r , совершенно неверно. Повышение γ по сравнению с заданной γ имеет место не до P_r , а только после P_r , тогда как до P_r при нежестком динамометре величина γ постепенно повышается и достигает в момент P_r точно заданного значения (момент остановки внутреннего цилиндра, связанного с динамометром). Следовательно, величина P_r всегда соответствует заданной γ , при любой жесткости динамометра. Таким образом, не повышенное γ , наступающее только после перехода P через P_r , определяет момент появления и наличие P_r , а, наоборот, наличие P_r при точно заданной γ определяет возможность дальнейшего повышения γ . В [26] было показано, что при применении метода, названного $\Omega = \text{const}$, нежесткий динамометр приводит к несколько заниженной γ в начальной стадии деформации (до P_r) и к некоторому понижению величины P_r по сравнению с той, которая получается при методе компенсации, названном $\gamma = \text{const}$, обеспечивающем постоянство γ на всем протяжении деформирования при нежестком динамометре.

Таким образом, вопрос о соответствии появления ΔP и аномалии вязкости, представляющий принципиальное значение в качестве доказательства наличия структуры в системе и возможности ее разрушения и являющейся основой самостоятельного метода исследования структурных особенностей текучих систем и в первую очередь полимерных, остается вообще недостаточно выясненным.

Для полимерных систем, по существу, нет опубликованных данных о зависимости ΔP от γ в области $\gamma \rightarrow \gamma_r$. Кроме указанных выше данных в [9] имеются кривые для расплава полизтилена, по общему виду аналогичные кривым [11], однако в [9] указывается, что они были получены с очень жестким динамометром, который нечувствителен к малым ΔP и, кроме того, эти кривые характеризуют отрыв полимера от измерительной поверхности и связанную с этим неточность измерений $\Delta P = P_r - P_s$. Поэтому получение новых данных о ΔP представляет принципиальное значение для многих вопросов дальнейшего исследования. Прежде всего при наличии достаточно близкого соответствия (естественно, что абсолютного соответствия не может быть в принципе) между появлением ΔP и аномалии вязкости, хотя бы для некоторых систем мы сможем отчетливее понять структурные особенности тех систем, в которых такого соответствия не наблюдается. При этом отклонение от указанного соответствия не будет опроверганием основного тезиса о начале разрушений структуры при переходе через P_k и правила, предложенного в [11]. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что для общих закономерностей и представлений о разрушении структуры не играет роль абсолютная величина ΔP при $P > P_k$, важно ее наличие.

Понятие о величинах $\Delta P = P_r - P_s$ в качестве характеристики тиксотропии [27] позволило связать тиксотропию с общей кривой $P_s(\gamma)$ и ролью представительной стадии деформации [28]. Эта часть тиксотропии была названа прочностной и было показано, что во многих системах имеет место только этот вид тиксотропии благодаря тому, что структура, определяющая состояние стационарного течения (вязкость), восстанавливается настолько быстро, что задержка ее восстановления не фиксируется обычными методами. Основные закономерности по тиксотропии были получены для гель-растворов алюминиевых мыл, содержащих длинные цепеобразные частицы за счет координационных связей. Эти закономерности могут служить прообразом для многих полимерных систем, основанных на координационных связях, но они имеют много общего с закономерностями для полимерных систем, цепи которых основаны на главных валентностях. Так, применение этих же методов позволило исследовать тиксотропию полизобутилена П-20 в конденсированном состоянии

[25]. Во всех этих системах тиксотропное восстановление структуры протекает в течение минут, часов и десятков часов, благодаря чему оно может быть прослежено разработанными ранее методами. Во многих концентрированных растворах полимеров вследствие большой подвижности молекул и их сегментов восстановление структуры идет столь быстро (за секунды, минуты), что требуются специальные приборы и методика для записи кривых $P(\gamma)$ через малые промежутки времени порядка десятых долей секунды. Поэтому тиксотропия в концентрированных растворах полимеров осталась практически не изученной, если не считать отдельных наблюдений [28]. В данной работе был разработан специальный метод для исследования быстро (от долей секунды и выше) релаксирующих и восстанавливющихся систем.

Вопрос о тиксотропии таких растворов важен и для суждения об их структуре. Наличие тиксотропии у системы, т. е. разрушение структуры при деформировании и восстановление ее при отдыхе, доказывает наличие структуры, связанной с переплетениями, заплелениями гибких молекул и их сегментов и, возможно, с некоторым упорядочением цепей в отдельных участках, и опровергает тезис об ориентации как о единственном факторе аномалии вязкости.

В основе оценки тиксотропии лежит понятие о величине ΔP и ее зависимости от времени отдыха системы, но в работах [29] применялась и величина P_r/P_s , с которой совпадает оценка, рекомендуемая в [9].

Далее, важной характеристикой свойств системы является релаксация напряжения. Для растворов натурального каучука при малых P и только от стадии стационарного течения она исследовалась в [7], для растворов ПИБ в гексадекане для нескольких γ — в [30, 31]. Для ПИБ было показано, что чем выше γ до начала релаксации, тем быстрее протекает релаксация. Данные, представленные в координатах $P = f(\lg t)$, были рассмотрены в [31] на основе модельных гумковых пружин и непьющиковских вязких элементов, подчиняющихся уравнению гиперболического синуса или параболическому уравнению. В этой модели каждый максвелловский микроэлемент предполагается аномально вязким, нелинейным и лишь при малых γ — переходящим в линейный. Согласно нашим представлениям [12, 28], нелинейность вязкости (аномалия) и временя релаксации присуща не каждому микроэлементу, а только их совокупности. Предполагается, что при $\gamma < \gamma_k$ все элементы работают с постоянной, присущей им вязкостью, но при переходе к $\gamma > \gamma_k$ вследствие разрушения части связей (моделирующих их пружин) часть микроэлементов выходит из строя и остается лишь часть с меньшим суммарным временем релаксации.

Кривые релаксации напряжения $\lg P(\tau)$ от значения P_s стационарного течения для расплавов полипропилена и полизобутилена П-18 описаны в [9], из которых видна линейная область при низких γ . Аналогичный метод для $P(\tau)$ от максимума P_r и от стационарного напряжения P_s был применен при исследовании консистентных смазок [32]. Еще ранее [33] был применен метод измерения релаксации обратимой деформации $\gamma_e(\tau_{выд})$ ($\tau_{выд}$ — время выдержки внутреннего цилиндра после установки внешнего) для гелей алюминиевых мыл в разных точках кривой $P(\gamma)$ в предстационарной стадии деформации, характеризующий процесс постепенного разрушения структуры при переходе через P_r . Была установлена линейная область $\lg \gamma_e(\tau_{выд})$ при малых P и нелинейная при более высоких P .

Методика исследования

Исследовали 12%-ный (по объему) ПИБ со средневискозиметрическим молекулярным весом $M = 2,3 \cdot 10^6$ и 8%-ный раствор ПИБ в декане. Для большинства измерений применяли эласторелаксометр с коаксиальными цилиндрами. Для исследований тиксотропии при временах отдыха от 0,2 сек. было применено программное реле * и действующие в приборе две электромагнитные муфты — ведущая и тормозная [34]. Некоторые кривые $P(\gamma)$ при низких γ были получены на эластовискозиметре-3.

Результаты исследования

Деформационно-прочностные свойства. На рис. 1, а показаны кривые $P(\gamma)$ для низких и средних $\dot{\gamma}$, а на рис. 1, б — для средних и высоких $\dot{\gamma}$. При наименьших $\dot{\gamma}$ кривые монотонны, при повышении $\dot{\gamma}$ на них появляется слабый максимум P_r , постепенно усиливающийся и смещающийся в сторону больших γ_r . При высоких $\dot{\gamma}$ после максимума P снижается до некоторого минимума P_{\min} и затем вновь повышается до постоянного $P = P_s$. Повышение P от P_{\min} до P_s объясняется рекомбинацией части структуры.

* Приносим большую благодарность технику П. Г. Глебову за разработку реле программного действия.

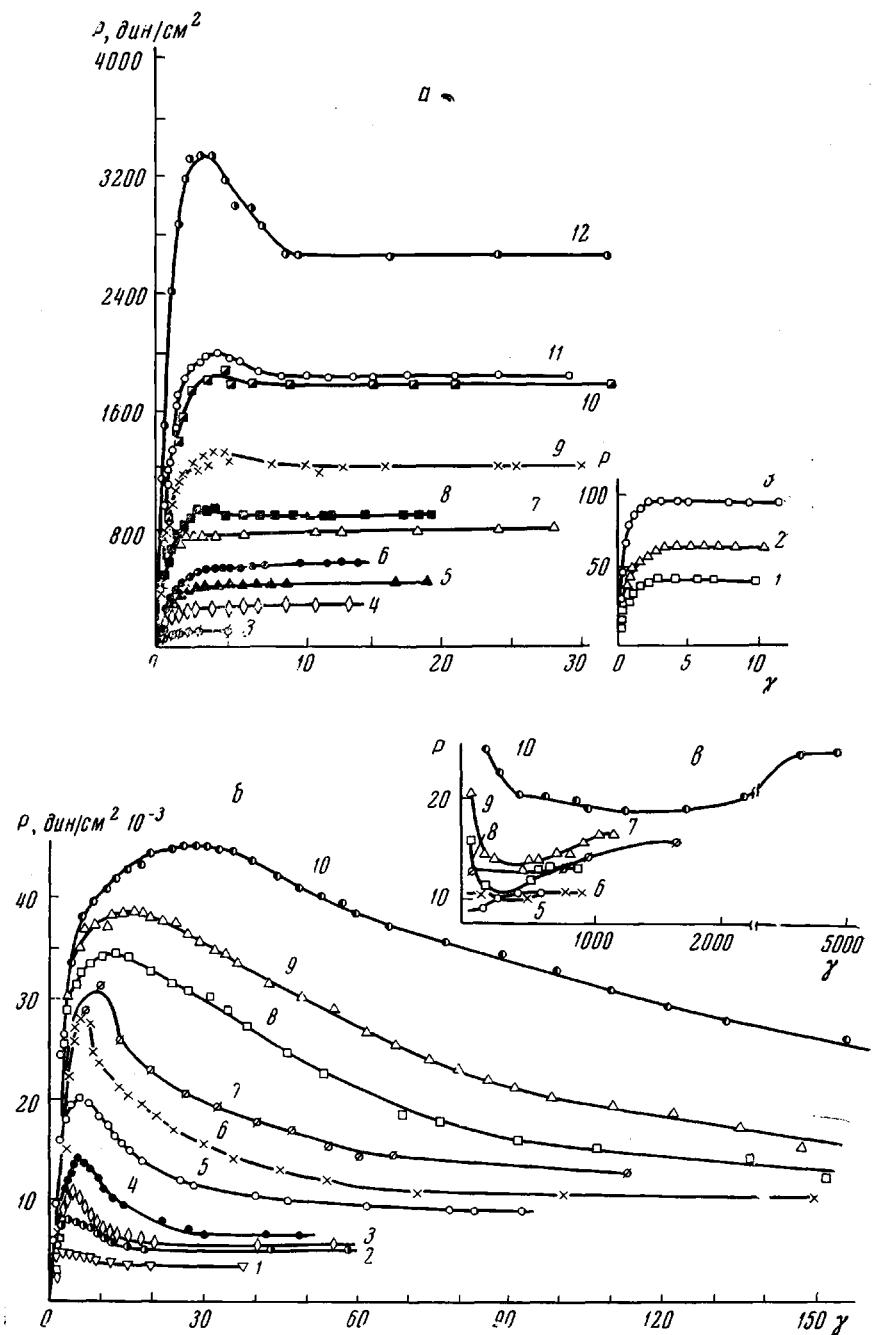


Рис. 1. Кривые $P(\dot{\gamma})$ при малых (а), средних и высоких $\dot{\gamma}$ (б)
в:
а: 1 — 0,00121; 2 — 0,00182; 3 — 0,00273; 4 — 0,00806; 5 — 0,0121; 6 — 0,0182; 7 — 0,0273; 8 — 0,0313; 9 — 0,0627; 10 — 0,121; 11 — 0,125; 12 — 0,627 сек⁻¹; б:
1 — 1,25; 2 — 6,27; 3 — 12,54; 4 — 31,3; 5 — 62,7; 6 — 125,4; 7 — 262; 8 — 313;
9 — 505; 10 — 915 сек⁻¹; в — продолжение кривых рис. 1, б

На рис. 2 показана кривая $P_s(\dot{\gamma})$ в мелком масштабе для широкого интервала $\dot{\gamma}$, начальные части кривых $P_s(\dot{\gamma})$ и $P_r(\dot{\gamma})$ для наименьших $\dot{\gamma}$ и начальная часть кривой $\eta(P_s)$ — в крупном масштабе, а также кривая зависимости работы разрушения структуры $\Delta W(P_s)$; ΔW вычисляли по площади под максимумом согласно [35]. На рис. 3 показаны полные кривые

$P_s(\dot{\gamma})$ и $P_r(\dot{\gamma})$ в логарифмических координатах. При наименьших $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_k$ и $P < P_k$ имеется отчетливая линейная часть (кривая 2 рис. 2), указывающая на пропорциональность $\dot{\gamma}$ и P_s (на рис. 3 наклон 45°), т. е. на постоянство $\eta = \eta_{\max} = \text{const}$. Зависимость $\eta = P_s / \dot{\gamma}$ от P и $\dot{\gamma}$ показана на рис. 4. За точкой P_k кривая $\dot{\gamma}(P_s)$ рис. 2 отклоняется от прямой, а $\eta(P_s)$ начинает

снижаться. Замечательно то, что ветвь $P_r(\dot{\gamma})$ появляется очень близко от P_k уже при $P_s \approx 2P_k$ (рис. 2). Из рис. 2 и 3 ясно, что при уменьшении $\dot{\gamma}$ кривые $P_r(\dot{\gamma})$ и $P_s(\dot{\gamma})$ сходятся в точке P_k . Поскольку ΔP уже заметно при $P_s \approx 2P_k$, то при $1 < P_s / P_k < 2$ величина ΔP вполне может быть не равной нулю, хотя и трудно измеримой.

Таким образом, этот раствор характерен тем, что в нем удается измерить $\Delta P > 0$ при величинах P_s , очень слабо превышающих P_k и намного меньших, чем в отмеченных ранее случаях [22, 23]. Поскольку наличие максимума P_r на кривой $P(\dot{\gamma})$ однозначно доказывает разрушение структуры в системе, можно считать, что эти данные доказывают, что в жидкостной пластичной системе разрушение структуры начинается при $P \geq P_k$ и что при $P \leq P_k$ разрушений, не восстанавливающихся в потоке, нет. Именно поэтому при $P < P_k$ вязкость постоянна, а при $P > P_k$ она снижается, что подтверждает положение, высказанное в [11, 12].

Из рис. 3 видно, что кривые $P_r(\dot{\gamma})$ и $P_s(\dot{\gamma})$ в довольно широком интервале $\lg \dot{\gamma}$ от -2 до 0

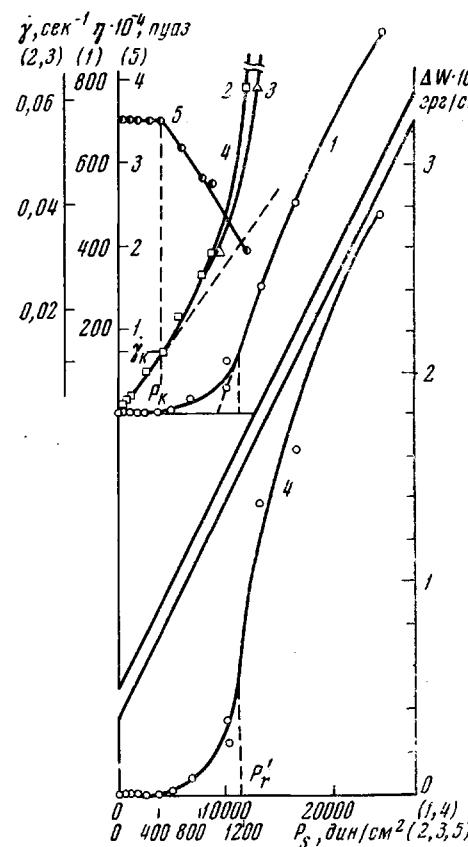


Рис. 2. Кривые зависимости $\dot{\gamma}$ от P_s (1, 2); P_r (3); ΔW (4) и η (5) от P_s .

(два порядка) расходятся сравнительно слабо. Поэтому в тех случаях, когда такое расхождение еще меньше, его заметить трудно и вполне возможно, что решить с определенностью вопрос о наличии P_r на кривой $P(\dot{\gamma})$ не удается. Из кривых рис. 2 видно, что P_r появляется при снижении η только до $\approx 0.8 \eta_{\max}$, тогда как в исследованных ранее системах [22, 23] P_r не удавалось наблюдать до $\approx 0.3 \eta_{\max}$.

Кривая 1 $\dot{\gamma}(P_s)$ рис. 2 показывает, что она по форме вполне подобна бингамовским кривым с пределом текучести $P_s = P'_r$, и если бы мы не знали, что течение возможно при наименьших $P_s \rightarrow 0$, мы с определенностью сказали бы, что такая система является пластичной и рассматривали бы ее с тех же позиций, с каких принято рассматривать типичные твердопластичные системы. Именно так и поступали ранее [36], считая растворы такого типа пластичными и что в них должен быть предел текучести, ниже которого течение невозможно. Явная текучесть таких систем при наименьших P без данных о разрушении структуры привела исследователей [2, 3, 6, 7] к мнению о том, что такие системы (в частности растворы полимеров) являются неиньютоновскими жидкостями, в которых нет предела текучести и нет разрушения структуры.

Очень интересно сопоставить ход кривых 1 и 4 рис. 2, который оказывается аналогичным. Величина ΔW отражает работу, затраченную на разрушение структуры в предстационарной стадии деформации (по сравнению с работой стационарного потока). Следовательно, ее сильный рост при $P_s > P_r'$ показывает, что разрушение структуры происходит со все боль-

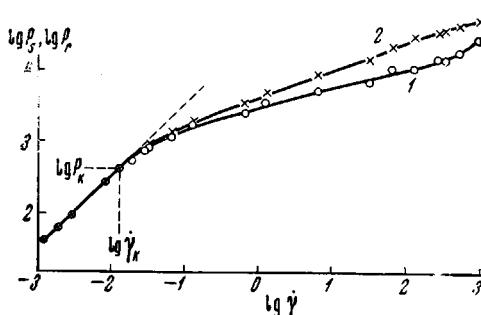


Рис. 3. Кривые зависимости $\lg P_s$ (1) и $\lg P_r$ (2) от $\lg \dot{\gamma}$

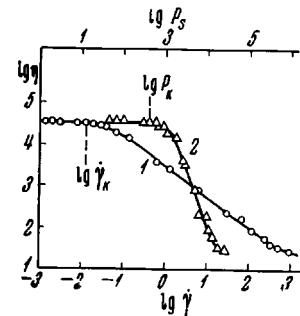


Рис. 4. Кривые зависимости $\lg \eta$ от $\lg \dot{\gamma}$ (1) и от $\lg P_s$ (2)

шей интенсивностью именно в предстационарной стадии и именно поэтому при $P_s > P_r'$ в стационарном потоке действие структуры становится незначительным, а вязкость соответственно почти полностью пониженной. Таким образом, функция $\Delta W(P_s)$ позволяет энергетически обосновать верхней предел текучести (ясно, что при $P < P_k$ $\Delta W = 0$ и $\Delta W > 0$ может быть только при $P > P_k$).

В жидкопластичных системах нарастание $\dot{\gamma}$ и снижение η при переходе через P_k не столь сильно, как в твердопластичных системах. Однако это не препятствует установлению общего подхода к системам обоих видов и рассмотрению их как пластичных тел. Различия заключаются в степени пластичности (при $P > P_k$) [37] и в интенсивности текучести при $P < P_k$ [12]. В полимерной химии и в общей механике любая необратимая дефор-

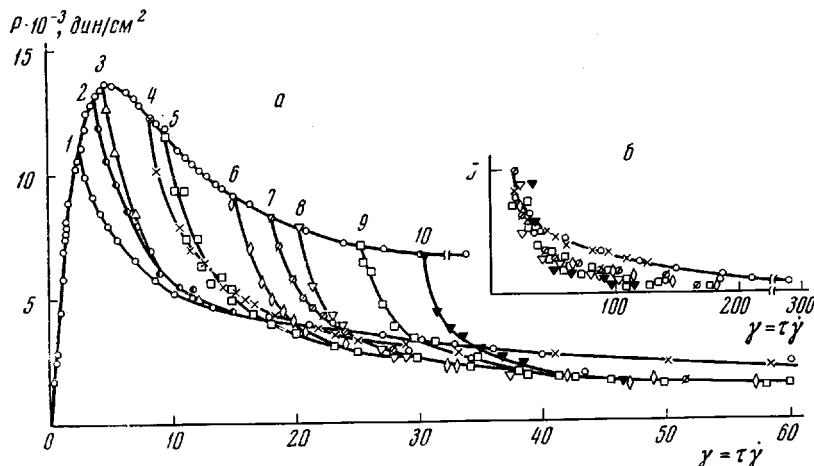


Рис. 5. а — Кривая зависимости $P(\gamma)$ и релаксационные кривые от разных γ ; б — продолжение кривых релаксации для больших γ

мация в упруговязком теле называется пластической. Поэтому деформацию течения в растворе полимера также можно было бы называть пластической, а любой раствор пластичным телом. Однако необратимую деформацию, возникающую при $P < P_k$, лучше называть вязкой деформацией. Пластической же деформацией лучше называть необратимую деформацию,

возникающую при напряжениях, превышающих P_k . В этом случае аномальная вязкость является пластической, связанной с разрушением структуры. Это понятие пластической деформации соответствует и тому, которое было принято прежде, когда считали, что ниже предела текучести течение вообще невозможно и под пластической деформацией подразумевали ту необратимую деформацию, которая возникает при напряжениях, превышающих предел текучести. Таким образом, в общем надо считать, что необратимое течение, в принципе, возможно и при напряжениях, меньших, чем нижний предел текучести. Скорость его развития, а также скорость развития течения при напряжениях выше этого предела, а следовательно, и отчетливость проявления предела текучести зависят от природы тела, т. е. кривых распределения по временам релаксации и по критическим деформациям.

Релаксация. На рис. 5 показана кривая $P(\gamma)$ для 12%-ного раствора ПИБ в гексадекане для $\dot{\gamma} = 31,3 \text{ сек}^{-1}$ и кривые релаксации от различных точек (кривые 1—10). Кривые релаксации представлены в координатах $P(\gamma)$, поскольку γ пропорциональна времени ($\gamma = \dot{\gamma}\tau$); за время $\tau = 0$ приняты значения γ в соответствующих точках 1—10. Эти же релаксационные кривые показаны в координатах $\lg P - \tau$ на рис. 6, там же представлены аналогичные кривые для $\dot{\gamma} = 12,54$ и $0,627 \text{ сек}^{-1}$. Пунктир, соединяющий все начальные точки кривых, соответствует изменению начальных напряжений вдоль кривой $P(\gamma)$. Последние кривые каждой серии относятся к $P = P_s$. Все кривые рис. 6 имеют более крутой наклон вначале

и постепенно стремятся к линейной зависимости при понижении P . Из каждой серии следует, что чем правее лежит кривая, т. е. чем ближе P к P_s , тем круче начальный и конечный участки и тем «короче» вся кривая (до экспериментально измеряемых P). Это означает, что чем дальше мы продвигаемся через максимум напряжения кривой $P(\gamma)$, тем выше скорость релаксации, что может быть связано только с разрушением структуры вдоль кривой $P(\gamma)$ и непосредственно доказывает это. Из сравнения кривых рис. 6 для трех $\dot{\gamma}$ можно заключить, что при низкой $\dot{\gamma}$ ($0,627 \text{ сек}^{-1}$) наклоны кривых 1—4 примерно одинаковы, а наклон кривой 5 сильно увеличен по сравнению с предыдущими. Для $\dot{\gamma} = 12,54 \text{ сек}^{-1}$ изменение наклона заметно уже у кривой 2 по сравнению с кривой 1. Для $\dot{\gamma} = 31,3 \text{ сек}^{-1}$ такое же увеличение наклона видно на кривых 2 и 3 в начальных частях по сравнению с кривой 1. Отсюда следует, что уже до перехода через максимум P_r

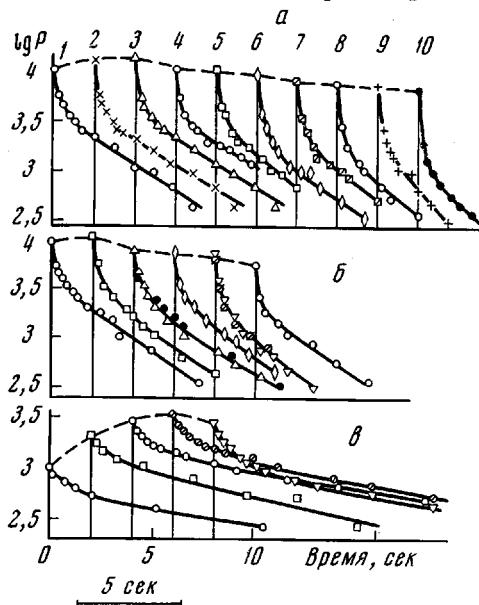


Рис. 6. Кривые релаксации $\lg P(\tau)$ для 12%-ного раствора ПИБ в гексадекане при $\dot{\gamma}$: *a* — $31,3$; *b* — $12,54$; *c* — $0,627 \text{ сек}^{-1}$; масштаб по оси абсцисс от начала каждой кривой дан под рисунком

релаксация ускоряется, в особенности структуры усиливается и оно резче проявляется уже до P_r .

Согласно [33] по наклонам кривых $\lg P - \tau$ могут быть вычислены дифференциальные времена релаксации $\vartheta = -dt/d\ln P$ и соответствующие им скорости релаксации $V = 1/\vartheta^P$. В данном случае были найдены значения ϑ^P для начального наклона каждой кривой, где ϑ^P минимально

и для последней части кривой, где $\dot{\vartheta}^P$ становится приближенно постоянным, соответствующим модели максвелловского тела и значительно большим по величине.

Времена релаксации $\dot{\vartheta}^P$, вычисленные по начальным и конечным участкам кривых релаксации раствора ПИБ в $C_{16}H_{34}$ для разных $\dot{\gamma}$ приведены ниже.

$$\dot{\gamma} = 0,627 \text{ сек}^{-1}$$

$\dot{\gamma}$	0,2	0,7	1,5	2,4	9
$\dot{\vartheta}_{\text{нач}}$, сек	1,7	1,8	1,5	1,2	1,0
$\dot{\vartheta}_{\text{кон}}$, сек	11,7	9,3	13,0	13	12

$$\dot{\gamma} = 12,4 \text{ сек}^{-1}$$

$\dot{\gamma}$	1,8	3,6	9,0	10,0	12,0	20
$\dot{\vartheta}_{\text{нач}}$, сек	0,36	0,35	0,3	0,22	0,21	0,24
$\dot{\vartheta}_{\text{кон}}$, сек	3,9	3,3	3,4	2,6	2,6	3,0

$$\dot{\gamma} = 31,3 \text{ сек}^{-1}$$

$\dot{\gamma}$	3,0	4,2	5,0	8,6	9,8	15	18	20	25	30
$\dot{\vartheta}_{\text{нач}}$, сек	0,23	0,18	0,2	0,23	0,21	0,22	0,16	0,16	0,16	0,14
$\dot{\vartheta}_{\text{кон}}$, сек	3,3	3,5	3,5	3,2	2,4	3,0	2,7	2,5	1,7	1,9

Из рис. 7 видно, что при повышении $\dot{\gamma}$ сильно увеличивается наклон начального и конечного участков, т. е. $\dot{\vartheta}$ сильно уменьшается. Это также доказывает усиливающееся разрушение структуры. Уменьшение наклона релаксационных кривых $P(\tau)$ при повышении $\dot{\gamma}$ хорошо видно из рис. 8, на котором показаны кривые в линейном масштабе.

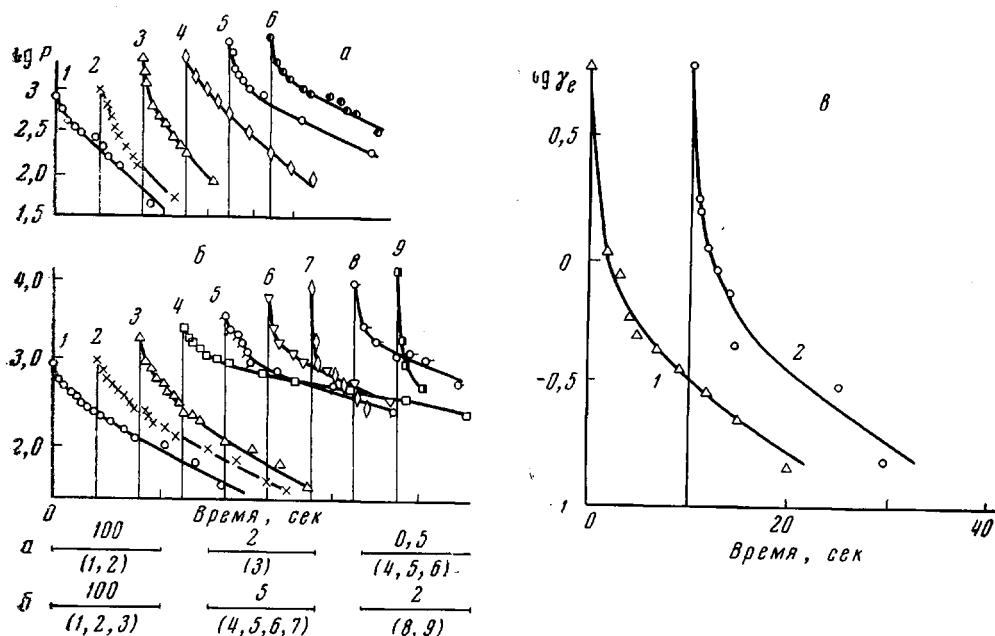


Рис. 7. Кривые релаксации напряжения и обратной деформации сдвига:

- а — для 8%-ного раствора ПИБ в декане от $P = P_s$ при $\dot{\gamma}$: 1 — 0,0627; 2 — 0,125; 3 — 0,25; 4 — 0,627; 5 — 1,25; 6 — 12,5, сег⁻¹;
- б — для 12%-ного раствора ПИБ в гексадекане от $P = P_s$ при $\dot{\gamma}$: 1 — 0,0313; 2 — 0,0627; 3 — 0,125; 4 — 0,627; 5 — 1,25; 6 — 12,5; 7 — 31,3; 8 — 62,7; 9 — 125,4 сег⁻¹;
- в — кривые релаксации обратимых деформаций для 8%-ного раствора ПИБ в декане от $\gamma_e \approx \gamma_{\text{емакс}}$ при $\dot{\gamma}$: 1 — 62,7; 2 — 125,4 сег⁻¹. По оси абсцисс масштаб от начала каждой кривой дан под рисунком

Зависимость начальных и конечных значений $\lg \dot{\theta}^P$ от $\lg \dot{\gamma}$ показана на рис. 9. Видно, что кривые линейны в значительном интервале, а при самых малых $\dot{\gamma}$ величины $\dot{\theta}$ для раствора в $C_{16}H_{34}$ стремятся к постоянным значениям, соответствующим $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_k$. Ход этих кривых соответствует ходу кривой $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma})$ (рис. 4). Из этого следует, что снижение вязкости при

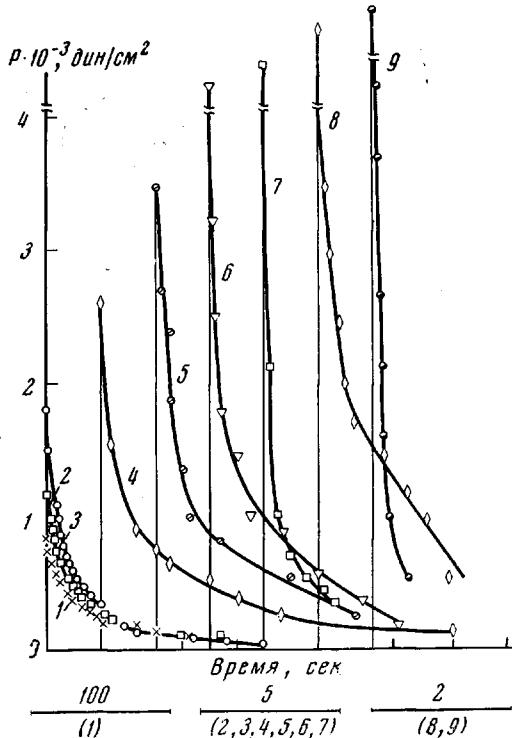


Рис. 8. Кривые релаксации $P(t)$ для 12%-ного раствора ПИБ от $P = P_s$ при $\dot{\gamma}$:
1 — 0,0313; 2 — 0,0627; 3 — 0,125; 4 — 0,627; 5 — 1,25;
6 — 12,54; 7 — 31,3; 8 — 62,7; 9 — 313 сек^{-1} . Масштаб по оси абсцисс от начала каждой кривой дан под рисунком

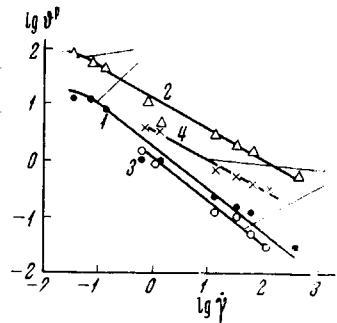


Рис. 9. Кривые $\lg \dot{\theta}^P(\lg \dot{\gamma})$ для 12%-ного раствора ПИБ в гексадекане (1, 2) и для 8%-ного в декане (3, 4); 1, 3 для $\dot{\theta}_{\text{нач}}$; 2, 4 для $\dot{\theta}_{\text{кон}}$

повышении $\dot{\gamma}$ концентрированных растворов полимеров находится в непосредственной связи с понижением времен релаксации и с разрушением структуры в предстационарной стадии деформации. На рис. 7, *a* показаны кривые релаксации обратимой деформации, относящиеся к $\gamma = \gamma_m$, при которой $\gamma_e = \gamma_{e\text{ макс}}$ [35]. Значение γ_m лежит за γ , и на спаде кривой $P(\gamma)$. Сравнение кривых релаксации γ_e и P показывает, что релаксация γ_e идет много медленнее, чем релаксация P . Это можно объяснить тем, что напряжение определяется большим числом зацеплений и переплетений малых сегментов (даже звеньев) и их большой подвижностью, ослабляющей внешние напряжения. Обратимая деформация определяется в основном растянутыми цепями, т. е. проекцией всех изгибов сегментов на ось цепи, вследствие чего сокращение цепи является гораздо более медленным процессом. Обратимая деформация может задерживаться в теле намного дольше при внешне почти полностью отрелаксированном напряжении. В действительности, вероятно, малая величина напряжения продолжает сохраняться в системе в соответствии с сохранением растяжения цепей.

Из кривых рис. 7, *a* видно, что абсолютные величины времен релаксации в 8%-ном растворе ПИБ в декане ниже, чем у 12%-ного раствора в гексадекане, что соответствует значительно меньшей вязкости первого.

Тиксотропия. На рис. 10, а — г показаны кривые $P(\gamma)$ для 12%-ного раствора ПИБ в $C_{16}H_{34}$, полученные при $\dot{\gamma}$ от $0,627 \text{ сек}^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 31,3 \text{ сек}^{-1}$, относящиеся к временам тиксотропного отдыха и восстановления структуры от 0,2 сек. до 5 час. При малых временах отдыха кривые $P(\gamma)$ после быстрого подъема переходят в горизонтальные участки совсем без максимумов.

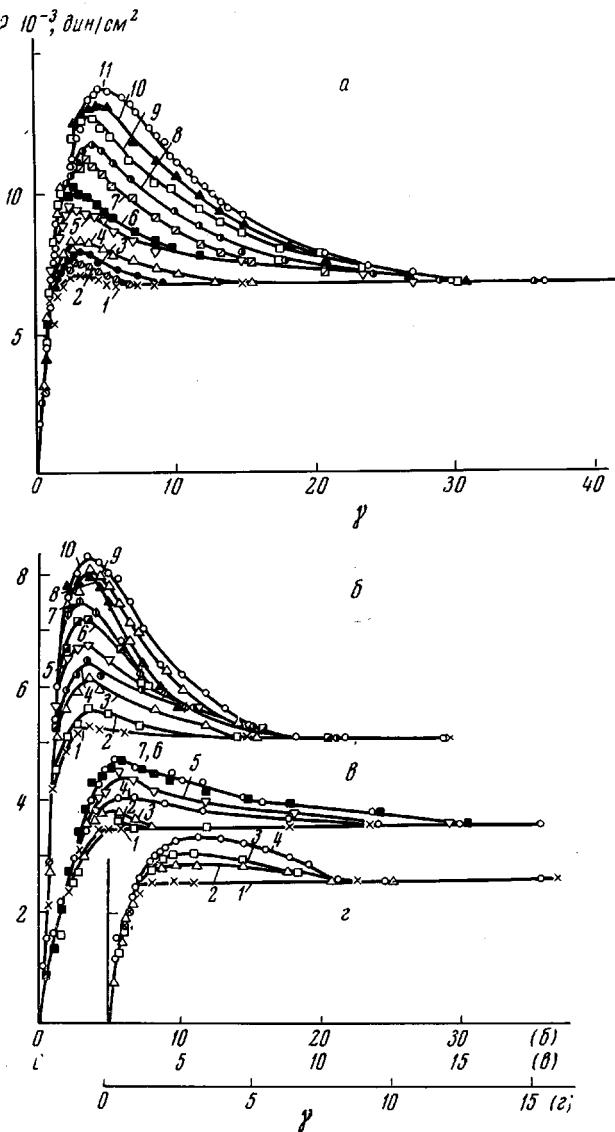


Рис. 10. Кривые $P(\gamma)$ для 12%-ного раствора ПИБ в гексадекане:

а — $\dot{\gamma} = 31,3 \text{ сек}^{-1}$ при разных $\tau_{\text{отд}}$: 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 0,75; 5 — 1,1; 6 — 2,2; 7 — 5; 8 — 13 сек., 9 — 1, 10 — 5 и 7; 11 — 15 и 300 мин.; б — $\dot{\gamma} = 6,27 \text{ сек}^{-1}$, $\tau_{\text{отд}}:$ 1 — 0,25; 2 — 0,75; 3 — 1,25; 4 — 2; 5 — 3,75; 6 — 7,5; 7 — 10; 8 — 17,5; 9 — 30 и 60; 10 — 125 сек. и 16 мин.; в — $\dot{\gamma} = 1,25 \text{ сек}^{-1}$, $\tau_{\text{отд}}:$ 1 — 0,5; 1 и 1,7; 2 — 2 и 3,2; 3 — 5; 4 — 8,6; 5 — 17; 6 — 34 и 45 сек.; 7 — 15 и 300 мин.; г — $\dot{\gamma} = 0,627 \text{ сек}^{-1}$, $\tau_{\text{отд}}:$ 1 — 0,5; 1,5; 2 и 4,2; 2 — 8 и 9; 3 — 17; 4 — 42 и 60 сек., 15 и 300 мин.

мума или с очень малым максимумом. Последний растет при увеличении $\tau_{\text{отд}}$ и достигает предела при временах отдыха, которые изменяются от 42 сек. до 15 мин. для разных $\dot{\gamma}$. На рис. 11, а показаны кривые зависимости P_r и P_s от $\tau_{\text{отд}}$, а на рис. 11, б — кривые зависимости работы разрушения структуры ΔW от $\tau_{\text{отд}}$. При этом ΔW вычисляли по площади между кривыми $P(\tau)$ под максимумом для данного $\tau_{\text{отд}}$ и кривой $P(\tau)$ для нулевого времени отдыха, соответствующей $P = P_s$. Из кривых рис. 10, а и б

следует, что при малых $\dot{\gamma}$ имеется интервал времени $\tau_{\text{отд}}$, в котором максимум P_r практически не появляется (его можно назвать латентным периодом), максимум начинает обнаруживаться только через $\tau_{\text{отд}}$ порядка 4 ($\dot{\gamma} = 0,627 \text{ сек}^{-1}$) и 2 ($\dot{\gamma} = 1,25 \text{ сек}^{-1}$) сек. При более высоких $\dot{\gamma}$ этот участок отсутствует и $\Delta P = P_r - P_s$ обнаруживается сразу же при очень малых $\tau_{\text{отд}}$ (0,2 сек.). Кроме того, чем выше $\dot{\gamma}$, тем круче идут кривые $\Delta P =$

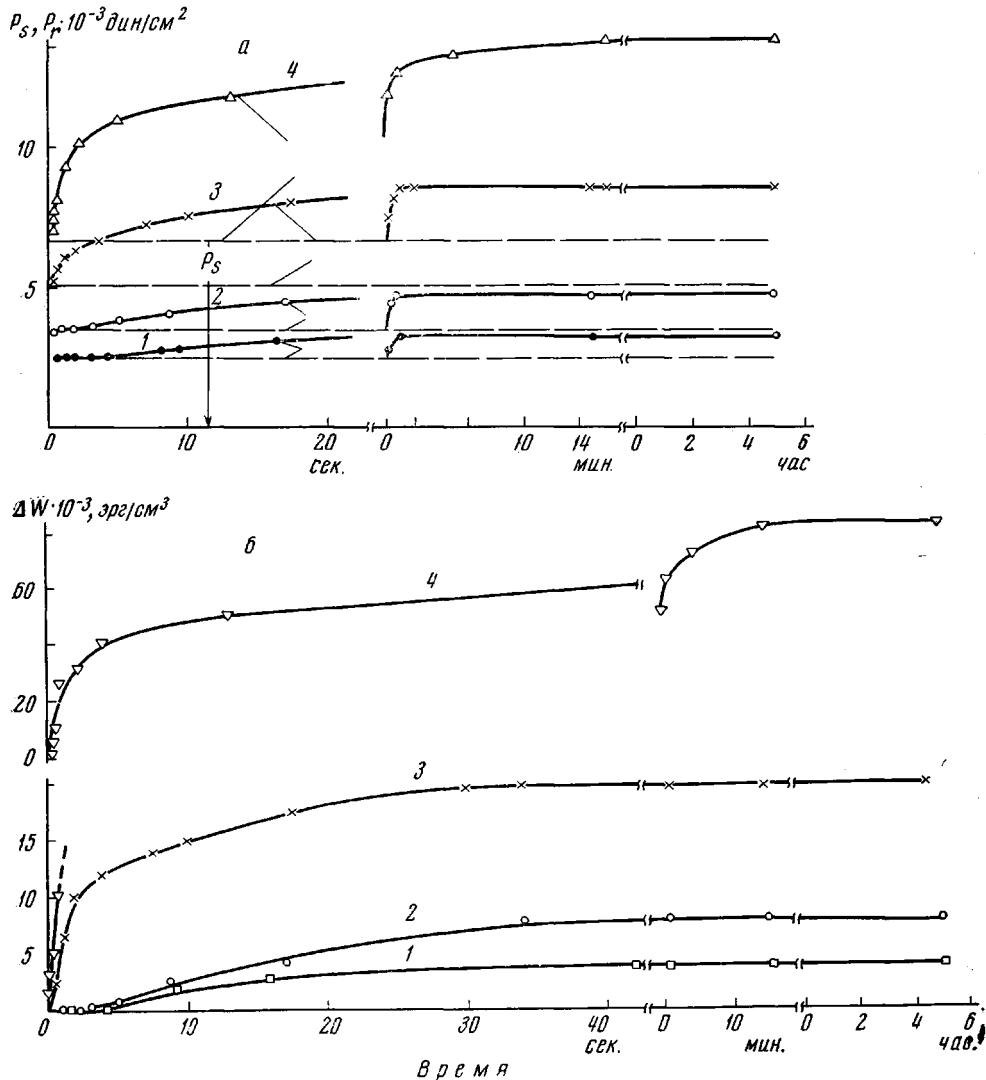


Рис. 11. Кривые $P_r(\tau_{\text{отд}})$ и $P_s(\tau_{\text{отд}})$ (а) и $\Delta W(\tau_{\text{отд}})$ (б) для 12%-ного раствора ПИБ в гексадекане для $\dot{\gamma}$: 1 — 0,627; 2 — 1,25; 3 — 6,27; 4 — 31,3 сек^{-1}

$= f(\tau_{\text{отд}})$ и $\Delta W = f(\tau_{\text{отд}})$ в начальной части и в то же время тем дольше они продолжают подниматься до постоянного предельного значения. Следовательно, тиксотропное восстановление структуры протекает неодинаково при разных скоростях деформирования системы. Одним из интересных новых фактов является обнаружение латентного периода, в котором идет скрытое восстановление структуры. За это время напряжение релаксирует (рис. 6 и 7), следовательно, напряженные участки цепи (сегменты) перестраиваются и возвращаются к исходному состоянию. Это является необходимым условием восстановления структуры и возникновения первоначальных связей в ней. Однако возникновение таких связей происходит

в основном позднее, когда потерявшие первоначальную напряженность сегменты приобретают способность образовывать связи с другими сегментами в новых местах. С этого момента ΔP начинает расти, и структура постепенно восстанавливается. Вероятно, медленное образование связей и наличие латентного периода объясняются общей высокой вязкостью системы при низких $\dot{\gamma}$ и сравнительно малой подвижностью сегментов в этих условиях. При более высоких $\dot{\gamma}$, когда структура сильно разрушена, общее число связей мало и вязкость системы понижена, подвижность сегментов возрастает, вследствие чего напряженные сегменты быстро перестраиваются и возникающие между ними новые связи становятся столь заметными на фоне малого числа оставшихся связей, что прирост ΔP становится виден уже при малом времени отдыха. Вследствие этого при высоких $\dot{\gamma}$ в первое время отдыха ΔP растет очень сильно, что соответствует малой «внутренней» вязкости, но затем процесс восстановления структуры замедляется, внутренняя вязкость повышается и дальнейший прирост ΔP идет намного медленнее. По мере восстановления структуры процесс образования новых связей и изменение конформации цепи сильно замедляется. Кроме того, вследствие более сильного общего разрушения структуры полное время восстановления увеличивается при повышении $\dot{\gamma}$.

В соответствии с нашими представлениями [28, 33, 35] структура концентрированных растворов полимеров объясняется клубкообразными конформациями с более или менее сильным (в зависимости от природы полимера и растворителя) переплетением цепей. Разрушение структуры при переходе через предстационарную стадию объясняется распутыванием зацеплений и переплетений и растяжением цепей, что приводит к системе с меньшим числом лабильных узлов и с более ориентированными цепями. Восстановление структуры основано на сокращении вытянутых цепей и постепенном возвращении к изогнутым и переплетенным конформациям цепи, к образованию узлов и ван-дер-ваальсовому взаимодействию в отдельных точках, а возможно, и на некотором участке цепи. Таким образом, комплекс реологических свойств — деформационно-прочностных, вязкостных, релаксационных и тиксотропных — находится во взаимном соответствии, он отражает первенствующую роль разрушения структуры в аномалии вязкости.

Выводы

1. Получены кривые напряжение — деформация для 12%-ного раствора высокомолекулярного полизобутилена в гексадекане в широком интервале скоростей деформации (5,5 порядков). Кривые зависимости максимума напряжения и стационарного течения от скорости деформации сливаются при напряжении, очень близком к нижнему пределу текучести.

2. Установлена аналогия хода кривой течения и кривой зависимости работы разрушения структуры от напряжения сдвига, обосновывающая физический смысл верхнего предела текучести, подавляющее разрушение структуры и связанную с этим сильно пониженнную вязкость в стационарном потоке выше этого предела.

3. Обсуждены понятия о пластичности текучих систем, о вязкой и пластической деформациях в связи с понятием о нижнем пределе текучести.

4. Исследована релаксация напряжения сдвига от разных заданных деформаций вдоль кривой напряжение — деформация в предстационарной стадии деформации. Показано, что скорость релаксации растет при переходе через предел прочности к напряжению стационарного течения.

5. При повышении скорости деформации время релаксации (начальное и конечное) уменьшается согласно степенной зависимости, так же как и вязкость. Это подтверждает непосредственную связь времен релаксации и вязкости, в свою очередь зависящих от разрушения структуры.

6. Релаксация обратимой деформации идет со значительно меньшей скоростью, чем релаксация тангенциального напряжения. Это объяснено

сокращением цепей в первом случае и смещениями сегментов (звеньев) во втором.

7. Время полного тиксотропного восстановления структуры в 12%-ном растворе повышается при повышении скорости деформации в исследованном интервале. При низкой скорости деформации кривая восстановления имеет латентный период, при более высоких — восстановление идет сразу с большой скоростью. Аналогичные зависимости, характеризующие тиксотропные свойства, получены для работы разрушения структуры.

8. Деформационно-прочностные, релаксационные и тиксотропные свойства доказывают наличие обратимо разрушающейся структуры концентрированных растворов и определяющей роли разрушения структуры в аномалии вязкости.

9. Реологические свойства полимеров рассматриваются в связи с клубкообразной структурой полимерных молекул, образующих переплетения, зацепления и, возможно, упорядоченные участки на некотором протяжении цепи.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек, *Реология*, под ред. Ф. Ейриха. Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 508.
2. B. Rabinowich, *Z. phys. Chem.*, A145, 1, 1929; A166, 257, 1933; R. Eisen-schitz, *Kolloid-Z.*, 64, 184, 1933; W. Philippoff, *Kolloid-Z.*, 71, 1, 1935; 75, 142, 1936.
3. W. Philippoff, *J. Appl. Phys.*, 27, 984, 1956; 28, 1118, 1957.
4. Дж. Ферри, *Вязкоупругие свойства полимеров*, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. R. Porter, J. Johnson, *Chem. Revs.*, 66, 1, 1966.
6. М. Рейнер, *Десять лекций по теоретической реологии*, под ред. М. П. Воларовича, ОГИЗ, 1947.
7. А. С. Колбановская, П. А. Ребиндер, *Коллоидн. ж.*, 12, 194, 1950.
8. A. S. Lodge, *Elastic Liquids*. Acad. Press, London, 1964.
9. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, *Ротационные приборы*, изд-во «Машгосстрой», 1968, стр. 123.
10. W. Philippoff, *Trans. Soc. Rheol.*, 12, 85, 1968.
11. А. А. Трапезников, *Коллоидн. ж.*, 12, 67, 1950; Сб. *Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений*, т. 1, Изд-во АН СССР, 1950, 20; А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Докл. АН СССР, 81, 1101, 1951; 82, 87, 1952.
12. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 102, 1177, 1955.
13. Г. В. Виноградов, К. И. Климов, Докл. АН СССР, 71, 697, 1950.
14. Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 71, 85, 1950.
15. Н. И. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, *Коллоидн. ж.*, 9, 381, 1947.
16. А. А. Трапезников, С. Х. Закиева, Докл. АН СССР, 73, 519, 1950.
17. H. Green, R. H. Weltman, *Colloid Chemistry*, Ed. J. Alexander, 1946, 328; U. Green, *J. Colloid Sci.*, 3, 129, 1948.
18. М. П. Воларович, М. Ф. Никишина, *Коллоидн. ж.*, 12, 223, 1950.
19. В. Л. Вальдман, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Киев, 1952, стр. 227.
20. J. Crane, S. Schiffer, *J. Polymer Sci.*, 23, 93, 1957.
21. S. Rogowin, W. Iwanowa, *Kolloid-Z.*, 72, 86, 1935; S. Rogowin, M. Schlauchover, *Kolloid-Z.*, 78, 224, 1937.
22. А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, *Коллоидн. ж.*, 25, 703, 1963.
23. А. А. Трапезников, Н. М. Блохина, *Коллоидн. ж.*, 28, 588, 1966.
24. Г. В. Виноградов, В. П. Павлов, *Коллоидн. ж.*, 20, 248, 1958.
25. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 154, 1421, 1964.
26. А. А. Трапезников, *Коллоидн. ж.*, 18, 496, 1956.
27. А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Докл. АН СССР, 95, 595, 1954.
28. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 155, 430, 1964; *Ж. физ. химии*, 41, 1247, 1967.
29. Т. И. Зацепина, А. А. Трапезников, *Высокомолек. соед.*, 3, 113, 1961.
30. F. W. Schrempf, J. D. Ferry, W. W. Evans, *J. Appl. Phys.*, 22, 711, 1951.
31. J. D. Ferry, M. L. Williams, D. M. Stern, *J. Phys. Chem.*, 58, 987, 1954.
32. D. W. Gridle, J. Cortes, *Trans. Soc. Rheol.*, 5, 103, 1961.
33. А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина, Докл. АН СССР, 111, 380, 1956; А. А. Трапезников, *Коллоидн. ж.*, 20, 398, 1958.

34. А. А. Трапезников, Приборы и техника эксперимента, 1958, № 3, 93.
35. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, Высокомолек. соед., А10, 1539, 1968.
36. М. П. Воларович, Л. Я. Гинзбург, Коллоидн. ж., 14, 20, 1952.
37. А. А. Трапезников, С. Х. Закиева, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, АН УССР, 1952, стр. 352.
-

STUDIES OF STRUCTURAL TRANSITIONS IN CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLYISOBUTENE

A. A. Trapeznikov, A. T. Pylaeva

Summary

Correlation between maximum strength on the curves stress-deformation and appearance of anomalous viscosity above lower fluidity limit have been discovered. The curve of dependence of energy of structure degradation on shear stress is similar to the flow curve. It proves that anomalous viscosity is related to degradation of the structure and clears the meaning of the upper fluidity limit. Tixotropic restoration of the structure is observed in 0,2 sec and completed in 42 sec — 15 min in dependence on deformation rate $\dot{\gamma}$. The latent period of restoration at low $\dot{\gamma}$ has been found. Decrease of relaxation periods along curves stress-deformation shows gradual degradation of structure especially at higher $\dot{\gamma}$. Relaxation time of reversible deformation is much higher than stress relaxation time. Structure of solution is considered as system of tangled coiled molecules probably oriented somewhere.
