

УДК 541.64:539.3:532.73

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА
НА СЛОЖНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ
В ПРОЦЕССЕ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ**

A. A. Трапезников, A. T. Пылаева

Получены кривые напряжение – деформация сдвига $P(\gamma)$ и зависимости обратимой деформации от заданной γ_e ($\dot{\gamma}$) для растворов полизобутилена в вазелиновом масле при концентрации 0,05–8%, обнаруживающие появление одного или двух максимумов P_{r_1} и P_{r_2} при сильно отличающихся γ , в широком интервале скоростей деформации $\dot{\gamma}$. Показано, что P_{r_1} , так же как и γ_e макс., отражает разрушение структуры, имеющейся в растворе до деформирования, а P_{r_2} относится к кинетической структуре упрочнения, возникающей дополнительно. Систематизированы данные других авторов, описавших только один из максимумов, и сопоставлены представления о структуре растворов. Высказаны соображения о методе вычисления вязкости в предстационарной стадии деформации, описанном в литературе.

Изменение структуры раствора линейного полимера при его сдвиговом деформировании является одним из очень интересных явлений в области реологии полимеров. В этом направлении имеется опубликованный материал, однако многое остается неясным и дискуссионным. Среди исследованных полимеров наибольшее число работ относится к полизобутилену (ПИБ). Различия в результатах, а также в интерпретации данных различными исследователями, которые до настоящего времени не были сопоставлены между собой, могли быть связаны как с сильными различиями в применявшихся концентрациях растворов, так и с использованием различных реологических параметров для оценки свойств.

В данной работе мы провели исследование растворов ПИБ в достаточно широком интервале концентраций с помощью разработанных нами методов и предложенных ранее параметров, сопоставили работы разных исследователей и высказали соображения по дискуссионным вопросам.

Растворы ПИБ ($M=2,3 \cdot 10^6$) в медицинском вазелиновом масле (МВМ, $\eta=1,2$ пузаза) с концентрацией $c=0,05\text{--}8\%$ (объемные) готовили разбавлением 10%-ного раствора при $60\text{--}70^\circ$, который в свою очередь готовили путем длительного медленного перемешивания при 100° ПИБ с МВМ в условиях, при которых термическая и механическая деградации практически не протекают. Растворы выстаивались в течение нескольких недель и были вполне однородными. Для исследований применяли эласторелаксометр [1].

На рис. 1 показана связь напряжений сдвига стационарного течения P_s и P_r , отвечающего максимуму на кривой напряжение – деформация $P(\gamma)$, со скоростью деформации $\dot{\gamma}$. При $c=0,05$ и $0,2\%$ зависимость $\lg P_s (\lg \dot{\gamma})$ выражается прямыми линиями с наклоном 45° (рис. 1, а), которому соответствует постоянная наибольшая вязкость η_{\max} (рис. 1, б). У раствора с $c=1\%$ при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$ вязкость слабо понижается. При $c=3$ и 8% кривые $\lg P_s (\lg \dot{\gamma})$ S-образны, и угол наклона стремится к 45° только в области наименьших $\dot{\gamma}$. Наиболее характерной является ветвь $\lg P_r$ ($\lg \dot{\gamma}$),

указывающая на интервал $\dot{\gamma}$, в котором имеются максимумы на деформационных кривых. В случае раствора с $c=8\%$ ветвь P_r идет плавно над ветвью P_s , и P_r , по-видимому, исчезает при уменьшении $\dot{\gamma}$ до $\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_k$ так же, как в других растворах [2] и в соответствии с правилом работы [3]. В растворах меньших с ветвь P_r исчезает при $\dot{\gamma}$ более высоких, чем $\dot{\gamma}_k$, и, кроме того, соотношение между величинами P_r и P_s начинает сильно изменяться. Особенно важно, что величины P_r оказываются более высокими, чем $P_s = (\eta_{\max}\dot{\gamma})$. В работе [4] было обнаружено, что η геля алюминиевого мыла при повышении $\dot{\gamma}$ до $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_k$ повышается до величин $\eta > \eta_{\max}$

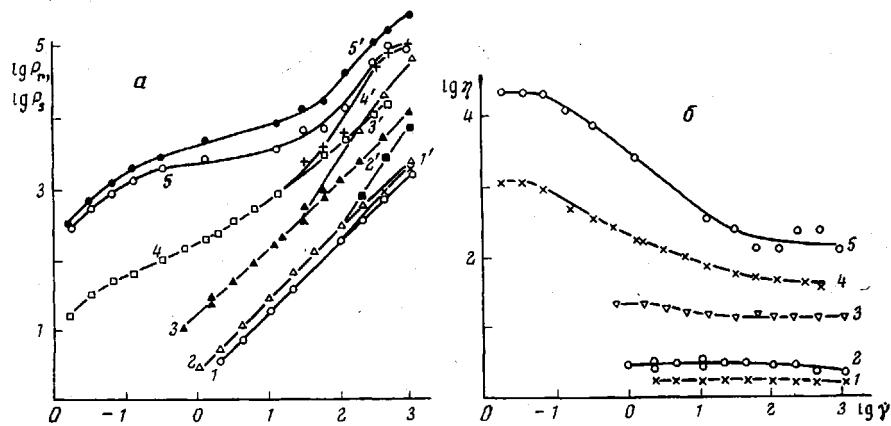


Рис. 1. Кривые зависимости P_r (1-5) и P_s (1'-5') от $\dot{\gamma}$ (а) и η от $\dot{\gamma}$ (б) в логарифмических координатах для растворов ПИБ в МВМ при $c=0.05$ (1, 1'); 0.2 (2, 2'); 1.0 (3, 3'); 3.0 (4, 4') и 8.0 об.% (5, 5')

(соответствующих $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_k$) вследствие кинематического упрочнения структуры. Такие системы были названы «особыми». Вследствие аналогичного упрочнения структуры вязкость в стационарной стадии исследованных здесь систем понижена слабо по сравнению с η_{\max} .

Для выяснения особенностей свойств растворов разных концентраций интересны деформационные кривые $P(\dot{\gamma})$ при разных $\dot{\gamma}$ (рис. 2, 3).

При низких концентрациях раствора кривые $P(\dot{\gamma})$ имеют при средних $\dot{\gamma}$ плоский, а при высоких — очень далеко расположенный максимум P_{r1} , которому соответствует большая γ_r (до 200—300 отн. ед); в среднем интервале $\dot{\gamma}$ после снижения P за первым растянутым максимумом P_{r1} может возникать высокий второй максимум P_{r2} при очень больших $\gamma_{r2} \sim 2000$ отн. ед; при высоких $\dot{\gamma}$ второй максимум вырождается и остается практически один максимум, объединяющий в себе особенности обоих максимумов P_{r1} и P_{r2} , причем он постепенно смещается к меньшим $\dot{\gamma}$. При повышении c только что рассмотренная тенденция проявляется отчетливее, а все γ_r уменьшаются. В 8%-ном растворе наблюдается только один максимум P_r при сравнительно небольших γ_r (возможно, что в данном случае при больших γ нарушается устойчивость потока).

Большие величины γ_r наблюдаются в растворах меньших концентраций, т. е. как раз в тех, в которых P_{r1} сильно превышает экстраполированное $P = (\eta_{\max}\dot{\gamma})$ (рис. 1, а). Такая растянутая форма кривых $P(\dot{\gamma})$ до $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_k$, соответствует кривым, полученным для «особой» системы при низких $\dot{\gamma}$ [4]. Это объясняется тем, что процесс деформирования сам приводит к постепенному упрочнению и развитию новой структуры. В отличие от «особой» системы [4], которая характеризуется формированием одной структуры, соответствующей P_{r1} , в данных системах возможно еще и очень длительное формирование второй структуры, выражющееся в появлении P_{r2} , после частичного разрушения первой структуры при P_{r1} . При повышении концентрации раствора формирование второй структуры,

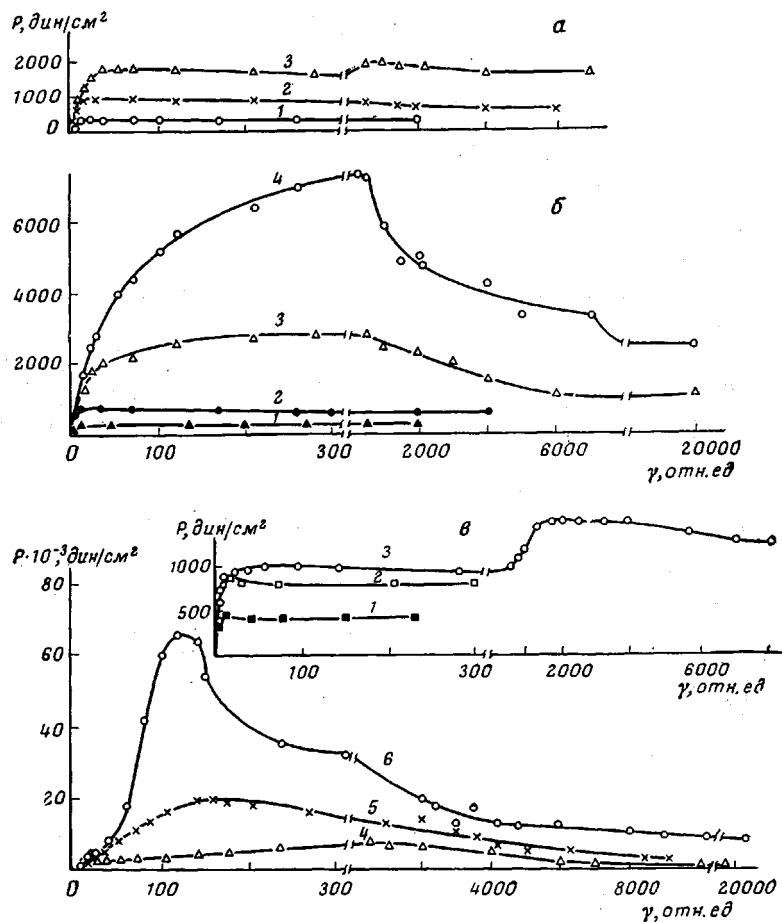


Рис. 2. Кривые $P(\gamma)$ для растворов ПИБ в МВМ:

a — $c=0,05\%$; $\dot{\gamma}=220$ (1), 440 (2) и 1100 сек⁻¹ (3); *b* — $c=0,2\%$; $\dot{\gamma}=110$ (1), 220 (2), 440 (3) и 1100 сек⁻¹ (4); *c* — $c=1,0\%$; $\dot{\gamma}=31,3$ (1), 62,7 (2), 110 (3), 220 (4), 440 (5) и 1100 сек⁻¹ (6)

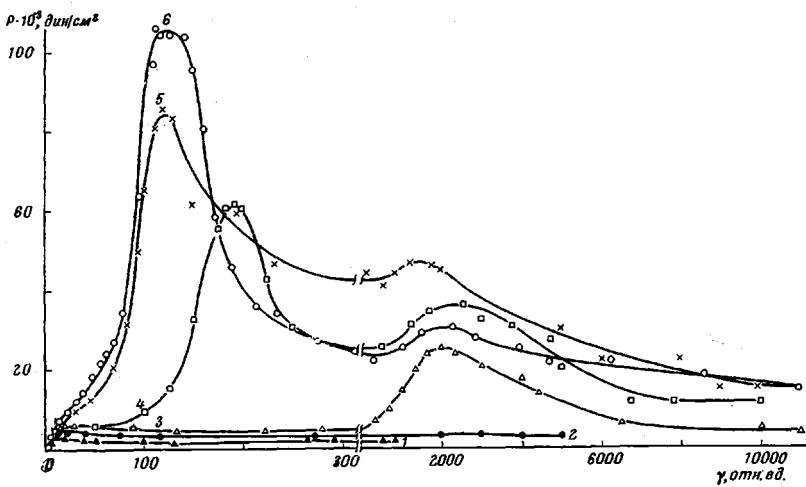


Рис. 3. Кривые $P(\gamma)$ для раствора ПИБ в МВМ с $c=3\%$ при $\dot{\gamma}=31,3$ (1), 62,7 (2), 125,4 (3), 313 (4), 505 (5) и 915 сек⁻¹ (6)

как отдельной, ослабляется. Постепенный сдвиг P_r , в сторону P_r , и изменение формы кривой в S-образную позволяют считать, что вторая структура образуется сразу за первой и что именно это приводит к резкому подъему P перед одним объединенным максимумом P_r .

На рис. 4 приведены кривые $\gamma_e(\gamma)$ для растворов с $c=1,0-3,0\%$. При повышении $\dot{\gamma}$ величины γ_e растут, и их максимальные значения $\gamma_{e\max}$ сдвигаются к большим деформациям $\gamma=\gamma_m$ (при самых высоких $\dot{\gamma}$ в случае 3%-ного раствора γ_m снова уменьшается). Однако, что очень существенно, величины γ_m во всех случаях меньше, чем γ_r , и тем более меньше, чем наибольшие величины γ этих плоских максимумов.

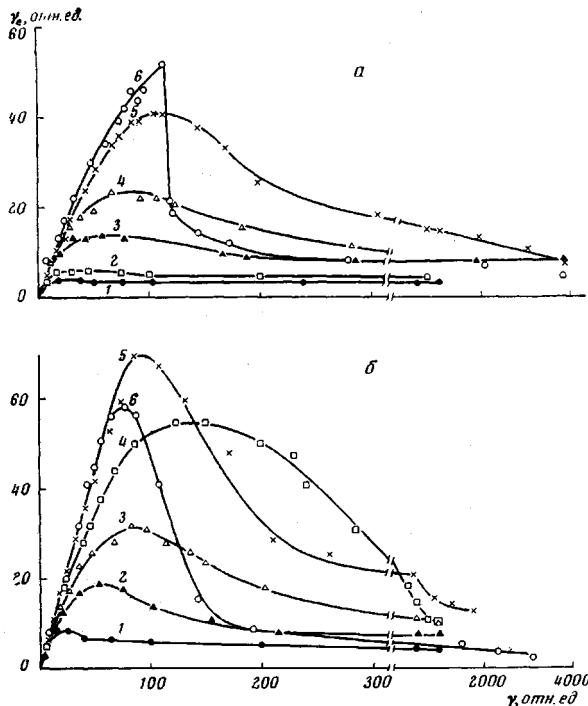


Рис. 4

Рис. 4. Кривые $\gamma_e(\gamma)$ для растворов ПИБ в МВМ:

$a - c=1\%$; $\dot{\gamma}=31,3$ (1), $62,7$ (2), 110 (3), 220 (4), 440 (5), и 1100 сек $^{-1}$ (6); $b - c=3\%$; $\dot{\gamma}=31,3$ (1), $62,7$ (2), $125,4$ (3), 313 (4), 505 (5) и 915 сек $^{-1}$ (6)

Рис. 5. Кривые $\gamma_{e\max}(c)$ для растворов ПИБ в МВМ при $\gamma=62,7$ (1), $125,4$ (2) и 313 сек $^{-1}$ (3)

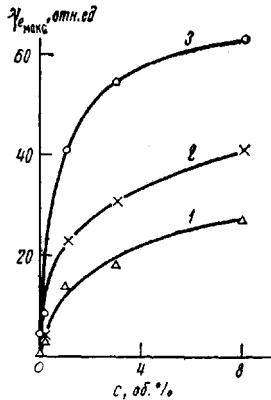


Рис. 5

Абсолютные величины $\gamma_{e\max}$ очень велики во всех случаях. Из кривой $\gamma_{e\max}(c)$ (рис. 5) следует, что при $c=8,0\%$ $\gamma_{e\max}$ достигает 64 отн.ед., при $c=1\%$ она равна 40 отн.ед и лежит при $\gamma_m \approx 110$ отн.ед, т. е. еще до первого максимума напряжения (в особенности при средних $\dot{\gamma}$). Отсюда следует, что γ_e определяется в первую очередь структурой, имеющейся в растворе с самого начала, до деформирования, а не только образующейся постепенно в результате упрочнения, хотя структура, образующаяся при малых c вследствие упрочнения в интервале $\gamma < \gamma_m$, по-видимому, повышает величины γ_e *. Резкое снижение γ_e за максимумом $\gamma_{e\max}$ при $\dot{\gamma} = 1100$ сек $^{-1}$ (в 3%-ном растворе) можно отнести как к деградации полимера, так и, скорее, к отрыву раствора от стенки цилиндра. При меньших $\dot{\gamma}$ кривые $\gamma_e(\gamma)$ обратимы по направлению изменения γ , за исключением некоторого понижения γ_e при обратном направлении измерения вследствие деградации.

* Зависимость $\gamma_e(\gamma)$ в интервале больших γ , соответствующих P_r , в настоящее время выяснена еще не полностью, так как это требует длительных специальных исследований в связи с возможной деградацией полимера. Однако полученные данные не дают оснований считать, что в области повышения P до P_r , имеется какое-либо существенное увеличение γ_e .

Деградация полимера происходит при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_d$ [5]. По-видимому, P_{r_1} появляется также при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_d$, и поэтому при переходе через P_{r_2} деградация идет всегда. При переходе же через γ_{r_1} в том случае, если $P_{r_1} < P_{r_2}$, полимер практически не деградирует, но если P_{r_1} становится выше P_{r_2} (что имеет место при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_d$), деградация наступает уже при $\dot{\gamma} > \gamma_{r_1}$. Деградация выражается в понижении P и γ_e при повторных измерениях той же порции раствора. При $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_d$ P_{r_1} отражает только тиксотропные свойства [3, 5].

Рассмотрим данные других авторов и представления о структуре растворов. Сравнительно недавно Петерлин с сотр. исследовали растворы ряда высокомолекулярных полимеров, в том числе и ПИБ, в высоковязких растворителях, преимущественно в хлорированном дифениле и олигомерах изобутилена, в концентрациях от десятых долей до 2% в интервале $\dot{\gamma}$ от 12 до 300 сек^{-1} . Они нашли, что напряжение сдвига в зависимости от времени деформирования * проходит через один максимум. Повышение $\dot{\gamma}$ усиливает максимум [7–15]. Полученные во всех работах максимумы авторы интерпретируют только как повышение и понижение вязкости и описывают интервал повышения P до максимума как реопексию **, а снижение P за максимумом — как тиксотропию. При этом реопексию они называют временным эффектом [14], сводящимся к тому, что в потоке молекулы соседних слоев начинают взаимно запутываться, образуя вначале дуплеты, затем триплеты и наконец сетку, в результате чего вязкость повышается. При снятии скорости сдвига сетка, согласно Петерлину, распадается, и молекулы возвращаются в состояние, независимое друг от друга. При этом объяснение необходимо было бы принять, что в исходном растворе никакой сетки не существует. Тиксотропной сеткой авторы называют только сетку, образованную в процессе сдвига, и считают, что эта сетка является гелеобразной в условиях плохой растворимости полимера. В работе [14] Петерлин показал, что из-за инерционности применявшегося ими прибора они не могли зафиксировать начальных максимумов напряжения за короткое время и, кроме того, что они интересовались только временными эффектами, развивающимися после установления стационарного состояния, даже если это состояние далее нарушается. По нашему мнению, это является недостатком работы Петерлина, так как, не регистрируя начальной стадии деформации, нельзя правильно определить, к чему относится наблюдаемый максимум. Кроме того, это приводит к неправильному истолкованию структуры раствора, тем более, что любой максимум на графике напряжение — время может быть отнесен к временному эффекту.

Сопоставление наших данных с данными и представлениями Петерлина показывает, что время, за которое напряжение достигает максимума, в работах Петерлина довольно велико, оно измеряется десятком — сотней секунд и близко к тому, которое, по нашим измерениям, соответствует второму максимуму P_{r_2} (при $\dot{\gamma}=1500\text{--}3000$ и более относительных единиц). В этом отношении между нашими данными имеется соответствие и, как было описано в [16], такой максимум имеет кинетическое происхождение, т. е. является следствием появления дополнительной структуры в процессе деформирования. Однако из совокупности изложенных выше результатов и прежних, относящихся также к растворам в маловязких растворителях [1, 3], следует, что структура сетки и взаимные переплете-

* В работах [3, 6] время деформирования τ было пересчитано на $\gamma=\dot{\gamma}\tau$, которая позволяет найти характерные параметры и рассматривать свойства системы как деформационно-прочностные, сопоставляя их с таковыми обычных твердых тел и полимеров. Большинство авторов до настоящего времени применяют в качестве переменной деформации только время.

** Понятие реопексии целесообразно сохранить для явлений ускоренного тиксотропного восстановления структуры по Фрейндлиху. Явление упрочнения в полимерных системах под влиянием деформирования мы назвали кинепексией [1].

ния клубкообразно свернутых молекул уже имеются в исходных растворах даже при сравнительно малых концентрациях и возникают они не только под влиянием деформирования. Поэтому следует считать, что новая кинетическая структура накладывается на имеющуюся ранее сетку переплетений, а не только возникает в бесструктурном растворе. В зависимости от концентрации раствора соотношение и роль двух структур могут быть разными. В малоконцентрированных растворах при слабом зацеплении молекул и малом числе узлов в исходной структуре роль вторичной структуры, возникающей при сдвиге, более заметна. В концентрированных растворах при большом числе переплетений в исходном растворе основную роль играет первичная структура, а вторая структура выражена слабо. Наличие в исходном растворе структуры переплетений уже давно доказано в наших работах именно на основе перехода напряжения через предел прочности P , и обратимой деформации через максимум при $\dot{\gamma}_m$, много меньшей, чем $\dot{\gamma}_e$, соответствующая установлению стационарного течения. Кроме того, появление обратимых деформаций $\dot{\gamma}_e$ с самого начала деформирования, в особенности достигающих гигантских величин, доказало клубкообразную конформацию переплетенных молекул гибких полимеров в исходном растворе, а также то, что раствор с самого начала ведет себя, как упругое тело. Именно в связи с этим неправильно рассматривать максимум напряжения сдвига только как повышение и понижение вязкости. Поэтому мнение Петерлина [14] о том, что система ведет себя, как твердое тело, только тогда, когда начинают переплетаться молекулы в потоке (при кинетическом упрочнении), нельзя признать справедливым, хотя добавочное переплетение, конечно, будет усиливать отвердевание.

Из данных об упрочнении структуры можно заключить, что клубки неидеально гауссова. В недеформированном состоянии имеются участки молекул с более плотным расположением сегментов, например складки внутри цепи, которые могут быть слабее сольватированы растворителем. Ухудшение качества растворителя и повышение концентрации полимера способствует этому. Такие структурные неоднородности легче возникают в системах с малым свободным объемом, в котором перемещения сегментов и вращение звеньев затруднены. Очевидно, именно поэтому кинетические свойства выражены сильнее в высоковязких растворителях, в которых вследствие большей длины молекулы растворителя свободный объем меньше. Деформирование таких растворов, по-видимому, приводит к некоторому местному растяжению уплотненных участков цепи и к появлению большей свободы вращения сегментов цепи, освобождающихся в этих участках. Эти сегменты начинают захлестывать соседние, в результате чего структура упрочняется. Таким образом, в процессе деформирования может разрушаться исходная структура и образовываться новая. Значение $\dot{\gamma}$, при которой начинает появляться кинетическая структура, в данных растворах, по-видимому, совпадает с $\dot{\gamma}_d$ — критической скоростью деградации. Это логично в том смысле, что если цепи начинают переплеться в потоке, вызывая дополнительное повышение P , то это происходит именно потому, что они не успевают свободно распутываться при данной $\dot{\gamma}$, а это означает, что они будут растягиваться до некоторого предела и разрываться. Разрыв происходит до таких длин, при которых молекулы перестают дополнительно запутываться в потоке при данной $\dot{\gamma}$ и вызывать появление P_{cr} , что наблюдалось в [17].

Петерлин полагает, что деградация за максимумом является только случайным явлением, и рассматривает спад напряжения как тиксотропию. Однако деградация при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_d$ не случайна, а закономерна и, кроме того, для тиксотропии характерны переход через первый максимум и обратимое разрушение структуры [18], оцениваемое площадью под кривой с максимумом [19]. Петерлин [12] напрасно отождествляет максимум напряжения, полученный в своих работах для разбавленных растворов, с максимумом напряжения в работе [20] для пластифицированного ПВХ. Сопо-

ставляя эти данные с нашими, можно заключить, что максимум в [20] аналогичен P_r , а максимум в [7–15] подобен P_r . Неясность в природе максимума и терминологии явления остается и при рассмотрении работы Квадрата и Боданески [21], несмотря на интересные результаты по существу. В работе [21] получены кривые с одним максимумом напряжения в зависимости от времени для растворов ПММА в смешанном θ -растворителе, по форме похожие на описанные нами для высоких $\dot{\gamma}$ ([5] и рис. 2, 3 данной работы). По времени максимум соответствует большим γ и поэтому он подобен P_r , в связи с чем он действительно аналогичен максимумам, рассматриваемым Петерлином, хотя в [21] явление именуется отрицательной тиксотропией. Поскольку за таким максимумом всегда следует деградация, явление в целом вряд ли целесообразно именовать тиксотропией (даже отрицательной), для которой характерна обратимость изменений.

В недавно опубликованной работе Лауфера, Жалинка, Ставермана [22] измерены сдвиговые и нормальные напряжения при деформировании растворов ПЭО и ПС в высоковязком хлорированном дифениле при более высоких c (до 5%), чем в [7, 8, 11, 14]. Полученные кривые с двумя максимумами вполне подобны описанным в наших работах для гелей алюминиевых мыл [23] и для раствора ПИБ [16] в значительно более широком интервале $\dot{\gamma}$. Представления в работе [22] о сетке, имеющейся в исходном растворе, частичном разрушении в ней переплетений и образовании новых переплетений совпадают с высказанными в [4, 16, 24, 25], которые в данной работе мы детализировали дополнительно. В [7–15, 22] большое внимание уделяется образованию видимых агрегатов при длительном сдвиге в растворах с плохо растворяющимися полимерами (ПММА, ПЭО в хлорированном дифениле). По-видимому, это близко к явлению коагуляции коллоидных дисперсий под действием сдвига при высоких $\dot{\gamma}$, и в таких условиях рост напряжения может только внешне напоминать аналогичный процесс в обратимых системах.

Интересные данные были получены Сульженко и Кувшинским [26, 27] по малоконцентрированным ($<0.2\%$) растворам ПИБ в маслах с помощью капиллярного жиклерного вискозиметра, выражавшиеся в сильном повышении эффективной вязкости при $\dot{\gamma} > 10^3 - 10^4 \text{ сек}^{-1}$. Авторы считают, что при низких $\dot{\gamma}$ взаимодействие между молекулами ничтожно, а при высоких — велико. Ссылаясь на работы [10, 15], авторы отмечают, что пренебрежение названным ими «неразвившимся течением» может привести к неправильному истолкованию данных по вязкости. «Неразвившееся течение» соответствует названной нами предстационарной стадии деформации [5, 19], которая, согласно [18], должна определять большие входовые эффекты в капиллярных вискозиметрах и повышенную работу деформирования [28], обычно не учитываемую при расчетах упругой энергии системы в капиллярах.

Из полученных выше данных о том, что при высоких $\dot{\gamma}$ при малых концентрациях раствора ПИБ $P_r > (\eta_{\max} \dot{\gamma})$ следует, что избыточная работа

$$\text{деформирования } \Delta W = \int_{\gamma_s}^{v_s} P(\gamma) d\gamma - P_e v_s \text{ неизбежно повышает сопротив-}$$

ление на входе в капилляр, а возможно, и внутри капилляра [24, 28], т. е. эффективную вязкость, измеренную с короткими капиллярами.

Имея в виду работы Петерлина [11] и считая вычисленные в них величины вязкости некорректными ввиду того, что не были разделены необратимые и обратимые деформации, Виноградов с сотр. [29–32] попытались доказать аналогичное повышение вязкости раствора ПИБ ($M = 3.2 \cdot 10^6$ в толуоле [29]), а затем и других полимеров [30, 31] в самой начальной стадии деформации, объясняя его ориентационным эффектом. Используя приборы и методы измерения $\gamma_e(\gamma)$ и $P(\gamma)$, подобные нашим [28, 33], они вычислили вязкость $\eta_r = P/\dot{\gamma}_f$ в предстационарной стадии,

считая, что скорость необратимой деформации $* \dot{\gamma}_f = \dot{\gamma}_r/t = \dot{\gamma}(1 - d\gamma_e/d\gamma)$, где $\gamma = \dot{\gamma}t - \gamma_e = \gamma - \gamma_e$, и нашли, что кривая $\eta_f(\gamma)$ начинается при $\eta_0 = \eta_{\max}$, далее проходит через острый максимум при $\gamma < \gamma_r$ и снижается до величин, близких к вязкости стационарного течения, примерно при $\gamma = \gamma_r$ вследствие разрушения образовавшейся структуры. Авторы считают, что этим они подтвердили влияние ориентации, повышающей вязкость, установленное впервые в опытах по растяжению полимеров [34], а также и общий вывод Петерлина о реоптическом повышении вязкости.

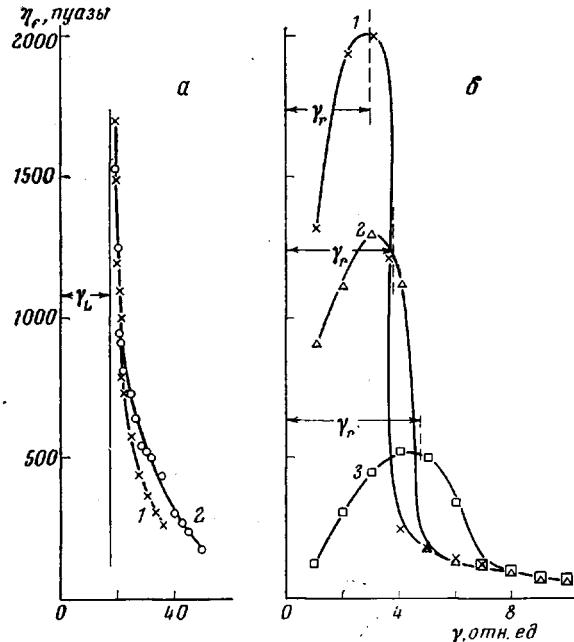


Рис. 6. Зависимость $\eta_f(\gamma)$ для 8%-ного раствора ПИБ в МВМ при $\dot{\gamma}=62,7$ (1) и $125,4$ сек $^{-1}$ (2) (а); то же в алкилтолуольном масле при $\dot{\gamma}=1,68$ (1), $8,4$ (2) и 21 сек $^{-1}$ (3)

По нашему мнению, здесь имеется ряд неточностей: 1) поставленная нами задача сопоставления положений максимумов в разных работах по величинам γ позволяет считать, что максимум вязкости по работам Петерлина лежит при $\gamma_r \gg \gamma_e$, а максимум η_f по работам [29–32] – при $\gamma < \gamma_r$, следовательно, максимум η_f должен рассматриваться как совсем иной максимум вязкости; 2) метод вычисления η_f страдает экспериментальными погрешностями, перерастающими в принципиальные.

Согласно работам [19, 28], γ_e при каждой γ развивается в основном в ее начальной стадии, тогда как релаксация γ_e и развитие γ_f усиливаются при увеличении γ и поэтому необратимая часть $\gamma_f = \gamma - \gamma_e$ возникает за время $t < t = \gamma/\dot{\gamma}$, вследствие чего истинная $(\dot{\gamma}_f)_f$ равна не γ_f/t , а γ_f/t и $(\dot{\gamma}_f)_f > \dot{\gamma}_f$. В этом случае $(\eta_f)_f = P/(\dot{\gamma}_f)_f < \eta_f = P/\dot{\gamma}_f$.

Далее, в быстрорелаксирующих системах вследствие неизбежной релаксации γ_e в течение ее измерения происходит экспериментальная потеря какой-то ее части. Это было показано еще в работе [33], а для очень малых интервалов времени освобождения цилиндра ($< 0,05$ сек.) – в [35]. Этот фактор не принимали во внимание в работах [29–32] и, следовательно, возможны были неточности в измерениях γ_e и вычислениях η_f при разных γ .

* Здесь применены обозначения необратимой деформации и скорости деформации γ_f и $\dot{\gamma}_f$, использованные в [29–32]. В наших работах [3, 28] они обозначаются как γ_e и $\dot{\gamma}_e$.

Исследуемая система эквивалентна сумме максвелловских тел, характеризующихся спектрами времен релаксации и критических деформаций [19]. Деформирование ее при повышенных $\dot{\gamma}$ приводит к тому, что в самой начальной стадии деформации наиболее вязкие элементы реагируют слабо или почти не реагируют, и полная деформация во многих случаях определяется практически только высокомодульными элементами, т. е. необратимая часть деформации γ_f остается ничтожной. Реальность таких случаев подтверждается данными работ [16, 33, 35], в которых до $\gamma = \gamma_L$ (рис. 6, а) деформация полностью обратима, т. е. $\gamma = \gamma_e$. При этом η_f и, следовательно, $\dot{\gamma}_f$ близки или равны нулю. Это означает, что η_f практически равна бесконечности, в то время как η_{\max} такого раствора при малых $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_k$ невелика ($10^3 - 10^5$ пас.). В таких случаях в интервале $\gamma < \gamma_L$ должен быть участок с $\eta_f \rightarrow \infty$. Это показано на рис. 6, а для исследованного здесь 8%-ного раствора ПИБ в МВМ при $\dot{\gamma} = 63$ и 125 сек^{-1} . В других растворах, например ПИБ в алкилтолуольном масле [25], при $\dot{\gamma} = 1,68 - 21 \text{ сек}^{-1}$ (рис. 6, б) на кривых $\eta_f(\gamma)$ получаются максимумы, совпадающие по положению с γ_r , но начальная часть кривых неопределенна из-за того, что величины γ_e близки к γ_r , и точность измерений $\dot{\gamma}_f$ мала (в самом начале вполне можно было бы ожидать крутого снижения η_f от $\eta_f \approx \infty$). Сильное же понижение всей кривой $\eta_f(\gamma)$ при увеличении $\dot{\gamma}$ противоречит представлениям о роли ориентации, которая должна была бы усиливаться с ростом $\dot{\gamma}$ и повышать η_f . Очевидно, понижение η_f следует объяснить усилением релаксации, уменьшающей γ_e и увеличивающей $\dot{\gamma}_f$. Поэтому мы полагаем, что указанные осложнения играют столь значительную роль, что получаемые η_f теряют физический смысл и вычисление их нерационально. Естественно, что полная обратимость деформации ($\eta_f \rightarrow \infty$) была бы более показательной для ориентации, однако она отражает лишь отвердование максвелловского тела при повышении $\dot{\gamma}$ в нестационарном потоке.

Следует подчеркнуть, что понятие ориентации молекул остается в литературе довольно противоречивым. Ранее было принято объяснять именно ориентацией понижение вязкости, т. е. так называемую аномалию вязкости растворов полимеров. Теперь ориентацией часто объясняют повышение вязкости. Очевидно, одного термина недостаточно. Надо отличать следствия поворотов молекул и их конформационного изменения, которые приводят к облегчению скольжения и уменьшению или затруднению скольжения и увеличению числа связей с соседними молекулами [37]. Кроме того, из-за обнаружения предстационарной стадии деформации растворов полимеров надо отличать явления, происходящие на этой стадии, аналогичные явлениям в блоке полимера, и явления в стационарном потоке, аналогичные происходящим в текущей фазе, со сравнительно жесткими частицами.

В заключение отметим, что явление упрочнения структуры в полимерных системах и его механизм представляют большой интерес и подлежат дальнейшему исследованию в направлении выяснения влияния состава системы (гибкость цепи, строение звена, молекулярная масса, природа растворителя) и внешних условий (скорость деформации, температура).

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 70.
2. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, Высокомолек. соед., A12, 1294, 1970.
3. А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Тр. 3-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 65.
4. А. А. Трапезников, Г. В. Федотов, Ж. физ. химии, 46, 1028, 1972.
5. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 155, 430, 1964.
6. А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Докл. АН СССР, 82, 97, 1952.
7. А. Peterlin, D. T. Turner, Nature, 197, 488, 1963.
8. А. Peterlin, D. T. Turner, Polymer Letters, 3, 521, 1965.
9. А. Peterlin, C. Quan, D. T. Turner, J. Polymer Sci., A3, 521, 1965.

10. S. P. Burow, A. Peterlin, D. T. Turner, *Polymer*, **5**, 35, 1965.
11. A. Peterlin, D. T. Turner, W. Philippoff, *Kolloid-Z.*, **204**, 12, 1965.
12. T. Matsuo, A. Pavan, A. Peterlin, D. T. Turner, *J. Colloid. Interface Sci.*, **24**, 241, 1967.
13. T. Matsuo, A. Peterlin, D. T. Turner, *J. Colloid. Interface Sci.*, **24**, 273, 1967.
14. A. Peterlin, *J. Lubrication Technology*, **F90**, 56, 1968.
15. U. Bianchi, A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 1011, 1968; *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **232**, 479, 1969.
16. А. А. Трапезников, Т. И. Коротина, Докл. АН СССР, **201**, 1402, 1971.
17. А. А. Трапезников, Г. В. Федотов, *Коллоидн. ж.*, **34**, 642, 1972.
18. А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Докл. АН СССР, **85**, 95, 1954.
19. А. А. Трапезников, *Ж. физ. химии*, **41**, 1247, 1967.
20. S. K. Khanna, W. F. O. Pollett, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1767, 1965.
21. O. Quadrat, M. Bohdanecky, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-2, 1309, 1967.
22. Z. Laufer, H. L. Jalink, A. J. Staverman, *J. Polymer Sci., Polymer Chemistry Edition*, **11**, 3005, 1973.
23. А. А. Трапезников, А. С. Морозов, Г. Г. Петржик, Докл. АН СССР, **133**, 637, 1960.
24. А. А. Трапезников, Л. С. Чуракова, *Ж. физ. химии*, **46**, 2760, 1972.
25. А. А. Трапезников, А. Т. Пылаева, *Ж. физ. химии*, **44**, 1349, 1970.
26. Л. Л. Сульженко, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **A9**, 820, 1967.
27. Л. Л. Сульженко, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **B14**, 59, 1972.
28. А. А. Трапезников, *Коллоидн. ж.*, **28**, 666, 1966.
29. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, О. С. Хватова, А. С. Морозов, Высокомолек. соед., **B10**, 825, 1968.
30. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, В. Ф. Шумский, М. П. Забугина, Высокомолек. соед., **A11**, 2002, 1969.
31. А. Я. Малкин, Б. В. Ярлыков, Г. В. Виноградов, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 150.
32. Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., **A13**, 294, 1971.
33. А. А. Трапезников, *Коллоидн. ж.*, **21**, 108, 1959.
34. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *Ж. физ. химии*, **23**, 541, 551, 1949.
35. А. А. Трапезников, Е. А. Фролова, *Коллоидн. ж.*, **36**, 601, 1974.
36. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, **102**, 1177, 1955.
37. Б. В. Мясников, А. А. Трапезников, А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Высокомолек. соед., **A13**, 892, 1971.