

УДК 541.64 : 532.77

**ИНТЕНСИВНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ  
УМЕРЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ**

**Ентов В. М., Кордонский В. И., Прохоров И. В.,  
Рожков А. Н., Торопов А. И., Шульман З. П.,  
Ярин А. Л.**

Экспериментально и теоретически изучено реологическое поведение водных растворов высокомолекулярных полимеров с концентрацией порядка нескольких процентов при одноосном интенсивном растяжении. Обнаружено резкое ускорение релаксационных процессов при больших упругих деформациях. Дано объяснение наблюдаемым эффектам в рамках молекулярной теории реологического поведения полимерных растворов.

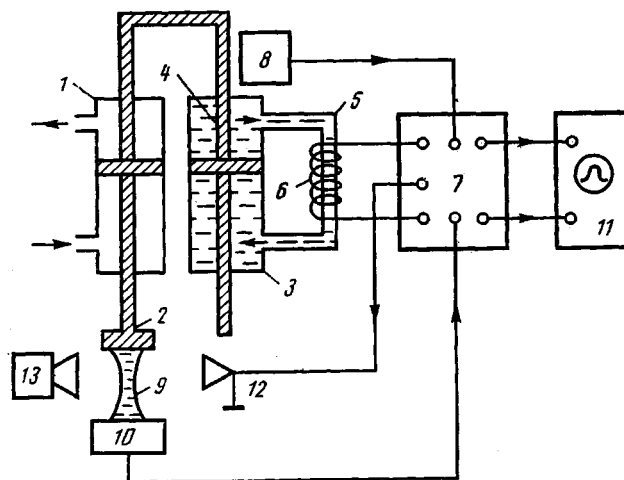
В настоящей работе экспериментально и теоретически изучена реология растяжения растворов полимеров умеренной концентрации, т. е. концентрации, при которой весовая доля растворенного полимера мала по сравнению с долей растворителя, и вместе с тем полимера достаточно для того, чтобы макромолекулярные клубки в растворе существенно перекрывались, образуя трехмерную сетку зацеплений. Для линейных полимеров — полиэтиленоксида и полиакриламида (ПАА) с  $M \sim 10^6 - 10^7$  — подобная ситуация реализуется при концентрациях раствора порядка нескольких процентов. Другой особенностью настоящего исследования является то, что процесс деформирования осуществляется интенсивно, т. е. характерная скорость деформации превосходит обратное время релаксации жидкости, а кратность растяжения соответствует выходу за пределы теоретически возможной энтропийной растяжимости цепей, образующих флуктуационную сетку зацеплений. Для исследуемых растворов эти условия удовлетворяются при скоростях продольных деформаций порядка нескольких обратных секунд и многократных степенях растяжения.

Интерес к изучению течений растяжения полимерных жидкостей обусловлен прежде всего проблемами разработки и оптимизации технологических процессов переработки полимеров [1–3]. Основные результаты исследований относятся к расплавам и весьма концентрированным растворам с начальной ньютоновской вязкостью  $\sim 10^5 - 10^6$  Па·с, которые можно исследовать примерно теми же методами, что и пластичные твердые тела и резины [4, 5]. Организация же контролируемого растяжения относительно маловязких жидкостей, типа исследуемых в настоящей работе, представляет собой сложную экспериментальную задачу. Это тем более верно, когда речь идет об исследовании интенсивных процессов, сопровождающихся накоплением больших обратимых деформаций.

Для решения этой задачи использовались с ограниченным успехом различные косвенные методы: вытягивания свободной струи с поверхности раствора полимера [6, 7], криволинейной струи [8], конвергентного течения при истечении свободной струи из отверстия в плоской стенке [9], утоньшения струи под действием силы тяжести [10], тройной струи [11], схлопывающегося пузырька [12], утоньшающейся нити [13–15], осесимметричных и плоских пленок [16–18], колеблющейся струи [19], каналов переменного сечения [20].

В настоящей работе используется традиционный для высоковязких систем метод растяжения цилиндрического образца при помощи двух захватов. Применительно к исследуемым материалам это потребовало разработки специального разрывного устройства, методов формирования образца и регистрации результатов. Был разработан измерительный комплекс, состоящий из пневматического привода, магнитофо-

логического управляющего и позиционирующего устройства. Комплекс содержит систему регистрации развиваемых при вытяжке нагрузок, устройство, регистрирующее положение растягивающего элемента, и систему фоторегистрации формы деформируемого образца. Схема установки показана ниже.



На данной стадии исследований были проведены испытания ряда полимерных материалов в режиме растяжения с постоянной скоростью. Особое внимание было уделено отработке специального метода формирования образца, позволяющего исследовать маловязкие полимерные системы, и технике измерения возникающих усилий. Эксперименты проводили следующим образом: небольшой объем ( $\sim 1 \text{ см}^3$ ) исследуемой жидкости помещали в плоский зазор, образованный нижней торцевой поверхностью цилиндрического подвижного штока 2 (активный захват) и верхней торцевой поверхностью датчика усилия 10 (пассивный захват). Обе поверхности были кругами диаметров 1,45 и 2 см соответственно. В опытах величина зазоров составляла несколько миллиметров. Подвижный шток и верхняя часть датчика усилия изготовлялись из оргстекла.

При подаче давления в пневмосеть шток 2 пневмоцилиндра 1 начинает перемещаться вверх. При перемещении штока 2 приходит в движение жестко связанный с ним шток и поршень гидроцилиндра 3, что вызывает течение магнитореологической суспензии 4 [21] по байпасной магистрали 5. Байпасная магистраль 5 вместе с заполняющей ее суспензией 4 выполняет роль демпфера. Вязкость магнитореологической суспензии 4 может существенно изменяться под действием магнитного поля. Задавая при помощи блока управления 7 величину магнитного поля в магнитореологическом дросселе 6 [21], можно в широких пределах изменять вязкость магнитореологической суспензии 4, а следовательно, и гидросопротивление в байпасной магистрали 5 вплоть до ее полного закрытия. Таким образом удается регулировать скорость движения исполнительного органа (штока) пневмопривода и позиционировать его в заданном положении.

При приведении в движение штока 2 (активного захвата) зазор, внутри которого находится испытуемая жидкость, начинает увеличиваться, и благодаря силам адгезионного сцепления слой жидкости между захватами преобразуется в образец вытянутой формы. Растяжение осуществляется до тех пор, пока шток 2 не проходит заданное расстояние, после чего шток мгновенно останавливается. Перемещение штока контролировалось датчиком перемещения 8 и соответствующий электрический сигнал, величина которого пропорциональна перемещению штока, регистрировался запоминающим осциллографом 11. Скорость движения штока на протяжении основного участка движения в экспериментах задавалась постоянной и составляла 0,67 м/с; перемещение штока задавалось в пределах 4–20 см.

Развивающиеся при деформировании образца силы измерялись пьезокерамическим датчиком усилия 10, вмонтированным в нижний (неподвижный) захват. Сигнал датчика усилия регистрировался запоминающим осциллографом. Тарировка системы измерения силы осуществлялась грузами весом 10–100 г. (Таков был порядок силы натяжения образца при деформировании. Поскольку вес самого образца значительно ниже ( $\sim 1 \text{ г}$ ), вклад силы тяжести в измеряемую силу незначителен.)

Для записи сигналов датчиков усилия и перемещения использовали двухлучевой запоминающий осциллограф 11; подачей сигналов на разные входы осциллографа обеспечивалась синхронность временной развертки силы и перемещения. Таким образом достигается соответствие между величиной силы и перемещением, а следовательно, и другими кинематическими параметрами. В частности, осциллограмма перемещения явно указывает, какой из участков осциллограммы силы относится к процессу растяжения, а какой соответствует релаксации напряжений в неподвижном образце жидкости после остановки штока.

С целью контроля изменения формы и геометрических размеров образца при растяжении использовали фоторегистрацию процесса. При открытом затворе фото-

аппарата 13 деформируемый «образец» 9 освещался последовательностью кратковременных импульсов света длительностью  $\tau \sim 10^{-5}$  с. В результате изображения образца, соответствующие различным моментам времени, фиксировались на негативе.

При фотографировании фотоаппарат вращался вокруг вертикальной оси. В результате зафиксированные изображения образца, отвечающие последовательным моментам времени, оказывались на негативе сдвинутыми друг относительно друга. Такая методика позволяла получать временную развертку процесса растяжения в виде последовательности четырех – семи состояний образца, занимающих в совокупности весь кадр негатива.

Частота следования импульсов освещения в опытах задавалась равной 12,5 Гц, что позволяло для процесса растяжения длительностью  $\sim 0,5$  с (включая сюда релаксацию напряжений после прекращения деформирования) охватить фоторегистрацией все основные стадии процесса.

Фотографирование осуществляли на фоне черного матового экрана в отраженном свете импульсного источника освещения 12 фотоаппаратом «Киев-6С» на широкую фотопленку  $60 \times 60$  мм, чувствительности 250 единиц ГОСТа. Использовали диафрагму с относительным отверстием  $1/4$ .

При проведении экспериментов на осциллограммы силы и перемещения наносили метки, соответствующие моментам световых вспышек источника освещения. Таким образом устанавливалось соответствие между осциллограммами и данными фоторегистрации.

Исследовали следующие жидкости: водные растворы ПЭО марки ФПР ( $M = 4 \cdot 10^6$ ), концентрации 2, 4, 6% (в дальнейшем используются обозначения ПЭО-2, ПЭО-4, ПЭО-6), водные растворы ПАА ( $M = 11 \cdot 10^6$ , степень гидролиза 19%), концентрации 2, 4, 6% (ПАА-2, ПАА-4, ПАА-6), водный раствор ПАА марки АМФ концентрации 7% (ПАА-АМФ-7). Вискозиметрические данные для этих жидкостей приведены в работе [22], время релаксации при медленных деформациях имеет порядок 1–10 с [14, 23].

Результаты фоторегистрации показали, что в процессе растяжения указанных жидкостей с постоянной скоростью образец жидкости приобретает форму, близкую к однополостному гиперболоиду, причем некоторая часть образца (в окрестности его центра) имеет практически цилиндрическую форму. Симметричность образца относительно его центра свидетельствует о несущественности инерционных эффектов при растяжении с постоянной скоростью исследуемых жидкостей.

По полученным фотографиям процесса растяжения определяли изменение в процессе растяжения величины  $f = ld^2$ , где  $l$  – длина образца,  $d$  – диаметр образца в его центральной части (минимальный диаметр). Как оказалось, с точностью порядка 10% величина  $f$  остается постоянной в течение процесса растяжения (причем отклонения от среднего носят случайный характер). Это означает, что с такой же точностью за меру деформации можно принять отношение

$$\lambda = \frac{d_0^2}{d^2} \approx \frac{l}{l_0},$$

где  $\lambda$  – степень удлинения;  $l_0, d_0$  – начальные значения длины и диаметра образца.

Для одной и той же жидкости проводили несколько опытов, при этом оказалось, что разброс в данных при переходе от опыта к опыту имеет место лишь для величины  $f = ld^2$ , в то время как для временных зависимостей силы и перемещения  $F(t)$  и  $l(t)$ , определенных по осциллограммам, наблюдается повторяемость. Разброс в данных величины  $ld^2$  связан, по-видимому, с тем, что из-за дефектов крепления на захватах сечение образца несколько отличалось от круглого. Это обстоятельство позволяет считать, что основную ошибку в определении величины напряжений  $\sigma = F/S$  ( $S = \pi d^2/4$ ) вносит неточность измерения текущего диаметра образца. В расчетах по результатам нескольких опытов с одной и той же жидкостью находилось среднее значение величины  $ld^2$ . Использование этой величины ( $\langle ld^2 \rangle$ ), а также определенных из осциллограмм зависимостей  $F(t)$ ,  $l(t)$ , позволяло найти изменение динамических и кинематических величин в процессе растяжения

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)}, \quad S(t) = \frac{\pi}{4} \frac{\langle ld^2 \rangle}{l(t)}, \quad \lambda(t) = \frac{l(t)}{l_0}$$

$$v = v_0 = \frac{l_k - l_0}{t_k}, \quad E(t) = \frac{v}{l(t)} = \frac{v_0}{l_0} \lambda^{-1}(t), \quad (1)$$

где  $v$  – постоянная скорость движения активного захвата,  $l_k$  – длина образца в конце растяжения,  $t_k$  – продолжительность процесса растяжения,  $E$  – скорость продольной деформации.

При таком выборе расчетного алгоритма ошибка в определении величин  $\sigma, \lambda, E$  имеет порядок ошибки в определении средней по группе величины  $ld^2$ . Соответствующие значения приведены в таблице.

На рис. 1 сплошными линиями показаны рассчитанные по экспериментальным данным зависимости изменения напряжения от степени

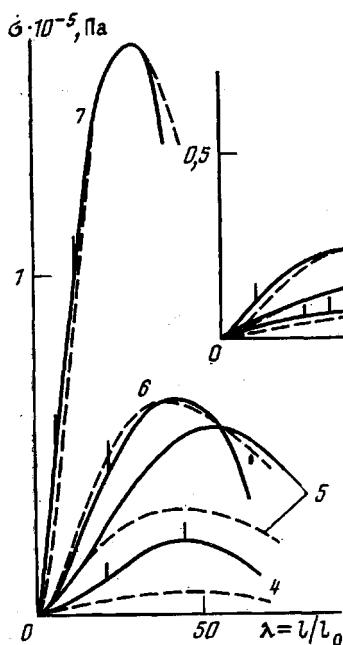


Рис. 1

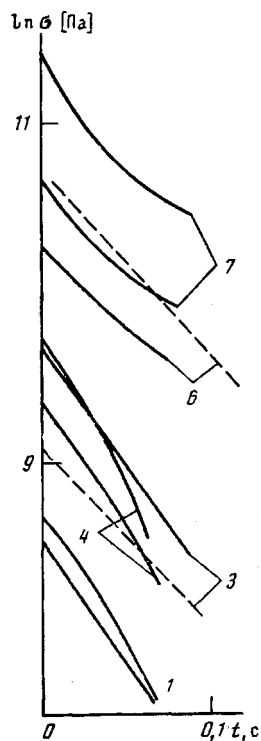


Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения. 1 – ПЭО-2 ( $l_0=0,18$  см); 2 – ПЭО-4 ( $l_0=0,26$  см); 3 – ПЭО-6 ( $l_0=0,30$  см); 4 – ПАА-2 ( $l_0=0,30$  см); 5 – ПАА-4 ( $l_0=0,28$  см); 6 – ПАА-6 ( $l_0=0,30$  см); 7 – ПАА-АМФ-7 ( $l_0=0,45$  см). Вертикальные черточки у кривых растяжения указывают момент прекращения деформации (в повторном опыте) и начала релаксации напряжений, отвечающий  $t=0$  для кривых релаксации 1, 3, 4, 6, 7 (рис. 2). Штриховые линии – результаты теоретического расчета

Рис. 2. Кривые релаксации. Штриховыми линиями представлены некоторые результаты расчетов. Обозначения кривых указаны на рис. 1

удлинения. На рис. 2 сплошные линии – кривые релаксации напряжений после прекращения деформирования. Вертикальная черточка у кривых рис. 1 указывает момент прекращения деформации (в повторном опыте) и начала релаксации напряжений, отвечающий  $t=0$  (рис. 2). Скорость движения активного захвата  $v_0=0,67$  м/с обеспечивала для начальных зазоров  $l_0 \sim 0,3$  см начальную скорость деформации порядка  $v_0/l_0 \sim 200$  с<sup>-1</sup>.

#### Результаты эксперимента и теоретического анализа \*

Жидкость	Ошибка $\delta l/d^2$ , %	$G$ , Н/м <sup>2</sup>	$\theta$ , с	$G = \frac{G_0}{3}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\theta = \tau_B$ , с	$N$	$\tau_C$ , с
ПЭО-2	6,0	20,17	0,075/0,07 0,06	11,4	0,09	3,33	0,9
ПЭО-4	7,0	41,8	0,105/-	45,8	0,09	6,67	1,8
ПЭО-6	5,5	116,0	0,092/0,074	103,0	0,09	10	2,7
ПАА-2	4,5	87,07	0,10/0,074 0,060	27,4	0,09	3,33	0,9
ПАА-4	8,5	153,8	0,107/-	109,6	0,09	6,67	1,8
ПАА-6	6,0	285,0	0,09/0,10	246,7	0,09	10	2,7
ПАА-АМФ-7	6,0	1499,0	0,098/0,086 0,090	1183,3	0,098	10	2,94

\* В числителе даны значения  $\theta$ , определенные по кривым растяжения, в знаменателе – по релаксации.

Далее скорость деформации  $E$  изменялась согласно соотношению (1).

Предварительный теоретический анализ полученных данных проведен в рамках модели Максвелла с верхней конвективной производной [24], причем вместо нулевой вязкости  $\mu_0$  использовано произведение модуля упругости  $G$  на время релаксации  $\theta$ :  $\mu_0 = G\theta$ . Согласно полученным теоретическим результатам, напряжения в упруговязком материале при растяжении с постоянной скоростью изменяются по закону

$$\sigma = G \left( \frac{t}{t_0} \right)^2 \exp \left( -\frac{t}{\theta} \right), \quad t_0 = \frac{l_0}{v_0}, \quad \frac{t}{t_0} = \lambda \gg 1, \quad (2)$$

а при релаксации

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\theta), \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — начальный уровень напряжений.

Соотношения (2), (3) использовали для аппроксимации экспериментальных кривых (рис. 1), в результате чего были определены константы  $G$  и  $\theta$ , значения которых представлены в таблице. При этом время релаксации  $\theta$  определяли независимо по кривым растяжения и кривым релаксации.

Из представленных в таблице данных видно, что в то время как модуль упругости  $G$  является монотонно возрастающей функцией концентрации, время релаксации, определенное двумя разными способами, не зависит от концентрации и значительно меньше основного времени релаксации раствора данной концентрации.

Ускорение релаксационных процессов при интенсивном растяжении является причиной того, что при скоростях деформации, значительно превосходящих обратное основное время релаксации, упруговязкий материал может быть растянут в десятки раз без макроразрушения.

Заметим, что при помощи модели Максвелла и одного и того же набора констант не удастся описать одновременно эксперименты по растяжению и сдвигу, что свидетельствует об ограниченности этой модели.

Теоретический анализ исследованных в настоящей работе экспериментально течений одноосного растяжения с постоянной скоростью проведен в работе [25] на основе молекулярно-физической модели концентрированных полимерных систем. Результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными представлены на рис. 1 и 2 штриховыми линиями, а полученные расчетом значения модуля упругости  $G$  и времени релаксации  $\theta$  приведены в таблице в пятом и шестом столбцах. Объяснения, относящиеся к этим и двум последующим столбцам таблицы, а также обобщение результатов расчетов, приведены в работе [25].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М., 1979. 368 с.
2. Яблицкий А. Теоретические основы формования волокон. М., 1979. 503 с.
3. Тадмор З., Гозос У. Теоретические основы переработки полимеров. М., 1984. 628 с.
4. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. 280 с.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 439 с.
6. Леонов А. И., Прокунин А. Н. // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов. 1973. № 5. С. 24.
7. Prokunin A. N. // Rheol. Acta. 1983. V. 22. № 3. P. 374.
8. Енгов В. М., Мазжаков С. М., Мукук К. В. // Инж.-физ. журн. 1978. Т. 34. № 3. С. 514.
9. Metzner A. B., Metzner A. P. // Rheol. Acta. 1970. V. 9. P. 174.
10. Usui H., Sano Y. // Phys. Fluids. 1981. V. 24. № 2. P. 214.
11. Bragg R., Oliver D. R. // Nature Phys. Sci. 1973. V. 241. № 111. P. 131.
12. Pearson G., Middleman S. AIChE J. 1977. V. 23. № 5. P. 717.
13. Базилевский А. В., Воронков С. И., Енгов В. М., Рожков А. Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 336.
14. Базилевский А. В., Енгов В. М., Карпов А. В., Рожков А. Н. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Применение неьютоновских систем для повышения нефтеотдачи в технологических процессах нефтегазодобычи». Ухта, 1985. С. 4.
15. Schümmer P., Tebel K. H. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1983. V. 12. № 3. P. 331.

16. Енто в В. М., Кестенбойм Х. С., Рожков А. Н., Шарчевич Л. И. // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов. 1980. № 2. С. 9.
17. Рожков А. Н. // Тез. докл. XIII Всесоюз. симпоз. по реологии. Волгоград, 1984. С. 62.
18. Енто в В. М., Рожков А. Н., Фейзханов У. Ф., Ярин А. Л. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1986. № 4. С. 45.
19. Базилевский А. В., Енто в В. М., Рожков А. Н. // Механика жидкостей и газов. Изв. АН СССР. 1985. № 2. С. 3.
20. Калашников В. Н. Течение растворов полимеров по трубкам переменного сечения: Препринт ИПМ АН СССР № 164. 1980. 50 с.
21. Шульман З. П., Кордонский В. И. Магнитореологический эффект/Под ред. Солоухина Р. И. Минск, 1982. 184 с.
22. Енто в В. М., Кордонский В. И., Прохоров И. В., Рожков А. Н., Торопов А. И., Шульман З. П., Ярин А. Л. Об интенсивном одноосном растяжении растворов полимеров умеренной концентрации: Препринт ИТМО АН БССР № 7. 1987. 46 с.
23. Шульман З. П., Алейников С. М., Хусид Б. М., Якобсон Э. Э. Реологические уравнения состояния текучих полимерных сред (анализ состояния проблемы): Препринт ИТМО АН БССР № 3. 1981. 46 с.
24. Астарита Дж., Марруччи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М., 1978. 309 с.
25. Ярин А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2492.

Институт проблем механики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15.VI.1987

Институт тепло- и массообмена  
им. А. В. Лыкова АН БССР

#### STRONG STRETCHING OF POLYMER SOLUTIONS OF MODERATE CONCENTRATION

Yentov V. M., Kordonskii V. I., Prokhorov I. V., Rozhkov A. N.,  
Tоропов A. I., Shul'man Z. P., Yarin A. L.

#### S u m m a r y

Rheological behaviour of aqueous solutions of high-molecular polymers of the several % concentration under uniaxial strong stretching has been experimentally and theoretically studied. For high elastic strains the sharp acceleration of relaxational processes is observed. These effects are explained in the frameworks of the theory of rheological behaviour of polymer solutions.