

УДК 66.08

РЕОЛОГИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Кочуров Д.В.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87),

E-mail: dkochurov95@mail.ru

Аннотация: Статья посвящена вопросам изучения реологии разбавленных растворов полимеров. Описаны вопросы вязкости разбавленных растворов полимеров, типы ньютоновских и неньютоновских жидкостей. Описано поведение макромолекул в разбавленных растворах полимеров, а также рассказано о псевдопластичном и дилатантном течении разбавленных растворов полимеров. Также затронут вопрос об энергии активации разбавленных растворов полимеров.

Реология (от греч. rheos - поток, течение и logos - учение, слово) – это наука о деформациях и течении материальных тел (систем) под действием приложенных внешних напряжений. Реология занимается изучением теорий, описывающих деформации тел, зависимостей деформаций от напряжений для многих видов полимерных систем. Одной из главнейшей задач реологии как науки о механических свойствах текучих систем является установление связи между напряженным состоянием системы, деформациями, а также скоростями деформаций.

Реология рассматривает понятия о напряжениях и деформациях в механике сплошных сред, в частности в механике растворов и расплавов полимеров. Изучение этих физических тел позволяет установить зависимость между ними, и следовательно, описывать механическое поведение реальных тел под действием приложенных внешних сил. Теоретическая реология (феноменологическая, или макрореология) устанавливает зависимости между действующими на тело механическими напряжениями, деформациями, их скоростями и может рассматриваться как часть механики сплошных сред и занимает промежуточное положение между гидродинамикой, теориями упругости, пластичности и ползучести.

Предметом изучения реологии является механическое поведение материалов (вязкое, упругое, пластичное) – важнейшее проявление их физико-механических свойств, и потому такие исследования необходимы для фундаментальной науки и для практических приложений на производственных предприятиях.

Ключевые слова: реология, разбавленный раствор, вязкость, макромолекула, псевдопластичное течение, дилатантное течение, энергия активации.

UDC 66.08

RHEOLOGY OF DILUTE POLYMER SOLUTIONS

Kochurov D.V.

Vladimir state university of A.G. and N.G. Stoletovs (600000, Vladimir, Gorky street, 87),

E-mail: dkochurov95@mail.ru

Abstract: The article is devoted to studying the rheology of dilute polymer solutions. The problems of viscosity of dilute polymer solutions, types of Newtonian and non-Newtonian fluids are described. The behavior of macromolecules in dilute solutions of polymers is described, as well as the pseudoplastic and dilatant flow of dilute polymer solutions. The question of the activation energy of dilute polymer solutions is also touched upon.

Rheology (from the Greek rheos-flow, current and logos-learning, word) is the science of deformations and flow of material bodies (systems) under the action of applied external stresses. Rheology deals with the study of theories describing the deformation of bodies, the strain dependencies of stresses for many types of polymer systems. One of the main tasks of rheology as a science on the mechanical properties of fluid systems is the establishment of a connection between the stressed state of the system, deformations, and also the rates of deformation.

Rheology considers the concepts of stresses and deformations in the mechanics of continuous media, in particular in the mechanics of solutions and melts of polymers. The study of these physical bodies makes it possible to establish a relationship between them, and consequently, to describe the mechanical behavior of real bodies under the action of applied external forces. Theoretical rheology (phenomenological, or macrorheology)

establishes the relationship between the mechanical stresses acting on the body, deformations, their velocities and can be considered as part of the mechanics of continuous media and occupies an intermediate position between hydrodynamics, theories of elasticity, plasticity and creep.

The subject of studying rheology is the mechanical behavior of materials (viscous, elastic, plastic) - the most important manifestation of their physico-mechanical properties, and therefore such studies are necessary for fundamental science and for practical applications in manufacturing enterprises.

Keywords: rheology, dilute solution, viscosity, macromolecule, pseudoplastic flow, dilatant flow, activation energy.

Степень ассоциации, степень свернутости и величина макромолекул, а также взаимодействие макромолекул с растворителем оказывают сильное влияние на скорость диффузии частиц полимера, вязкость растворов и на другие свойства растворов полимеров. В очень разбавленных растворах среднее расстояние между макромолекулами велико настолько, что они практически не взаимодействуют друг с другом. Потому и изучение таких разбавленных растворов может дать сведения о строении и свойствах отдельных макромолекул в этих растворах [9].

Вязкость (внутреннее трение) – это свойство жидких, газообразных или твердых тел, характеризующее сопротивление их течению, т.е. необратимому перемещению одних слоев тела относительно других при воздействии на него приложенных внешних сил. Величина вязкости обратна величине текучести и связана с гидромеханическими взаимодействиями молекул (частиц). Следовательно, внутреннее трение системы определяется интенсивностью теплового движения молекул и зависит от размеров и формы гидродинамических частиц (молекул), их расположения относительно друг друга, действия межмолекулярных сил. Вклад всех этих факторов различен для тел в конденсированном и газообразном состояниях. Вязкость тел, находящихся в жидком состоянии, прежде всего, обусловлены плотностью упаковки молекул (частиц) и молекулярными взаимодействиями между ними [8].

Вязкость даже разбавленных растворов полимеров зависит от приложенного напряжения сдвига или градиента скорости. Следовательно, разбавленные растворы полимеров ведут себя как неньютоновские (аномальные) жидкости [7].

Аномальное поведение вязкости в случае полимерных растворов относительно концентрации может быть обусловлено проявлением межмолекулярных взаимодействий в растворе полимера: взаимодействием полимера с молекулами растворителя, а также взаимодействием макромолекул между собой [8].

При течении механическая энергия поступательного и вращательного движения частиц жидкости за счет внутреннего трения необратимо и полностью переходит в теплоту. Связь между коэффициентом вязкости η и величиной диссипации (рассеяния) энергии силами трения W за единицу времени в расчете на единицу объема потока выражается следующим уравнением:

$$\eta = \frac{W}{(dy/d\tau)^2}, \quad (1)$$

где η – коэффициент вязкости; W – силы трения; $dy/d\tau$ – скорость сдвиговой деформации.

Таким образом, вязкость, измеренную макроскопическим способом, можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой раствором в форме теплоты при поддержании в потоке определенной скорости течения [8].

Жидкости, течение которых подчиняется уравнениям Ньютона (2), (3) и Пуазейля (4) называют ньютоновскими:

$$F = -f = \eta \cdot S \cdot \frac{du}{dy}; \quad (2)$$

$$P = \eta \cdot \frac{du}{dy} = \eta \cdot \frac{dy}{d\tau}; \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot V} \cdot \tau, \quad (4)$$

где F – постоянная касательная сила; f – сила внутреннего трения; S – площадь сдвигаемого слоя; du/dy – градиент скорости сдвига; P – напряжение сдвига; g – ускорение свободного падения; H – высота столба жидкости; d – диаметр трубы (капилляра); R – радиус трубы (капилляра); L – длина трубы (капилляра); V – объем трубы (капилляра); τ – напряжение сдвига.

Это идеальные с точки зрения реологии среды, вязкость которых постоянна при данных температуре и давлении и не зависит от режима деформирования, т.е. от напряжения сдвига или скорости сдвига. К ньютоновским относится большинство низкомолекулярных жидкостей, например, вода, органические жидкости, расплавы металлов. При ламинарном течении сдвиговая деформация не вызывает изменения их структуры. За счет теплового движения перестройка структуры таких жидкостей происходит настолько быстро, что влияние внешнего сдвигового воздействия на этот процесс оказывается практически несущественным. Такими же идеальными реологическими свойствами могут обладать и многие растворы, а также суспензии и золи, если частицы растворенного или суспендированного вещества не взаимодействуют друг с другом, т.е. системы сильно разбавлены. Введение в ньютоновские жидкости в небольших количествах частиц (молекул)

другого вещества приводит к повышению коэффициента вязкости (вязкость системы η становится больше вязкости среды η_1 , не содержащей частицы) [8].

Ньютоновские жидкости – это системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига и является постоянной величиной по закону Ньютона. Неньютоновские жидкости – это системы, не подчиняющиеся закону Ньютона и их вязкость зависит от напряжения сдвига (примеры: суспензии, эмульсии, кровь, смесь крахмала с водой и др.). Стационарные неньютоновские жидкости – это системы, характеризующиеся постоянством во времени реологических свойств, а нестационарные – это системы, характеризующиеся изменением реологических свойств с течением времени [4].

Длинные макромолекулы под влиянием приложенного напряжения сдвига выпрямляются и ориентируются в потоке. Однако их ориентация нарушается тепловым движением других макромолекул, поэтому степень ориентации зависит от интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения сдвига или величины градиента скорости. Чем больше градиент скорости, тем меньшую роль выполняет тепловое движение, тем более высокое влияние ориентации и тем меньше величина динамической вязкости. Интенсивность теплового движения при постоянной температуре возрастает тем больше, чем более разбавленнее раствор. Следовательно, эффект понижения вязкости с повышением напряжения сдвига более всего выражен в концентрированных растворах, в которых степень ориентации больше. Величина вязкости с ростом градиента скорости понижается до определенного значения, соответствующего предельной ориентации цепей.

При вращении и передвижении макромолекул в потоке происходит трение сегментов макромолекул о молекулы растворителя, что сильно проявляется в увеличении вязкости раствора полимера по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Увеличение вязкости, вызванное вращением и перемещением отдельных макромолекул, характеризуется величиной характеристической вязкости $[\eta]$, т.е. приведенной вязкостью, экстраполированной к нулевой концентрации раствора.

Величина характеристической вязкости $[\eta]$ зависит от типа и природы растворителя. Различные значения характеристической вязкости связаны с тем, что в разных растворителях молекулярные клубки имеют разные размеры. В хороших растворителях клубки набухают больше, чем в плохих, следовательно, в хороших растворителях величина характеристической вязкости больше. Очень жесткие цепи даже в разбавленных растворах не сворачиваются в клубки и в разных растворителях имеют близкие формы и размеры. Поэтому для таких видов полимеров наблюдаются одинаковые значения величины характеристической вязкости в растворах в различных растворителях. Большое влияние оказывает растворитель на зависимость приведенной вязкости $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации [7].

В разбавленном растворе полимеров длинная гибкая макромолекула может сворачиваться в клубок. Существуют две противоположные точки зрения по поводу поведения таких клубков при течении.

Согласно первой точке зрения, клубок рассматривают как образование, через которое могут свободно протекать молекулы растворителя. Это значит, что движение среды не зависит от движения сегментов или что то же самое каждый сегмент испытывает такое трение в окружающей среде, если бы других сегментов не было.

Согласно второй точке зрения, макромолекула, свернутая в клубок, удерживает внутри себя некоторое количество растворителя и движется вместе с этим растворителем. Такой клубок представляет собой как бы непроницаемую для остальной массы растворителя сферическую частицу с эффективным радиусом клубка R_e (радиус сферы набухшего клубка) [7].

Большое отклонение формы частиц от формы сферы может привести к тому, что система превратится в неньютоновскую жидкость и ее вязкость (в данном случае - это эффективная вязкость) будет зависеть от напряжения и скорости сдвига макромолекул. Например, жидкости, содержащие частицы в форме вытянутых стержней, при достаточно малых скоростях сдвига имеют очень высокую вязкость, чем при больших скоростях течения раствора. Неньютоновское течение таких растворов связано с возможностью ориентации асимметричных частиц по направлению потока. При достаточно малых значениях величины скорости необратимой сдвиговой деформации ориентация частиц по направлению движения потока не проявляется и они располагаются в растворе произвольно. С увеличением величины скорости сдвига частицы постепенно ориентируются относительно потока. Поскольку рассеяние энергии в результате трения частиц зависит от степени их ориентации по направлению движения потока жидкости, то они стремятся ориентироваться таким образом, чтобы оказать наименьшее сопротивление потоку жидкости. Поэтому эффективная вязкость $\eta_{\text{эфф}}$, а соответственно и удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$, уменьшаются по мере повышения скорости течения суспензий. Такое течение называют псевдопластичным течением. Оно часто наблюдается для разнообразных полимерных систем.

При наличии дисперсных частиц в жидких средах можно вызвать и другой вид аномально-вязкого течения – дилатантное течение. В этом случае эффективная вязкость $\eta_{\text{эфф}}$ с ростом скорости величины напряжения сдвига, наоборот, увеличивается. Данный вид течения также характерно для многих полимерных дисперсий, но оно имеет место только при большом содержании твердых частиц в растворе. Часто явление дилатансии наблюдается, если полимерные цепи имеют боковые полярные группы, которые обуславливают сильные межмолекулярные взаимодействия в растворе. Возрастание

эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ при увеличении скорости течения дилатантных жидкостей связано с увеличением числа контактов между твердыми частицами и, следовательно, повышением силы трения в растворе [8].

Фундаментальное значение для активационной теории течения жидкостей имеет понятие об энергии активации течения. Достаточно большой интерес представляет ее экспериментальное определение и связь между энергией активации, строением полимеров и составом полимерных растворов [2].

Энергия активации – это минимальная энергия (в расчете на 1 моль или 1 кмоль), которой должны обладать реагирующие (исходные) частицы, чтобы столкновение между ними привело к реакции [1].

В соответствии с теорией Френкеля – Эйринга изменение вязкости растворов полимеров с температурой подчиняется уравнению:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E}{RT}}, \quad (5)$$

где A – константа, включающая параметры, практически не зависящие от температуры; E – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная, $R \approx 8,314$ Дж/(моль·К); T – абсолютная температура [6].

Уравнение (5) было получено эмпирически С.А. Аррениусом, потом выведено теоретически Я.И. Френкелем в его кинетической теории жидкостей, потому его называют формулой Аррениуса-Френкеля-Эйринга (АФЭ) [3].

Исходя из уравнения (5), энергию активации течения определяют как угловой коэффициент прямой, которая представляет зависимость вязкости от температуры в координатах $\ln \eta - T^{-1}$. Положение осложняется, если эта зависимость нелинейная. В таком случае приходится находить зависимость от температуры так называемой «эффективной» (кажущейся) энергии активации [2].

По построенному графику (рис.1) нетрудно определить величину энергии активации по формуле:

$$E = k \cdot \frac{\Delta(\ln \eta)}{\Delta(1/T)}, \quad (6)$$

где k – постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К [5].

Однако это уравнение справедливо лишь в ограниченной области температур, так как сама энергия активации зависит от структуры полимера в растворе. Особенно сильно заметно изменение E при значительных перестройках структуры полимера, например при образовании сплошной полимерной сетки или при гелеобразовании. Поэтому значение E увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе и повышением молекулярного веса растворенного полимера [6].

В разных растворителях значения энергии активации E неодинаковы не только из-за энергии активации вязкого течения самого растворителя, но также из-за различной структуры полимера в растворе. Таким образом, можно выявить структурные особенности полимера в растворах по разнице энергий активации вязкого течения раствора E_p и растворителя $E_{\text{раств.}}$ [6]:

$$E_p - E_{\text{раств.}} = E_{\text{полимер}}, \quad (7)$$

где $E_{\text{полимер}}$ – энергия активации полимера [5].

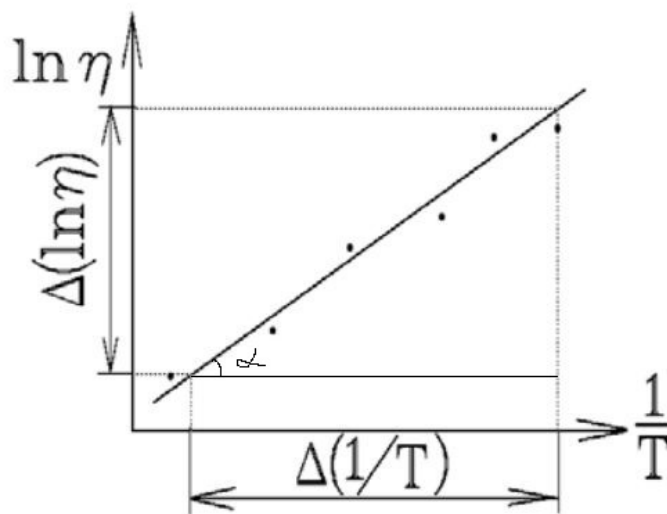


Рис. 1. График зависимости вязкости от температуры в координатах $\ln \eta - T^{-1}$ [5]

А. Бестулом и Г. Белчером была установлена связь между напряжением сдвига ΔE_τ и скоростью сдвига $\Delta E_\dot{\gamma}$ по формуле:

$$\frac{\Delta E_\tau}{\Delta E_{\dot{\gamma}}} = 1 - \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{d\eta}{d\tau} \right)_T, \quad (8)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; $(d\eta / d\tau)_T$ – скорость изменения вязкости в изотермических условиях.

С ростом напряжения сдвига (τ) при постоянной температуре вязкость полимерных растворов обычно понижается. Это значит, что $(\frac{d\eta}{d\tau})_T < 0$ и соответственно из формулы (8) следует условие: $\Delta E_\tau > \Delta E_{\dot{\gamma}}$ [3].

Таким образом, реологические свойства являются важнейшими физико-химическими характеристиками веществ. К примеру, показатель качества готовности получающейся продукции или параметром технологичности последующей обработки является вязкость. Вязкость контролируется на разных этапах производства, так как она определяется строением и структурой вещества и отражает физико-химические свойства материала, происходящие во время производственного цикла. Реологические задачи возникают при разработке и внедрении технологии разнообразных производственных процессов, при проектно-конструкторских расчетах, относящихся к различным материалам: металлам, композиционным и полимерным материалам (системам), продуктам нефтепереработки, грунтам, горным породам, строительным материалам, продуктам питания и пр. Реологические характеристики жидкостей и газов играют определяющую роль при перекачке их по трубам, для расплавленных шлаков и металлов – в доменном и литейном, мартеновском процессах, при изготовлении стекол, при расчете смазки машин и механизмов и пр. Измерения реологических характеристик являются необходимыми в химико-технологической промышленности для контроля кинетики химических реакций, фазовых переходов и пр.

Знание реологических свойств имеет первостепенное значение для инженерных расчетов оборудования и оснастки для переработки пластмасс, для создания и совершенствования процессов переработки полимеров путем формования их расплавов или концентрированных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабанова С.С. Определение энергии активации реакций в растворе [Текст]: методические указания по выполнению лабораторной работы по курсу «Физическая химия» / С.С. Балабанова. – Бийск: Изд. Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, 2013. – 28 с.

2. Виноградов Г.В. Реология полимеров [Текст]: монография для химико-техн. спец. вузов / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 440 с.
3. Кардаш М.М. Вязкость растворов полимеров [Текст]: методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Химия и физика полимеров» / М.М. Кардаш, Е.С. Свешникова, Л.Н. Солонко, Н.Л. Левкина. – Саратов: Изд. Саратовского государственного технического университета, 2006. – 20 с.
4. Катюхин В.Е. Определение вязкости жидкостей [Текст]: методические указания к выполнению лабораторным работам / В.Е. Катюхин, С.Н. Карбаинова. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. – 24 с.
5. Л/р № 15: Определение энергии активации по температурной зависимости вязкости жидкости [Электронный ресурс]. URL: <http://physics.tsu.tula.ru/bib/lab/1/LAB15-MOL.pdf>.
6. Пакшвер Э.А. Карбоцепные синтетические волокна [Текст]: монография для химико-техн. спец. вузов / Э.А. Пакшвер, К.Е. Перепелкин, В.Д. Фихман, В.Я. Варшавский, М.П. Зверев. – М.: Химия, 1973. – 589 с.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров [Текст]: учебное пособие / А.А. Тагер. - 2-е изд. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
8. Фролов Ю.Г. Свойства разбавленных растворов полимеров [Текст]: учебное пособие / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский. – М.: Изд. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. – 56 с.
9. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебное пособие для университетов / А.М. Шур. – 2-е изд., переработанное, дополненное. – М.: Высшая школа, 1971. – 520 с.