

УДК 678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

VI. К ПРОБЛЕМЕ ИНВАРИАНТНОСТИ РЕОГРАММ

Б. Э. Геллер, В. К. Пшедецкая

Известно, что аномалия вязкостных свойств концентрированных растворов полимеров, проявляющаяся в неильтоновском течении при прощадливании через капилляр, обусловлена « наличием у этих жидкостей релаксационных свойств » [1]. Предыдущими работами была показана зависимость вязкостных свойств концентрированных растворов от подвижности макромолекул действующего объема при небольших сдвиговых усилиях.

Вместе с тем, изучение кинетических изменений структуры концентрированных растворов полимеров при высоких напряжениях сдвига представляет существенный теоретический и в особенности практический интерес при формировании химических волокон.

В данной статье изложены результаты исследования процессов течения концентрированных растворов хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) в ацетоне и диметилформамиде (ДМФ) и полиакрилонитрила (ПАН) в ДМФ в широком диапазоне концентраций и температур через капилляры различного размера при напряжении сдвига до 500 тыс $\text{дин}/\text{см}^2$.

Экспериментальная часть

Исследовали вязкостные свойства растворов ХПВХ в ацетоне в диапазоне концентраций полимера от 15 до 32,5 вес. % при 20–40°, ХПВХ в ДМФ при 25–75°, 15%-ного раствора ПАН в ДМФ при 25–75°. Измерения проводили на стандартном капиллярном вискозиметре АКВ-2 и на специально сконструированном вискозиметре постоянного давления, названном нами СВК-150 (см. рис. 1).

Выдавливание испытуемого раствора из бомбы 1 через капилляр 2 осуществляли давлением сжатого азота из ресивера 3, куда из баллона 4 подается газ до необходимого давления. Давление в ресивере и в бомбе контролировали образцовыми манометрами в пределах до $10 \pm 0,05 \text{ атм}$; от 10 до $100 \pm 0,2 \text{ атм}$; от 100 до $150 \pm 0,5 \text{ атм}$. Регулирование подачи азота осуществляли при помощи системы игольчатых вентилей 5, вынесенных на специальную панель 6. Количество выдавливаемого раствора за единицу времени определяли весовым способом.

Бомбу и капилляр тщательно термостатировали при температуре до 50° с точностью до 0,10°, а выше 50°—до 0,15°. Время истечения определяли с точностью до 0,1 сек. Калибровку капилляра проводили стандартным методом. Максимальная систематическая ошибка измерений, пренебрегая малыми поправками на тепловое расширение, составляла 2,1%. Разброс значений эффективной вязкости при параллельных определениях не превышал 15%. Необходимо заметить, что максимальные расхождения между параллельными измерениями наблюдались в области напряжений сдвига τ более $5 \cdot 10^4 \text{ дин}/\text{см}^2$. В связи с тем, что значения эффективной вязкости, определенные на АКВ-2 и СВК-150 в данном диапазоне τ оказались практически идентичными (см. рис. 2), измерения в области напряжений сдвига до $10^4 \text{ дин}/\text{см}^2$ проводили на АКВ-2, а при больших τ — на СВК-150.

На рис. 3 приведены данные о влиянии температуры на эффективную вязкость для 30%-ных растворов ХПВХ в ДМФ и в ацетоне и 15%-ного раствора ПАН в ДМФ.

Исследование влияния размеров капилляра на характер получаемых реограмм было проведено на капиллярах следующих радиусов (м.м): 0,136, 0,207; 0,263; 0,284; 0,343; 0,481; 0,642 и 1,220 и длиной от 70 до 1250 м.м.

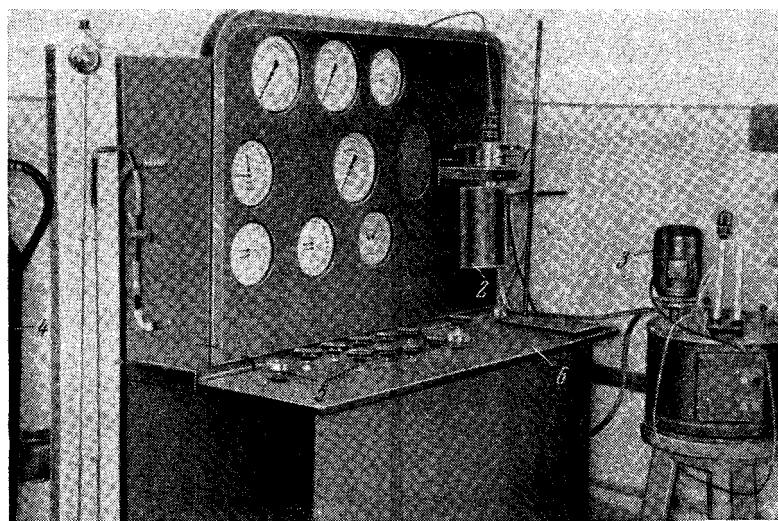
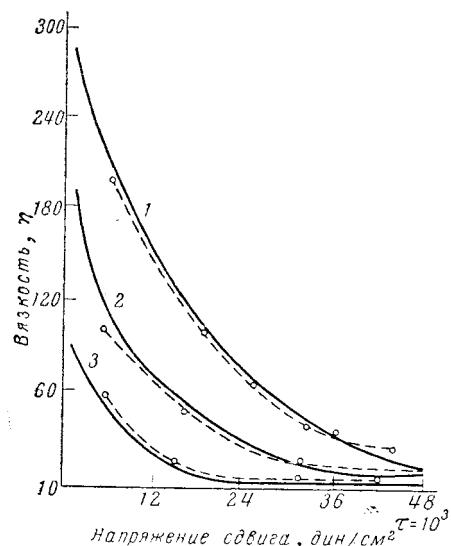


Рис. 1. Общий вид установки СВК-150

Рис. 2. Реограммы течения 15%-ных растворов ПАН в ДМФ при различных температурах:

1 — 25°; 2 — 50°; 3 — 75°; сплошные кривые — ОКВ-2; пунктирные — СВК-150; $r = 0,284$ м.м., $l = 117$ м.м.



Так как наибольший интерес представляет проблема инвариантности значений эффективной вязкости разрушенных структур [2], т. е. вязкости η_∞ при достаточно больших τ , то на рис. 4 представлены результаты опытов, проведенных при 25° для растворов обоих изученных полимеров. Размеры капилляра характеризовались отношением r^4/l , входящим в известное уравнение Гагена—Пузейля.

Обсуждение результатов

На зависимость формы реограмм от факторов, определяющих релаксационные процессы при течении растворов полимеров, указывалось уже давно [3]. Однако физическая природа этого явления оставалась неясной.

Возникновение лабильных структур в концентрированных растворах полимеров определяется как подвижностью макромолекул, обусловленной химической природой полимера и растворителя, так и концентрацией рас-

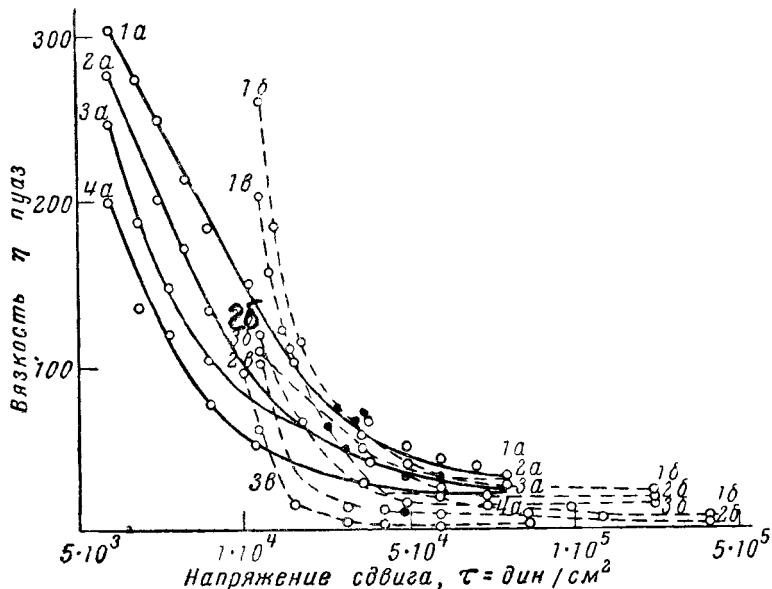


Рис. 3. Влияние температуры на вязкость при различных напряжениях сдвига:

1 — 30%-ный раствор ХПВХ в ацетоне при 1 — 20° ; 2 — 25° ; 3 — 30° ; 4 — 35° ; 6 — 30%-ный раствор ХПВХ в ДМФ при 1 — 25° ; 2 — 50° ; 3 — 75° ; 6 — 15%-ный раствор ПАН в ДМФ при 1 — 25° ; 2 — 50° ; 3 — 75°

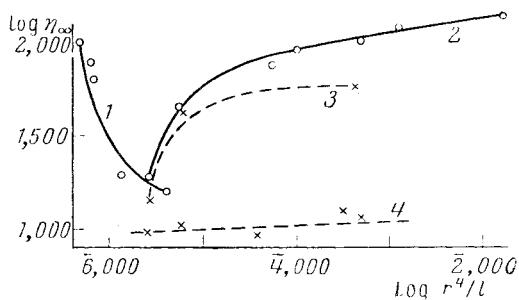


Рис. 4. Влияние размеров капилляра на η_∞ при 25° :

1 — влияние длины капилляра на η_∞ 30%-ных ацетоновых растворов ХПВХ;
2 — влияние радиуса капилляра на η_∞ 30%-ных ацетоновых растворов ХПВХ;
3 — влияние радиуса капилляра на η_∞ 30%-ных ДМФ растворов ХПВХ;
4 — влияние радиуса капилляра на η_∞ 15%-ных ДМФ растворов ПАН

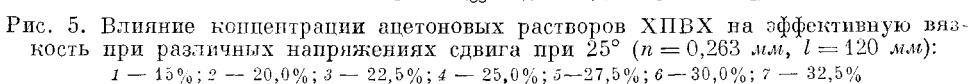


Рис. 5. Влияние концентрации ацетоновых растворов ХПВХ на эффективную вязкость при различных напряжениях сдвига при 25° ($n = 0,263$ мм, $l = 120$ мм):

1 — 15%; 2 — 20,0%; 3 — 22,5%; 4 — 25,0%; 5 — 27,5%; 6 — 30,0%; 7 — 32,5%

творенного высокомолекулярного соединения (рис. 5). Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что эффективная вязкость эквивалентных (30%-ных) растворов ХПВХ в ацетоне и ДМФ при постоян-

ном τ различна. При увеличении напряжения сдвига τ примерно до 20 000 дин/см² в изотермических условиях, эффективная вязкость ацетоновых растворов ХПВХ остается ниже, нежели диметилформамидных. Однако в условиях течения деструктурированных растворов при достаточно больших τ это различие практически исчезает.

Реограммы 15%-ных растворов ПАН в ДМФ имеют тот же характер, несмотря на то, что концентрация их вдвое меньшая. Приготовить 30%-ные растворы ПАН в ДМФ при данном молекулярном весе (около 60 тыс.) весьма затруднительно [4]. Даже при температуре 75° такой раствор представляет собой систему, по внешнему виду напоминающую гель. Это обстоятельство обусловлено, очевидно, значительно меньшей подвижностью макромолекул ПАН по сравнению с ХПВХ, более интенсивным межмолекулярным взаимодействием и возникновением в связи с этим в растворе сравнительно прочных структур. При более низких концентрациях полимера с повышением температуры эти структуры разрушаются, что обуславливает переход системы на ньютоновское течение при меньших значениях τ . В этой связи следует указать, что разделение растворителей на «хорошие» и «плохие» в термодинамическом смысле [5] при достаточно высоких концентрациях полимера может не явиться однозначным, ибо при больших напряжениях сдвига разница в вязкости растворов данного полимера в различных растворителях становится небольшой.

Вместе с тем, хорошо известно, что аномалия вязкости в растворах резко возрастает при увеличении концентрации полимера. На рис. 5 приведены результаты измерения эффективной вязкости ацетоновых растворов ХПВХ. Если в 15%-ных растворах разрушение структуры достигается при τ порядка 10⁴ дин/см², то в 32,5%-ных оно достигается при напряжениях сдвига на десятичный порядок выше. Уже неоднократно указывалось, что эффективная вязкость предельно разрушенной структуры η_∞ находится в некоторой зависимости от свойств полимера (молекулярного веса и т. д.) [5, 6] и может для эквивалентных растворов рассматриваться как постоянная величина для данного полимера.

Однако для такого утверждения, по-видимому, нет достаточных оснований.

На рис. 5 приведены данные о влиянии размеров капилляра на кажущуюся η_∞ . С увеличением длины капилляра при постоянном радиусе вязкость предельно разрушенной структуры возрастает. Это может быть объяснено, по-видимому, повышением степени ориентации макромолекул в потоке и как результат интенсификацией межмолекулярного взаимодействия.

С увеличением диаметра отверстия капилляра η_∞ также возрастает, причем темпы этого роста постепенно замедляются. В ацетоновых растворах ХПВХ это возрастание более заметно, нежели в диметилформамидных растворах.

Наряду с этим изменение η_∞ в 15%-ных растворах ПАН в ДМФ сравнительно невелико. Необходимо отметить, что в растворах меньшей концентрации (например, в 10—15%-ных ацетоновых растворах ХПВХ) результаты измерения η_∞ получаются практически идентичными при всех диаметрах отверстия капилляра. При течении через капилляры различного размера 8%-ных растворов ПАН в ДМФ также наблюдалась инвариантность результатов [7]. Инвариантность при применении вискозиметров с капиллярами различного диаметра наблюдалась и на 3%-ных растворах нитрата целлюлозы в бутилацетате [3]. Как видно из изложенного выше экспериментального материала, об инвариантности реограмм концентрированных растворов следует, по-видимому, судить как об относительном понятии.

При увеличении концентрации полимера в растворе усиливается межмолекулярное взаимодействие, ограничивается подвижность макро-

молекул. При достаточно высоких концентрациях возможность перемещения сольватированной макромолекулы ограничена.

При приложении определенных напряжений сдвига течение такого раствора будет сопровождаться некоторым дополнительным распрямлением макромолекул, что в еще большей мере ограничивает их подвижность. В результате при повышении концентрации полимера ограничивается конформационный набор полимерных цепей и они стремятся

агрегироваться в пачки, плотность и размер которых обусловлены как природой полимера и растворителя, так и концентрацией. Образовавшиеся первичные ассоциаты — рыхлые пачки, характеризуемые определенным упорядочением макромолекул, затем агрегируются в более крупные субобразования. Существование подобных структур в растворах ПАН недавно наблюдалось Хейном [8]. Однако такие превращения в определенных условиях могут приводить к образованию гетеро-

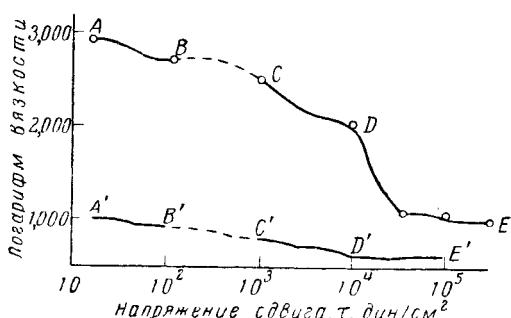


Рис. 6. Влияние напряжения сдвига на эффективную вязкость 15%-ных растворов ПАН и ХПВХ в ДМФ при 25°

фазных систем, представляющих самостоятельный интерес и в данной работе не рассматриваемых.

Наличие различных типов структурных связей в концентрированных растворах полимеров (внутрипачечные, межпачечные) обусловливает сложный характер разрушения их при течении под воздействием различных напряжений сдвига.

Известно, что снятие реограммы в широком диапазоне τ (от 0 до 10^5 и выше дин/см²) на одном приборе весьма затруднительно. В то же самое время показано, что для расширения диапазона τ возможно одновременное применение шарикового и капиллярного [9], а также шарикового и ротационного вискозиметра [5].

Воспользовавшись изложенными в данной работе, а также полученными ранее экспериментальными данными, мы построили (рис. 6) реограмму 15%-ных растворов ПАН и ХПВХ [10, 11]. Участок AB построен на основании вискозиметрических измерений методом падающего шарика, CD — данные, полученные с применением ротационного вискозиметра, DE — данные измерений эффективной вязкости на капиллярных вискозиметрах АКВ-2 и СВК-150.

15%-ный раствор ХПВХ сравнительно мало структурирован. Однако полная реограмма 15%-ного раствора ПАН в ДМФ характеризует сложный характер разрушения структур концентрированного раствора.

Разрушение структурных элементов раствора до отдельных макромолекул в потоке может быть достигнуто, по-видимому, лишь при очень высоких значениях τ , во всяком случае, не ниже семи десятичных порядков. Лишь при этом условии возможна, вероятно, инвариантность измерений η_{∞} .

Вывод

Методом капиллярной вискозиметрии изучены реологические свойства растворов поликарилонитрила в диметилформамиде и хлорированного поливинилхлорида в ацетоне и диметилформамиде в широком диапазоне концентраций, температур и напряжений сдвига. Показана зависимость эффективной вязкости разрушенных структур от размеров капилляра.

Ташкентский текстильный
институт

Поступила в редакцию
23 IV 1962

