

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1967

Том (A) IX

№ 4

УДК 678.742:678.01.53

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ ПРИ ИСТЕЧЕНИИ  
РАСТВОРОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА РАЗНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

*Л. Л. Сульженко, Е. В. Кувшинский*

Одним из нас [1] было обнаружено возрастание кажущейся вязкости ( $\eta_{\text{к}}$ ) \* при протекании растворов полимеров через жиклеры и короткие капилляры. Использование капилляров разных длин позволило установить, что это явление связано с ростом гидродинамического сопротивления у входа в капилляр (концевой эффект). Было также замечено, что в этих условиях втекающая в капилляр жидкость образует входную струю. Исследование проводили на мало и умеренно концентрированных растворах со слабо выраженными неильтоновскими свойствами.

В настоящей работе было продолжено изучение гидродинамических аномалий при истечении полимерных растворов как разбавленных, так и достаточно концентрированных — типичных неильтоновских систем.

Исследовали растворы полиизобутилена со средними вискозиметрическими молекулярными весами ( $\bar{M}_v$ )  $6,7 \cdot 10^5$  (ПИБ-1) и  $3,6 \cdot 10^6$  (ПИБ-2). Молекулярные веса рассчитывали по формуле:  $\lg \bar{M}_v = 1,47 \cdot \lg [\eta] + 5,20$  [2], где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость, определенная в  $\text{CCl}_4$  при  $30^\circ$ .

Для устранения влияния инерционных эффектов, требующих введения поправки на кинетическую энергию, были выбраны растворители высокой вязкости: керосин ( $\eta_0 = 0,0334 \text{ пуз}$  при  $25^\circ$ ), трансформаторное масло (ТМ) ( $\eta_0 = 0,160$ — $0,182 \text{ пуз}$  при  $25^\circ$ ), цилиндровое масло № 11 ( $\eta_0 = 3,30 \text{ пуз}$  при  $25^\circ$ ), авиационное масло МС-20 ( $\eta_0 = 6,25 \text{ пуз}$  при  $25^\circ$ ) и их смеси.

Концентрации растворов ( $c$ ) брали от 0,00356 до 8 вес.%. 8%-ный раствор ПИБ-1 в ТМ готовили при  $70$ — $80^\circ$  и непрерывном перемешивании в течение 25 час. Растворы ПИБ-1 меньших концентраций получали разбавлением 8%-ного раствора различными растворителями. ПИБ-2 растворяли в керосине при комнатной температуре и периодическом непрерывном перемешивании в течение нескольких суток.

Характеристики вискозиметров

Вискозиметры	Диаметр капилляра или отверстия жиклера $D$ , см	Длина капилляра $L$ , см	$\frac{L}{D}$	Мерный объем, см <sup>3</sup>
ВК-1	0,113	0,042	0,37	51,5
ВК-2	0,113	0,472	4,2	51,5
ВК-3	0,113	0,917	8,14	51,5
ВК-4	0,104	1,215	11,7	51,5
ВЖ-1	0,044	—	—	4,55
ВЖ-2	0,038	—	—	5,32

В опытах использовали жиклерные вискозиметры (ВЖ), аналогичные примененным в работе [1] (рис. 1), и капиллярные вискозиметры (ВК). ВЖ изготавливали из стеклянных трубок. Конец трубки оттягивали и отшлифовывали до образования входного отверстия требуемой величины. ВК представлял собой полый цилиндр из органического стекла с прикрепляемыми к нему сменными латунными фланцами с капиллярами в центре. Характеристики вискозиметров приведены в таблице. Вискозиметры типа ВЖ работали на заполнение, а ВК — на опорожнение.

\*  $\eta_{\text{к}}$  — вязкость, определенная без учета концевых поправок.

Все опыты проводили при  $25 \pm 0,05^\circ$ . Каждую вязкость определяли по формуле

$$\eta_k = KPt,$$

где  $t$  — время истечения;  $P$  — перепад давления;  $K$  — постоянная, полученная градировкой вискозиметра эталонной ньютоновской жидкостью.

Поправку на кинетическую энергию вводили в том случае, когда она составляла более 1% от  $P$ .

На рис. 2 приведены данные об истечении через жиклеры растворов ПИБ-1 в растворителях с различными вязкостями. Видно, что независимо от концентрации растворов существует критический перепад давления  $P_1 \cong 80 \text{ Г/см}^2$ , с которого начинается рост  $\eta_k$ . Для растворов малых концен-

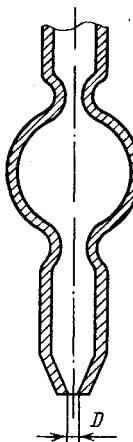


Рис. 1

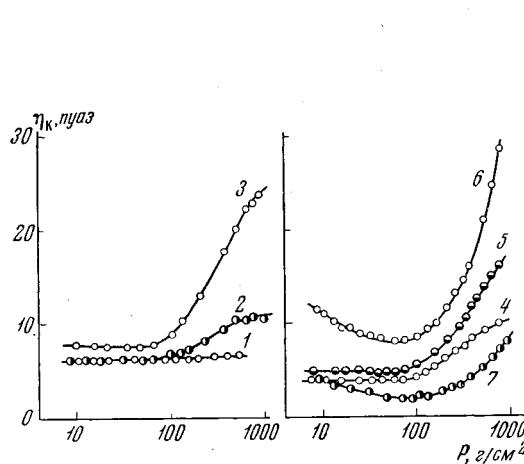


Рис. 2

Рис. 1. Жиклерный вискозиметр

Рис. 2. Зависимость кажущейся вязкости ( $\eta_k$ ) от перепада давления ( $P$ ) для растворов ПИБ-1 в минеральных маслах:

1 —  $c = 0,00356\%$  (г/мл),  $\eta_0 = 6,25$  пуз; 2 —  $c = 0,0356\%$ ,  $\eta_0 = 6,18$  пуз; 3 —  $c = 0,3\%$ ,  $\eta_0 = 5,75$  пуз; 4 —  $c = 0,2\%$ ,  $\eta_0 = 3,15$  пуз; 5 —  $c = 0,5\%$ ,  $\eta_0 = 2,80$  пуз; 6 —  $c = 2,0\%$ ,  $\eta_0 = 1,22$  пуз; 7 —  $c = 3\%$ ,  $\eta_0 = 0,182$  пуз; 1—6 получены на ВЖ-2; 7 — на ВЖ-1

траций (до 0,5%)  $\eta_k$  постоянна при  $P < P_1^*$ . 2 и 3%-ные растворы при  $P < P_1$  проявляют обычные для растворов полимеров неньютоновские свойства: их вязкость уменьшается с ростом давления.

Портер и Джонсон [3, 4] установили, что неньютоновское поведение для растворов и расплавов ПИБ становится заметным, если  $M_v \cdot a \geq 15000$  ( $a$  — объемная доля полимера в растворе). При этом же значении  $M_v \cdot a$  они наблюдали резкий излом зависимости  $\lg \eta_n = f(\lg M_v)$  ( $\eta_n$  — наибольшая ньютоновская вязкость раствора или расплава). Исходя из теории Бюхе [5], Портер и Джонсон объяснили переход к неньютоновскому характеру течения образованием межмолекулярных переплетений.

У 2%-ного раствора ПИБ-1 в ТМ произведение  $M_v \cdot a = 12800$ , т. е. близко к критической величине. Концентрацию  $c_k$ , при которой исчезают переплетения макромолекул, возможно оценить также по величине  $[\eta]$ . Грубо говоря,  $[\eta]$  определяет объем, который занимают в разбавленном растворе изолированные макромолекулы, содержащиеся в 1 г полимера. Для ПИБ-1 в ТМ при  $25^\circ$  ( $\eta = 1,8 \cdot 100 \text{ см}^3/\text{г}$ , откуда (учитывая, что плотность ТМ равна  $0,87 \text{ г/см}^3$ )  $c_k = [\eta]^{-1} = 0,64\%$ ). Эти оценки вместе с результатами, приведенными на рис. 2, позволяют сделать вывод о том, что рост кажущейся вязкости растворов ПИБ-1 малых концентраций ( $\leq 0,5\%$ ) может наблюдаться при отсутствии межмолекулярных переплетений.

\* Для  $c = 0,00356$  и  $0,0356\%$  она близка к вязкости растворителей.

Интересно было изучить истечение растворов с ярко выраженными неильтоновскими свойствами. С этой целью были проведены измерения на достаточно концентрированных растворах ПИБ-1 и на растворах высокомолекулярного ПИБ-2.

На рис. 3 представлены зависимости  $\eta_k = f(P)$  для 4—8%-ных растворов ПИБ-1 в ТМ. Видно, что начальное падение  $\eta_k$  выражено очень отчетливо. По мере роста концентрации критический перепад давления  $P_1$ , при котором начинают преобладать концевые эффекты, постепенно смещается в область более высоких давлений. У 4%-ного раствора  $P_1 = 100 \text{ Г/см}^2$ , а у 8%-ного —  $500 \text{ Г/см}^2$ . Это явление не было замечено в работах [1] при исследовании умеренно концентрированных растворов.

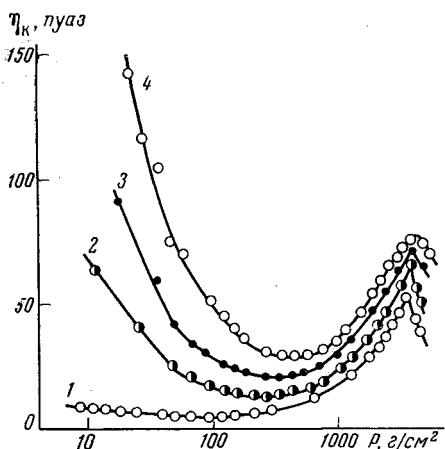


Рис. 3. Зависимость кажущейся вязкости ( $\eta_k$ ) от перепада давления ( $P$ ) для растворов ПИБ-1 в трансформаторном масле;  $\eta_0 = 0,160 \text{ паз}$ :  
1 —  $c = 4\%$ ; 2 —  $c = 6\%$ ; 3 —  $c = 7\%$ ; 4 —  $c = 8\%$

На рис. 4 приведены результаты измерений  $\eta_k$  у 1-, 3- и 5%-ных растворов ПИБ-2 в керосине.  $\eta_k$  1%-ного раствора растет от самых малых давлений ( $7 \text{ Г/см}^2$ ). Для 3%-ных растворов при небольших  $P$  наблюдается уменьшение  $\eta_k$  с ростом давления. После прохождения через минимум при  $P_1 \approx 50 \text{ Г/см}^2$   $\eta_k$  начинает возрастать.

Наконец, у 5%-ного раствора, обладающего наиболее сильными неильтоновскими свойствами,  $\eta_k$  только уменьшается с увеличением давления. Эти результаты указывают на существование некоторой предельной концентрации, выше которой возрастание кажущейся вязкости не происходит. Увеличение молекулярного веса полимера снижает предельную концентрацию. Сравнивая зависимости  $\eta_k = f(P)$  для 1%-ного раствора ПИБ-2 и для малоконцентрированных растворов ПИБ-1 (рис. 2), можно видеть, что критический перепад давления меньше у раствора более высокомолекулярного полимера.

Из приведенных данных следует, что изменение полного гидродинамического сопротивления с ростом давления определяется двумя факторами. Первый фактор — неильтоновское поведение, второй — концевые эффекты.

Влияние неильтоновского поведения растворов на гидродинамическое сопротивление оценивали по кривым течения, которые представляли зависимость эффективного градиента скорости  $32 Q / \pi D^3$  ( $Q$  — объемный расход) от напряжения сдвига на стенке капилляра  $\tau_D$  в установившемся течении.  $\tau_D$  вычисля-

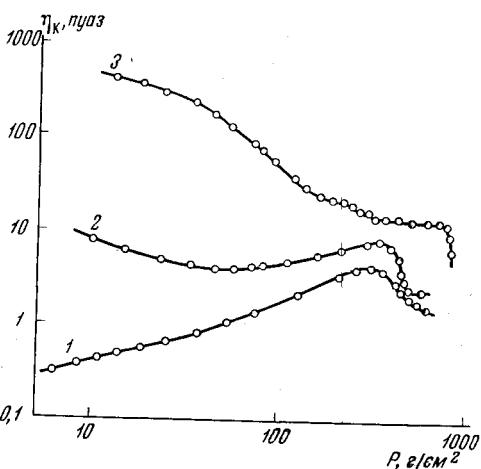


Рис. 4. Зависимость кажущейся вязкости ( $\eta_k$ ) от перепада давления ( $P$ ) для растворов ПИБ-2 в керосине:  
1 —  $c = 1\%$ , ВЖ-1; 2 —  $c = 3\%$ , ВЖ-2; 3 —  $c = 5\%$ , ВЖ-2

ли с учетом концевых поправок по формуле

$$\tau_D = \frac{(P - P_k)}{4} \cdot \frac{D}{L}$$

где  $P_k = [P]_{L/D \rightarrow 0}$  — перепад давления у концов капилляра.

На рис. 5 приведены зависимости  $\lg(32Q/\pi D^3) = f(\lg \tau_D)$ , полученные для растворов ПИБ-1 в ТМ на капиллярных вискозиметрах ВК-2, ВК-3, ВК-4 (с капиллярами к2, к3 и к4). Видно, что все растворы являются неньютоновскими жидкостями. Лишь 1- и 2%-ный растворы при больших напряжениях сдвига ведут себя подобно неньютоновским системам (угол наклона касательной к кривой течения равен  $45^\circ$ ). Неньютоновское поведение усиливается с ростом концентрации.

Для количественной оценки концевых эффектов использовали так называемую концевую поправку  $n$ , которая характеризовала увеличение эффективной длины капилляра  $L_{\text{эфф}} = L + nD/2$  за счет концевых эффектов. Экстраполяция графиков зависимости  $[P = f(L/D)]_{32Q/\pi D^3 = \text{const}}$  к  $P = 0$  позволяла определить величину  $[L_{\text{эфф}}/D]_{L \rightarrow 0}$ . Поправку рассчитывали по формуле

$$n = [2L_{\text{эфф}}/D]_{L \rightarrow 0}.$$

Зависимости  $n = f(\tau_D)$  для растворов ПИБ-1 в ТМ приведены на рис. 6. На кривых рис. 6 можно выделить 2 участка. На первом участке (малые  $\tau_D$ ) концевые эффекты невелики. У 1%-ного раствора поправка такая же, как у ньютоновских жидкостей ( $n = 0,8 \div 1$ ). Для более концентрированных растворов поправки увеличиваются. Так для 7%-ного раствора при  $\tau_D = 20 \text{ Г/см}^2$ ,  $n = 5,5$ . Второй участок характерен резким возрастанием поправок с увеличением  $\tau_D$ . Переход от одного участка к другому происходит у 1%-ного раствора при  $\tau_{Dk} = 20 \text{ Г/см}^2$ , а у 2%-ного раствора — при  $\tau_{Dk} = 22 \text{ Г/см}^2$  \*. Увеличение концентрации смещает  $\tau_{Dk}$  в область более высоких напряжений сдвига и делает переход от первого участка ко второму менее резким.

Приведенные результаты показывают, что оба фактора, определяющие изменение полного гидродинамического сопротивления с увеличением перепада давления, действуют одновременно (лишь в малоконцентрированных растворах неньютоновское падение вязкости практически отсутствует). Особенно сильно неньютоновское поведение проявляется в концентриро-

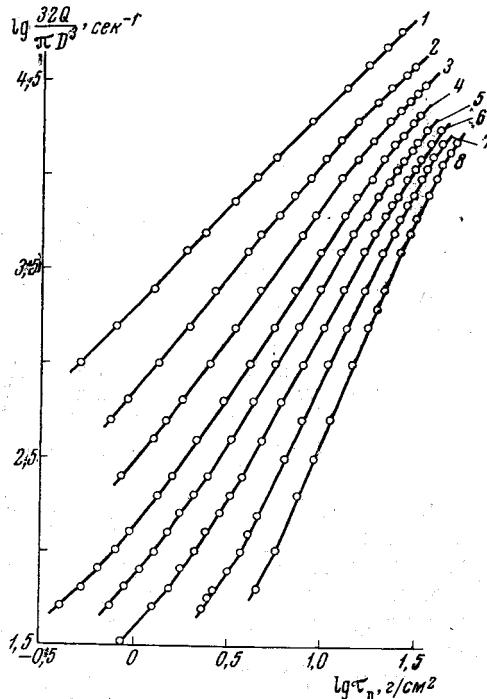


Рис. 5. Кривые течения для растворов ПИБ-1 в трансформаторном масле,  $\eta_0 = 0,160 \text{ пуз}$ :  
 1 —  $c = 1\%$ ; 2 —  $c = 2\%$ ; 3 —  $c = 3\%$ ; 4 —  $c = 4\%$ ;  
 5 —  $c = 5\%$ ; 6 —  $c = 6\%$ ; 7 —  $c = 7\%$ ; 8 —  $c = 8\%$

\* При использовании жиклерных вискозиметров, имеющих эффективное значение  $L/D \approx 1$ , возрастание  $\eta_k$  для малоконцентрированных растворов ПИБ-1 (рис. 2) также было обнаружено при  $\tau_D \approx 20 \text{ Г/см}^2$ .

ванных растворах высокомолекулярных полимеров. Оно может полностью завалировать влияние концевого эффекта на кажущуюся вязкость (рис. 4). Эти результаты позволяют понять, почему рост кажущейся вязкости не был обнаружен у расплавов полимеров даже при достаточно больших концевых поправках [6].

Из рис. 2 и 3 видно, что при больших  $P$  (у конца кривых) наблюдается участок довольно резкого падения  $\eta_k$ . Анализу этого явления будет посвящено следующее наше сообщение.

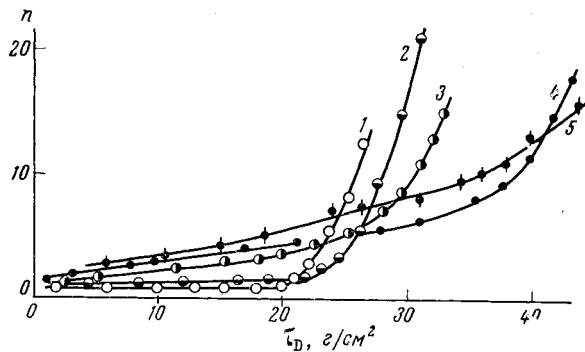


Рис. 6. Зависимость величины концевой поправки ( $n$ ) от напряжения сдвига ( $\tau_D$ ) для растворов ПИБ-1 в трансформаторном масле,  $\eta_0 = 0,160$  пуз:

1 —  $c = 1\%$ ; 2 —  $c = 2\%$ ; 3 —  $c = 4\%$ ; 4 —  $c = 6\%$ ; 5 —  $c = 7\%$

Аномальный характер истечения сказывался не только на гидродинамических характеристиках, но и на поле скоростей растворов, втекающих в капилляры и жиклеры. Пузырьки воздуха, специально создаваемые в растворе, позволяли следить за движением жидкости. Картина втекания зависела от перепада давления, концентрации раствора и молекулярного веса полимера.

У растворов ПИБ-1 при малых  $P$  вокруг входной струи существовала застойная зона. При повышении  $P$  в этой зоне начиналось вихревое движение. В дальнейшем наблюдалось прерывистое, пульсирующее движение жидкости. У растворов ПИБ-2 пульсации у входа в капилляр наблюдались при самых малых  $P$ . При этом раствор втекал в отверстие не вдоль оси вискозиметра, а под некоторым углом к ней, попеременно с разных сторон. Наблюдения позволили установить, что рост кажущейся вязкости и существование отличных от кутттовской концевых поправок у растворов ПИБ отмечается только при наличии входной струи.

В заключение необходимо отметить, что возрастание кажущейся вязкости растворов полимеров было обнаружено рядом исследователей [7—10]. Однако они связывали это явление только с течением в установленном режиме, а не с концевыми эффектами.

### Выводы

1. Изменение кажущейся вязкости растворов полизобутилена с ростом перепада давления определяется одновременным действием двух факторов: неильтоновским поведением и концевыми эффектами.

2. У растворов со слабыми неильтоновскими свойствами (малоконцентрированные растворы ПИБ-1) аномальный рост кажущейся вязкости начинается при некотором критическом напряжении сдвига (перепаде давления), не зависящем от концентрации и вязкости растворов.

3. Повышение концентрации раствора приводит к увеличению критических напряжений и даже к полному исчезновению эффекта роста кажущейся вязкости (растворы ПИБ-2).

4. Рост гидродинамического сопротивления у входа в капилляр может наблюдаться как при наличии межмолекулярных переплетений (концентрированные растворы, малые скорости течения), так и без них (растворы малых концентраций, большие скорости течения).

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
31 I 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кувшинский, Диссертация, 1950, Тр. I и II Конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1945.
2. Th. G. Fox, P. J. Flory, J. Phys. and Colloid Chem., 55, 221, 1951.
3. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., 50, 379, 1961
4. R. Porter, J. F. Johnson, Trans. Soc. Rheol., 7, 241, 1963.
5. F. Bueche, J. Chem. Phys., 20, 1959, 1952; 25, 599, 1956.
6. E. B. Bagley, J. Appl. Phys., 28, 624, 1957.
7. A. Peterlin, D. T. Turner, J. Chem. Phys., 38, 2315, 1963.
8. S. Burow, A. Peterlin, D. T. Turner, J. Polymer Sci., B2, 67, 1964.
9. S. P. Burow, A. Peterlin, D. T. Turner, Polymer, 6, 35, 1965.
10. A. Ram, A. Tamir, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2751, 1964.

### HYDRODYNAMIC ANOMALIES AT FLOW OF POLYSOBUTENE SOLUTIONS OF DIFFERENT CONCENTRATIONS

*L.L. Sul'zhenko, E.V. Kuvshinskii*

#### Summary

Flow of polyisobutene solutions of different concentrations in highly viscous solvents through jets and short capillaries has been studied. At certain critical values of pressure drop ( $P_k$ ) it has been observed increase of apparent viscosity ( $\eta_k$ ) connected with entering stream the hydrodynamic anomaly typical to polymer solutions. For low concentrated solutions of PIB-1 ( $M_v = 6,7 \cdot 10^5$ ) the growth of  $\eta_k$  starts at  $P_k$  independent on concentration and viscosity of the solutions. At higher concentrations (to 8%)  $P_k$  is shifted to higher pressure drops. For solutions of PIB-2 ( $M_v = 3,6 \cdot 10^6$ ) there exists limit concentration above which the growth of  $\eta_k$  is not observed. The growth of hydrodynamic resistance at the entrance of the capillary can be observed as at existence of intermolecular entanglements as without them.