

УДК 541.64:532.51

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ АДСОРБИОННЫХ
СЛОЕВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ЖИДКИХ ГРАНИЦАХ

В. Н. Измайлова, И. Г. Алексеева, З. Д. Туловская

Показано, что ПВС на жидкых границах раздела фаз образует фазовые, структурированные адсорбционные слои, обладающие свойствами твердого тела и создающие структурно-механический барьер, что определяет стабилизацию эмульсий.

Высокомолекулярные ПАВ являются ценными эмульгаторами и широко применяются для получения устойчивых высококонцентрированных эмульсий. Однако в литературе фактически отсутствуют количественные данные об устойчивости эмульсий, стабилизованных белками и полимерами. Это, вероятно, обусловлено сложностью механизма формирования межфазных адсорбционных слоев, включающего процессы адсорбции макромолекул на границе раздела, конформационные изменения адсорбированных молекул и образование прочной структуры межфазного слоя. Механические свойства адсорбционных слоев изучались в связи с проблемой устойчивости пен, эмульсий, суспензий и жидких пленок [1—18]. Ребиндер с сотр. [2—5] на основе исследований устойчивости пузырьков и жидких капель в растворах ПАВ показал, что устойчивость их определяется высоким стабилизирующим действием коллоидных адсорбционных слоев, которые являются своеобразными пленочными (двухмерными) студнями, сильно сольватированными дисперсионной средой и диффузно переходящими в золь с удалением от поверхности. При этом указывалось, что механическая прочность слоя должна возрастать симбатно изотерме адсорбции до полного насыщения слоя, причем обнаружен максимум устойчивости пузырьков в области насыщенных слоев [6].

Прочность межфазных адсорбционных слоев водорастворимых полимеров ПВС и его производных: поливинилформаля (ПВФ), поливинилбутираля (ПВБ) и поливинилкеталя (ПВК) на жидких границах раздела фаз различной природы была измерена в работах [19, 20], где также сделана попытка установления связи между механическими свойствами (т. е. механической прочностью) адсорбционных слоев и временем жизни капель углеводорода у поверхностей раздела, а также предложен качественный механизм образования адсорбционных межфазных двухмерных структур, который состоит в следующем. Высокая концентрация беспорядочных клубков полимеров в межфазном адсорбционном слое приводит к выделению новой фазы и одновременному возникновению большого числа межмолекулярных и межчастичных нековалентных связей, что и является причиной образования пространственной квазидвухмерной структуры в межфазном слое. Предложенный механизм образования межфазных пространственных структур напоминает процесс объемного структурообразования (гелеобразование в водных растворах тех же макромолекул).

Цель данной работы — исследование реологических свойств межфазных адсорбционных слоев водных растворов ПВС (а также поливинилбутираля) на жидких границах раздела фаз.

В работе использован ПВС с $M_w=37\ 000$, содержащий 2,8% ацетатных групп, переосажденный из водного раствора ацетоном. ПВБ ($M_w=40\ 000$) 15%-ного замещения очищали также переосаждением из ацетона.

Реологические характеристики межфазных адсорбционных слоев ПВС изучали с помощью методов, разработанных ранее для исследования объемных структурированных коллоидных систем на основе представлений, развитых Ребиндером [21, 22], описывающих реологическое поведение объемных структурированных коллоидных систем, а также тонких слоев.

1. Измерение кинетики развития деформации сдвига $\varepsilon=\varepsilon(t)_P$ при постоянном заданном напряжении P и кинетики обратного спада деформаций после мгновенной разгрузки (при $P=0$). Метод состоит в том, что на систему накладывают сразу какую-либо постоянную нагрузку и, поддерживая ее, наблюдают за изменением деформации во времени.

Из измерений кинетических зависимостей деформаций, получаемых в области нераушенных структур, определяются основные эластично-вязкостные характеристики слоев.

Модуль быстрой эластической деформации $E_{1s}=P/\varepsilon_0$ определяется по величине условно-мгновенной деформации ε_0 , измеренной в первые секунды после наложения нагрузки. Условно-мгновенные деформации ε_0 не зависят от P почти до его значения, соответствующего разрушению структуры при данном режиме деформации. Следовательно, условно-мгновенные деформации ε_0 растут пропорционально P по закону Гука и для них отсутствует понятие о пределе упругости.

Модуль медленной эластической деформации $E_{2s}=P/(\varepsilon_m-\varepsilon_0)$ определяется из измерений предельной эластической деформации с вычетом условно-мгновенной деформации $(\varepsilon_m-\varepsilon_0)$.

Равновесный модуль эластичности $E_s=P/\varepsilon_m$ определяется по равновесному наибольшему значению полной деформации ε_m , исчезающей после разгрузки. Предельная эластическая деформация ε_m определяется по отрезку, отсекаемому на оси ординат продолжением прямолинейного участка кривой течения.

Вязкость упругого последствия η_{2s} определяется по наибольшей начальной скорости развития деформации с учетом наименьшей скорости деформации, соответствующей течению

$$\eta_{2s} = \frac{P}{(de/dt)_{\max} - (de/dt)_{\min}}$$

Вязкость η_{2s} характеризует период упругого последствия $\theta_2=\eta_{2s}/E_{2s}$, который определяется отрезком, отсекаемым начальной касательной на оси ординате $\varepsilon=\varepsilon_m$ при $P < P_k$.

Истинная (релаксационная) вязкость η вычисляется в условиях стационарного потока по наклону конечного линейного участка кривой $\varepsilon(t)$: $\eta_1=P''/(de/dt)_{\text{ост}}$, где $P''=P-P_k$ – действующее напряжение, поддерживающее стационарное течение.

Степень эластичности слоев определяется по формуле

$$\lambda = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_0}{\varepsilon_m} \cdot 100\% = \frac{E_1}{E_1 + E_2} \cdot 100\%,$$

т. е. мерой эластичности служит доля высокоэластической деформации в общей обратимой части деформации.

2. Изучение кинетики установления стационарного течения, т. е. изменения напряжения сдвига во времени с ростом величины деформации при постоянной скорости сдвига $\dot{\varepsilon}=\text{const}$ или приближенно при постоянстве скорости вращения внешнего цилиндра (столика с сосудом). В зависимости от соотношения времени релаксации системы и скорости вращения получаются кривые, постепенно достигающие постоянства $P=P_s$, с более или менее ярко выраженным максимумом P_{rs} .

Задавая различные скорости вращения, можно получить зависимость $de/dt(P_s)$, т. е. кривую установившегося течения, или полную реологическую кривую, позволяющую рассчитать зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига или от скорости деформации в установленемся потоке.

Для твердообразных систем появляется новая начальная условно-упругая область при $P < P_k$, в которой наибольшая предельная вязкость η_0 практически бесконечно велика и не может быть измерена ($\eta_0 \gg \eta_0^*$).

Далее идут области первой пластической вязкости – шведовской – $\eta_{0s}^* = (P - P_{k1})/de/dt$, где P_{k1} – предел текучести, и второй пластической вязкости – бингамовской – $\eta_s^* = (P - P_{k2})/de/dt$, где P_{k2} – второй предел текучести.

Область же ньютоновской вязкости предельно разрушенной структуры ($\eta=\eta_m=\text{const}$) у твердообразных систем может отсутствовать вследствие того, что наступает разрыв сплошности.

Для характеристики свойств системы, помимо других параметров, большое значение имеют величины разрывных (предельных) деформаций ε_r , соответствующих разрывному напряжению P_r , измеряемому по максимуму кривых $P(\varepsilon)$, и в особенности максимальное ее значение ε_m , характеризующее эластичность системы.

Метод ε или Ω имеет преимущество по сравнению с методом исследования кинетики развития деформаций для больших напряжений в том, что стационарное течение устанавливается значительно быстрее путем задания с самого начала опыта той постоянной скорости, которой соответствует определенная скорость разрушения структуры. Однако первый метод ценнее тем, что он позволяет в общем случае определить все основные характеристики структурно-механических свойств системы.

Все измерения проводили по методу закручивания диска, расположенного на границе раздела фаз и подвешенного на упругой нити, на приборе, описанном ранее [14–20, 23].

Исследование подвергали слои ПВС, формирующиеся на границе водный раствор – бензол в течение 2 час., т. е. достигшие предельного значения и далее не изменяющиеся во времени. В области малых напряжений сдвига изучали развитие во времени деформаций при постоянном

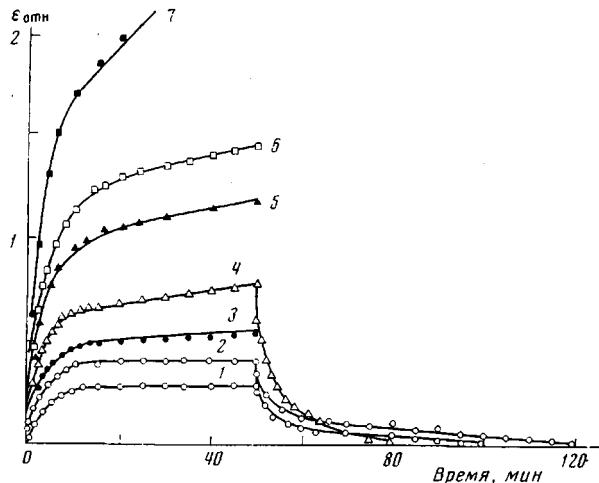


Рис. 1. Кривые развития деформации во времени $\varepsilon_{\text{отн}}$ для межфазного адсорбционного слоя на границе водный раствор ПВС – бензол при разных P_s :

1 — 0,32; 2 — 0,62; 3 — 0,95; 4 — 1,25; 5 — 1,57; 6 — 1,8;
7 — 2,5 дин/см; $c = 1,0 \text{ г/д.}, 20^\circ$

заданном напряжении в течение 60–70 мин. и обратный спад деформаций после снятия нагрузки (рис. 1). Интервал напряжений сдвига, в котором изучали деформации, составлял 0,32–2,5 дин/см. Сразу при наложении нагрузки в слое возникает условно-мгновенная деформация ε_0 , которая растет с увеличением нагрузки. Условно-мгновенную деформацию изменили в первые 5 сек. после наложения нагрузки. Далее за деформацией, возникающей мгновенно, развиваются эластические деформации, растущие во времени. Кривые деформации — время ($\varepsilon — t$) для межфазных адсорбционных слоев ПВС существенно отличаются от деформационных кривых межфазных слоев желатины на тех же границах раздела фаз [23], для которых характерен довольно быстрый выход на прямую. Деформации в слоях ПВС при воздействии нагрузок развиваются более медленно, необратимые деформации возникают в слое при больших напряжениях сдвига. Наблюдаемые различия можно интерпретировать, принимая, что пространственные межфазные структуры ПВС стабилизированы водородными связями, возникающими между элементами структуры слоя, и вероятность их образования выше для ПВС. Этот вывод подтверждают результаты исследования структуры пленок ПВС с помощью ИК-спектроскопии, показавшие отсутствие свободных ОН-групп [24], а также обнаруженные в [19, 20] пониженные значения прочности межфазных адсорбционных слоев замещенных ПВС.

В таблице приведены значения характеристик, полученных при различных скоростях деформирования для межфазных адсорбционных слоев ПВС и ПВБ. Пределы прочности, текучести, пластические вязкости для слоев ПВС на порядок превосходят по величине соответствующие характеристики межфазного слоя ПВБ.

Реологические характеристики межфазных адсорбционных слоев в области больших напряжений сдвига и высоких скоростей деформаций определяли по кинетике развития напряжений сдвига P_s , при постоянной скорости деформации. Изучение кинетики развития равновесного напряжения сдвига в межфазных адсорбционных слоях ПВС проводили на приборе с интервалом скоростей вращения столика с ячейкой $6 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-1}$ рад/сек. На рис. 2 представлены кривые развития напряжения сдвига во времени при скоростях деформации $0,00186 - 0,42$ сек $^{-1}$ для

Реологические характеристики межфазных адсорбционных слоев ПВС и ПВБ на границе с бензолом при 20°

Полимеры	E_{1s}	E_{2s}	E_s	P_{k1}	P_{k2}	P'_{2s}	η^*_{0s}	η_s^*
	дин/см	дин/см	дин/см	дин.сек/см	дин.сек/см	дин.сек/см	дин.сек/см	дин.сек/см
ПВС	10,0	2,0	1,7	1,75	3,62	4,0	940	1,6
ПВБ	—	—	—	0,028	0,13	0,18	8,9	0,66

межфазного адсорбционного слоя ПВС на границе с бензолом. Как видно из рис. 2, кривые P_s — время характеризуются наличием максимума P_{rs} , затем его спадом до равновесного значения напряжения сдвига P_{ss} . Появление максимума на кривых P_s — время связано с наличием эластических свойств у межфазного слоя, а напряжение P_{rs} , соответствующее максимуму, можно рассматривать как предел прочности структуры слоя. При достижении максимального напряжения сдвига разрушается определенное число контактов в структуре слоя, не успевающих восстановиться в процессе деформации. Как видно из рис. 2, предел прочности для слоя зависит от скорости деформации.

Напряжение сдвига P_{ss} , поддерживающее стационарное течение при данной скорости, характеризует вязкостные свойства слоя и также растет с увеличением скорости деформации. По зависимости равновесного напряжения сдвига P_{ss} от градиента скорости строится реологическая кривая и вычисляется эффективная вязкость (рис. 3). Кривая течения имеет вид, характерный для твердых тел. До предела текучести P_{k1} межфазный слой ведет себя как твердое тело. При достижении P_{k1} структура в слое не успевает восстанавливать разрушающиеся связи и течет с переменной вязкостью. Для межфазных адсорбционных слоев ПВС практически отсутствует шведовский участок пластического течения. Только при большом напряжении сдвига (высоких градиентах скорости) четко обнаруживается бингамовский пластический участок течения с постоянной вязкостью.

Представляло интерес провести сравнение реологических параметров межфазных слоев полимеров, что позволило бы выяснить особенности пространственной упаковки возникающих межфазных пленок в зависимости от природы полимера. Однако такое сравнение имеет смысл при расчете на единицу толщины слоя, а все параметры, полученные для слоя ПВС, отнесены к линейным размерам и не учитывают реальной толщины слоя, образующегося в условиях опыта.

Определение толщин межфазных слоев до сих пор представляет существенную трудность. Оценить толщину адсорбционных слоев высокомолекулярных ПАВ можно, по-видимому, определяя равновесные толщины свободных пленок [25, 26], образующихся при вытекании растворителя, считая, что толщина равновесной пленки приблизительно равна удвоенной

толщине межфазного слоя. Существует и другая возможность, связанная с исследованием оптических свойств пленок полимеров, сформированных на межфазных жидкых границах и перенесенных на полированые металлические поверхности [27].

Анализ имеющихся литературных данных показывает, что толщины адсорбционных слоев полимеров лежат в пределах от нескольких десятков до нескольких тысяч ангстрем. С учетом толщины межфазных адсорбционных слоев ПВС [28] проведем приближенный расчет реологи-

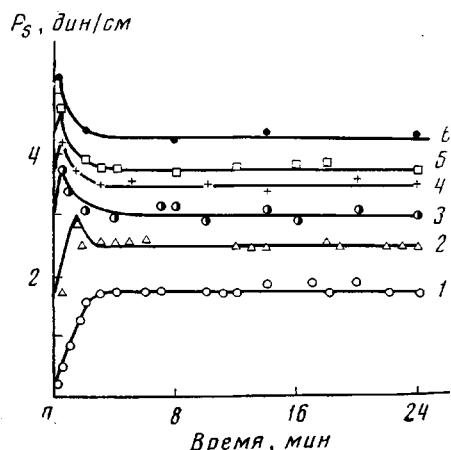


Рис. 2

Рис. 2. Кривые зависимости P_s от времени для межфазного адсорбционного слоя на границе водный раствор ПВС – бензойл при разных $\dot{\epsilon}$:
1 — 0,00186; 2 — 0,0036; 3 — 0,0186; 4 — 0,047; 5 — 0,09; 6 — 0,42 сек⁻¹; с = 1,0 г/дл; 20°

Рис. 3. Кривые течения. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига (а) и зависимость вязкости от предельного напряжения сдвига (б) для межфазного адсорбционного слоя ПВС на границе с бензоловым; с = 1,0 г/дл, 20°

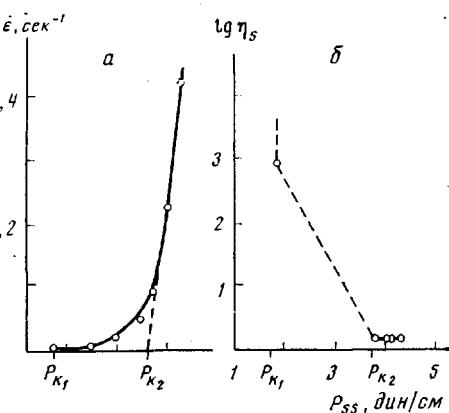


Рис. 3

ческих параметров на объемные. Модули быстрой эластической деформации E_1 , медленной эластической деформации E_2 и равновесный модуль эластичности E по порядку величин равны 10^5 дин/см², вязкость упругого последействия равна 10^7 дин·сек/см², бингамовская пластическая вязкость 10^5 дин·сек/см², что совпадает с характеристиками обычных эластомеров [29].

Таким образом, на жидких границах раздела фаз ПВС образует фазовые, структурированные адсорбционные слои, обладающие свойствами твердого тела и создающие структурно-механический барьер (по П. А. Ребиндеру), что и определяет стабилизацию дисперсных систем, в частности эмульсий.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Plateau, Ann. Phys., 141, 44, 1870.
2. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрём, Kolloid-Z., 53, 145, 1930.
3. П. А. Ребиндер, Е. К. Венстрём, Ж. физ. химии, 1, 760, 1930.
4. П. А. Ребиндер, Н. Н. Серб-Сербина, Ж. физ. химии, 2, 768, 1931.
5. П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 18, 185, 1938.
6. Н. М. Дубман, Ж. физ. химии, 2, 760, 1930.
7. C. W. Cumper, A. E. Alexander, Trans. Faraday Soc., 46, 235, 1950; 49, 1360, 1955.
8. C. W. Cumper, A. E. Alexander, Rev. Pure Appl. Chem. Aust., 1, 121, 1951.
9. B. Bieswas, D. A. Hayden, Kolloid-Z., 185, 31, 1962; 186, 57, 1962.
10. N. Tschoegl, T. Alexander, J. Colloid. Sci., 16, 89, 1961.

11. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, 63, 57, 1948; А. А. Трапезников, К. В. Зотова, Н. В. Шамрова, Коллоидн. ж., 32, 437, 1970.
 12. К. В. Зотова, Н. В. Шамрова, А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 32, 369, 1970.
 13. К. В. Зотова, А. А. Трапезников, Коллоидн. ж., 32, 190, 1970.
 14. А. Ф. Эль-Шими, В. Н. Измайлова, Докл. АН СССР, 172, 400, 1967.
 15. А. Ф. Эль-Шими, В. Н. Измайлова, Коллоидн. ж., 29, 163, 1967.
 16. А. Ф. Эль-Шими, В. Н. Измайлова, Коллоидн. ж., 29, 435, 1967.
 17. А. Ф. Эль-Шими, В. Н. Измайлова, Коллоидн. ж., 29, 745, 1967.
 18. В. Н. Измайлова, З. Д. Туловская, А. Ф. Эль-Шими, Л. Г. Надел, И. Г. Алексеева, Докл. АН СССР, 191, 1081, 1970.
 19. В. Н. Измайлова, З. Д. Туловская, И. Г. Алексеева, Макромолекулы на границе раздела фаз, «Наукова думка», 1971, стр. 146.
 20. В. Н. Измайлова, А. Ф. Эль-Шими, З. Д. Туловская, Коллоидн. ж., 34, 59, 1972.
 21. П. А. Ребиндер, Сб. Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 1, 1950.
 22. П. А. Ребиндер, Л. В. Иванова-Чумакова, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, ГОНТИ, 1957, № 2, стр. 146.
 23. В. Н. Измайлова, И. Г. Алексеева, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 35, 860, 1973.
 24. S. Krimm, C. Liang, G. Cutherland, J. Polymer Sci., 22, 227, 1956.
 25. А. Шелудко, Годишник Софийского университета, 264, 344, 1964—1965.
 26. H. Sonntag, Z. phys. Chem., 221, 365, 373, 1962; 227, 248, 1964.
 27. P. Y. Hughes, J. Colloid. and Int. Sci., 30, 473, 1969.
 28. K. Strenge, H. Sonntag, Tenside, 6, 61, 1969.
 29. А. А. Трапезников, Коллоидн. ж. 12, 67, 1950.
-