

УДК 541.64:539.3:532.77

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ
ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА В ПРОЦЕССЕ ЗАСТУДНЕВАНИЯ

*А. Я. Малкин, Л. П. Браверман, Е. П. Плотникова,
В. Г. Кулличихин*

В стационарном и динамическом режимах сдвигового деформирования исследовано изменение механических характеристик растворов поли-*n*-диаминодифенилсульфонтерефталамида в ДМАА с различным содержанием воды в процессе застудневания. Показано, что определение границ между состоянием раствора и студня должно включать силовой фактор, причем существуют три области: при низких напряжениях застудневший материал деформируется как упругое тело, при более высоких — существуют эффекты течения и скольжения, при еще более высоких — наблюдается течение разрушенного студня с вязкостью, близкой вязкости исходного раствора. Изучение кинетики застудневания полимерных растворов свидетельствует о резком ускорении процесса с повышением содержания воды в растворителе. По-видимому, вода способствует облегчению контактов между полимерными молекулами, приводя к ускорению образования зародышей процесса локальной кристаллизации. Об этом же свидетельствует и попытка описания экспериментальных данных с помощью уравнения Аврами.

Растворы некоторых синтетических полимеров в аprotонных диполярных растворителях неустойчивы и склонны к застудневанию [1, 2]. Переход от раствора к студню неоднократно описывался в литературе [3] для различных полимерных систем и обсуждался, исходя из качественных соображений о различии в структурах растворов и студней. Между тем открытым остается вопрос о количественном описании изменений механических параметров, измерение которых позволило бы классифицировать двухкомпонентную систему как раствор или студень. Здесь принципиальное значение имеет вопрос о границах области течения, так как если не вдаваться в неоднозначные структурные соображения, ответ на этот вопрос является критериальным в рассматриваемой проблеме.

Исходя из сказанного, целью данной работы явилось изучение механических характеристик типичной студнеобразующей системы — растворов поли-*n*-диаминодифенилсульфонтерефталамида (ПСА) в ДМАА — для разработки метода наблюдения за кинетикой застудневания и получения конкретных количественных данных, характеризующих названные объекты.

Исследовали растворы ПСА в ДМАА, содержащие 12% полимера с добавками воды, концентрацию которой в растворителе варьировали в пределах от 0 до 6%. Характеристическая вязкость растворов используемого образца ПСА составляла 1,8 дL/g. Растворение проводили в аппарате с мешалкой и гидрозатвором в течение 3 час. при комнатной температуре. Через 2–2,5 час. после приготовления раствора производили измерение его реологических характеристик; затем эти измерения повторяли через определенные интервалы времени. Застудневание растворов проходило вне измерительных приборов, так что перед каждой серией измерений в прибор помещали новую порцию материала. В предварительных опытах [4] раствор помещали непосредственно в рабочий зазор между пластинами сдвигового пластометра и застудневание осуществляли в рабочем органе прибора. Сравнение экспериментальных данных, полученных для различных способов внесения застудневающего образца в ра-

бочий узел, способствует оценке тиксотропных и адгезионных свойств студней, что также является одной из задач данной работы.

Образцы испытывали в условиях сдвигового деформирования с постоянной скоростью и в режиме малоамплитудных гармонических колебаний. Для этих экспериментов использовали следующие приборы: реогониометр ПИРСП-1, сконструированный СКБ ИНХС АН СССР совместно с лабораторией реологии полимеров, пласто-вискозиметр ПВР-2 [5], ротационный вискозиметр «Ротовиско» [5], пластометр с плоскопараллельными пластинами [6] и капиллярный вискозиметр постоянного давления [7]. Расчет реологических характеристик, за исключением оговоренных особо случаев, осуществляли по обычным формулам ротационной и капиллярной реометрии.

Основные результаты, полученные при изучении изменения вязкостных характеристик растворов ПСА в ДМАА в процессе их застудневания, показаны на рис. 1 в виде зависимостей скорости деформации $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ . В исходном состоянии все изученные системы являются ньютоновскими жидкостями с вязкостью, не превышающей нескольких сотен пуз. Через некоторый промежуток времени хранения начинает наблюдаться эффект аномалии вязкости, проявляющийся как возрастание вязкости в области низ-

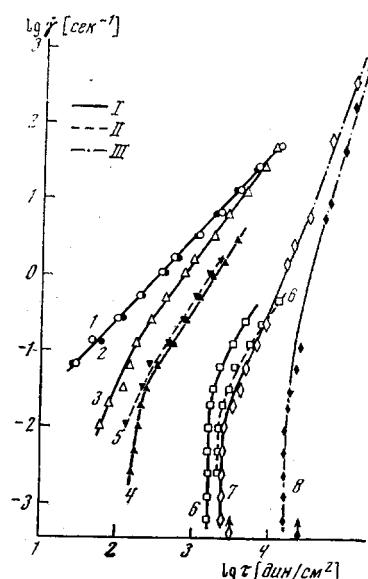


Рис. 1

Рис. 1. Изменение деформационного поведения застудневающего раствора в ДМАА с 6% воды:

1 — через 3, 2 — 22, 3 — 29, 4 — 32, 5 — 48, 7 — 53, 8 — 73 час. после приготовления; определено на приборах: I — ПИРСП, II — «Ротовиско», III — капиллярный вискозиметр постоянных давлений

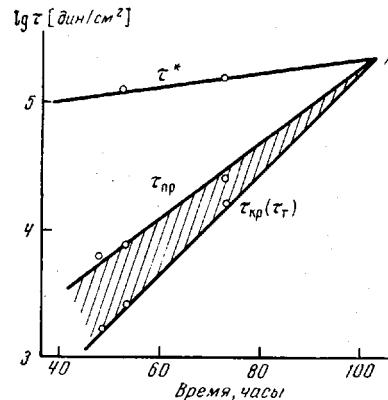


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма деформационного поведения застудневающей системы на примере ПСА в ДМАА с 6% воды (пояснения в тексте)

ких скоростей с резким падением эффективной вязкости η по мере их роста. С удлинением периода застудневания этот эффект распространяется на все более широкую область скоростей и напряжений сдвига. При этом увеличение вязкости с развитием процесса застудневания всегда выражено более сильно для области малых τ , вследствие чего кривые течения становятся все более крутыми. Конечным этапом трансформации кривых течения является их вырождение (при малых $\dot{\gamma}$) в практически вертикальные прямые $\tau = \text{const}$. Наличие таких участков на «кривых течения» может быть связано с резким разрушением структурного каркаса студня при переходе через предел текучести τ_t или со скольжением образца относительно измерительных поверхностей. И то и другое хаотично для пластичных дисперсных систем [8], а реализация конкретного механизма деформирования обусловлена соотношением между прочностью структурного каркаса системы и адгезией ее к измерительной поверхности.

Для выяснения характера деформирования студня при низких скоростях сдвига был использован сдвиговый пластометр. Этим методом было установлено, что существует такое критическое напряжение сдвига τ_{kp} (обозначенное на рис. 1 стрелками у оси абсцисс), ниже которого необратимые деформации не развиваются, т. е. после снятия нагрузки система упруго восстанавливается. При достижении τ_{kp} через 30–40 сек. после начала опыта наблюдается «срыв» нагруженной поверхности и ее проскальзывание относительно образца или же скольжение образца как целого относительно неподвижной пластины. Этот эффект – разрушение и (или) отрыв материала от измерительной поверхности в период упругого деформирования – представляет собой проявление долговременной структурной (или адгезионной) прочности многокомпонентных систем. Этот эффект впервые был описан [9] для пластичных дисперсных систем, в которых роль наполнителя играли высокомолекулярные соединения. Здесь по существу имеет место полная аналогия с наблюдаемым поведением студней ПСА, так как в качестве «наполнителя» выступает ПСА, образующий при застудневании трехмерную структурную сетку. Такая сетка способна некоторое время выдерживатьложенную нагрузку, упруго деформируясь, а затем, когда долговременная прочность исчерпана, структура лавинообразно разрушается (аналогично происходит разрушение адгезионных связей и возникает пристенное скольжение).

Такой же эффект наблюдался и при застудневании раствора непосредственно в рабочем узле пластометра [4]. Однако разрушение образца (срыв верхней пластины) происходило при более высоких напряжениях, а между ними и пределом текучести имелась узкая область τ , в которой материал ведет себя как вязкопластичное тело. Величины $\tau_{\tau}(\tau_{kp})$ в описываемых экспериментах и τ , отвечающих вертикальным участкам деформационных кривых, близки друг другу. Более «ранний» срыв измерительной пластины при использованной в данной работе схеме загрузки, возможно, связан с увеличением синеретического отделения жидкой фазы, играющей роль смазки при деформировании студня. Об этом свидетельствуют наблюдения тонкого «жидкого» слоя на поверхности пластин после срыва образца. Отмеченный факт требует считать полученные в области низких τ ($\tau < \tau_{kp}$) результаты полукачественными, характеризующими скорее форму, а не абсолютные координаты точек на деформационных кривых. Тем не менее значения τ_{kp} близки по величине прочности структурного каркаса студня и с учетом работы [4] могут быть интерпретированы как предел текучести. Неточности связаны с возможностью существования скольжения в этих условиях. На эффект скольжения указывает и неинвариантность деформационных кривых относительно геометрии рабочего узла при измерении сопротивления течению. Существование эффектов течения и скольжения образца простирается до средних участков деформационных кривых, где, как это видно из рис. 1, наблюдается зависимость экспериментальных данных, представляемых в координатах $\tau - \dot{\gamma}$, от геометрической схемы деформирования.

Сравнение результатов измерений, выполненных на капиллярном и ротационном вискозиметрах при более высоких скоростях сдвига ($\dot{\gamma} > 1 \text{ сек}^{-1}$), показало, что в этой области деформирования имеет место истинное течение исследуемых систем. (На рис. 1 участки кривых течения, соответствующие области скоростей сдвига $1 - 10^3 \text{ сек}^{-1}$ и напряжений $10^4 - 10^5 \text{ дин}/\text{см}^2$, были получены экстраполяцией экспериментальных данных для капилляров различного радиуса к $r^{-1}=0$.)

Рассмотренная совокупность результатов дает основание выделить на рис. 1 три области. В одной из них – при некотором сочетании продолжительности застудневания, динамических и кинематических параметров деформирования – система ведет себя как жидкость, способная к необратимым деформациям; в другой – студень проявляет свойства твердого тела, адгезия которого к стенке сопоставима с прочностью структурного

каркаса. Существенно, что граница между этими областями растянута по шкалам τ и $\dot{\gamma}$, вследствие чего выделяется промежуточная область, в которой накладываются течение в объеме материала и пристенное скольжение. Положение линии перехода между областями с различным механическим поведением системы определяется не только продолжительностью застудневания, но и совокупностью напряжений и скоростей сдвига. Поэтому граница между состоянием, когда систему можно назвать «раствором» или «студнем», также зависит как от продолжительности образования структурного каркаса, так и от того, разрушается ли этот каркас приложенным напряжением.

В общем случае области различных состояний и особенности механического поведения структурирующихся во времени систем могут быть описаны диаграммой, приведенной на рис. 2 для одного примера — раствора (студня) ПСА в ДМАА с 6% воды. Нижняя и верхняя линии, ограничивающие заштрихованную область, показывают соответственно изменение пределов текучести и напряжений τ_{kp} , выше которых наблюдается течение. При $\tau < \tau_{kp}$ материал представляет собой студень, не способный течь и деформирующийся только упруго. Его пространственная структура не нарушена. При $\tau > \tau_{kp}$ наблюдается течение материала с разрушенной структурой, т. е. это — состояние раствора. В промежуточной области степень разрушения структуры изменяется от 0 до 100%. Поэтому при $\tau_{kp} < \tau < \tau_{kp}$ возникает область, в которой течение сопровождается пристенным скольжением. Как хорошо видно из рис. 2, область состояния раствора по мере застудневания сужается, пока, наконец, в точке A не достигается предельное состояние студня, когда материал превращается в твердое тело и повышение напряжения приводит лишь к макроразрыву образца.

Особо следует остановиться на физическом смысле третьей линии — τ^* , показанной на рис. 2. Она отвечает границе текучего состояния раствора, когда он при $\tau > \tau^*$ вследствие чрезмерно высокой скорости деформации переходит в нетекущее состояние. Внешне это выражается в резком искашении формы струи, выдавливаемой из капилляра, или отрыве образца от измерительных поверхностей в ротационном приборе. По аналогии с переходом полимерных растворов в этих условиях в высокоэластическое состояние [10] отмеченное явление можно рассматривать как релаксационный переход студня в нетекущее состояние.

Таким образом, двухкомпонентная система может образовывать «истинный раствор», когда напряжения τ_{kp} и τ_{pr} лежат ниже возможностей экспериментальной техники; она может находиться в состоянии «студня» или «раствора», когда можно выделить область напряжений, в которой система деформируется только упруго или способна течь в экспериментально реализуемых диапазонах напряжений. И, наконец, она образует «истинный студень», будучи в принципе не способна течь и разрушающаяся при повышении напряжений без остаточных деформаций (как твердое тело). Можно полагать, что эти определения распространяются на все застуднивающие системы, хотя, конечно, границы областей различных состояний могут быть выражены более или менее четко, а интенсивность студнеобразования зависит от природы конкретной системы. Поэтому диаграмма, подобная построенной на рис. 2, имеет общее значение для оценки состояния многокомпонентной полимерной системы, способной к образованию студня.

Применение непрерывного сдвига для изучения перехода студень — раствор не всегда желательно из-за того, что, как это обсуждалось, такое деформирование вызывает разрушение структурного каркаса. В этом отношении особый интерес для изучения кинетики застудневания представляет наблюдение за изменением свойств системы методом деформирования в режиме гармонических малоамплитудных колебаний. Для изученных растворов эксперимент выполнялся в строго линейной области. Но для студней при амплитудах, реализуемых на использованном приборе, су-

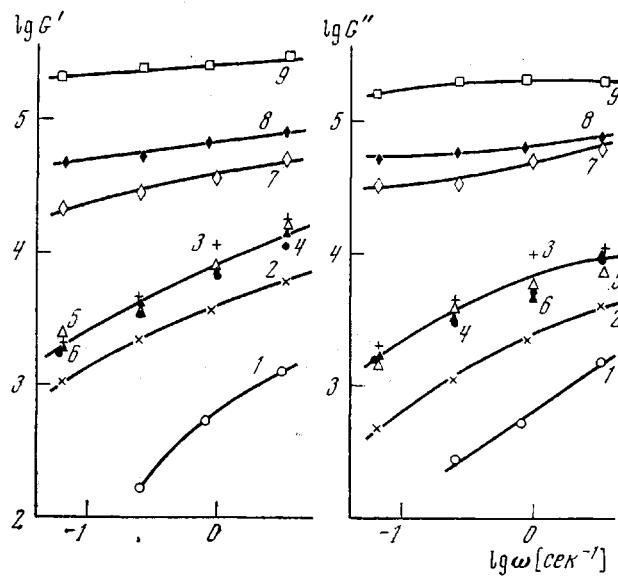


Рис. 3. Частотные зависимости модулей упругости и потерь ($\text{дин}/\text{см}^2$) для застудневающего раствора ПСА в ДМАА с 6% воды

Продолжительность застудневания: 1 — 20, 2 — 22, 3 — 24, 4 — 26, 5 — 28, 6 — 30, 7 — 48, 8 — 69, 9 — 96 час.

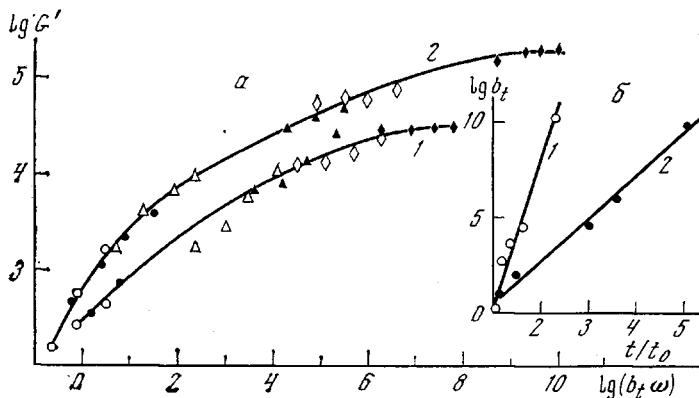


Рис. 4. Зависимость модуля упругости ($\text{дин}/\text{см}^2$) от параметра $\lg(b_f \omega)$ (а) и фактора b_f от t/t_0 (б) для систем с 0 (1) и 6% (2) воды

щественны нелинейные эффекты. Это вызывало искажение синусоиды напряжения (при задаваемой деформации). Поэтому расчет компонент динамического модуля производили по формулам [11]:

$$G' = \sigma_0 / \gamma_0 - \text{модуль упругости},$$

$$\sin \delta = A / \pi \sigma_0 \gamma_0 - \text{угол сдвига фаз},$$

$$G'' = G' \tan \delta - \text{модуль потерь},$$

где A — площадь фигуры в координатах $\sigma - \gamma_0$, т. е. работа, диссирируемая за цикл колебаний, σ_0 и γ_0 — амплитуды напряжения и деформации соответственно.

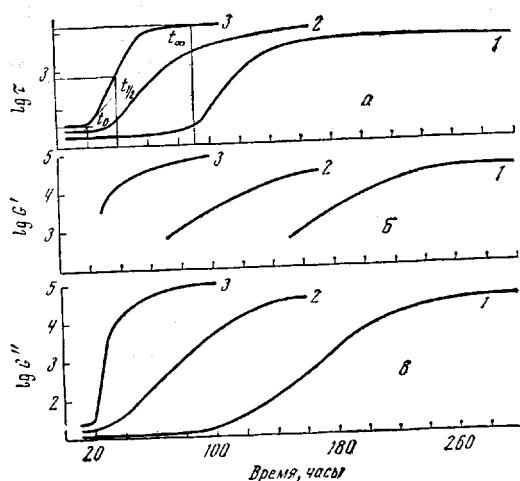


Рис. 5

Рис. 5. Изменение реологических характеристик в процессе застудневания растворов ПСА в ДМАА с 0 (1), 3 (2) и 6% (3) воды

а — τ (дин/см²) при $\dot{\gamma}=0,1$ сек⁻¹; б, в — G' и G'' (дин/см²) при $\omega=0,063$ сек⁻¹

Рис. 6. Кинетические кривые застудневания в координатах уравнения Аврами для системы с 0 (1), 3 (2) и 6% воды (3)

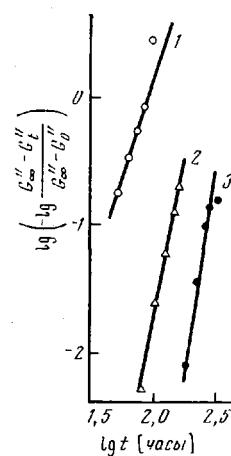


Рис. 6

На рис. 3 приведены зависимости модулей упругости и потерь от частоты колебаний ω в процессе застудневания раствора. По характеру изменения функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ можно обнаружить область потери текучести и появления на зависимостях $G(\omega)$ плато. Порядок величин G' и G'' в области плато характерен для высокоэластического состояния полимерных систем. Зависимости динамических характеристик от частоты, полученные при различной продолжительности застудневания, могут быть обобщены введением коэффициента приведения b_t , как это показано для двух систем на рис. 4, а. Приведенные кривые отражают кинетику изменения G' (аналогичным образом могут быть получены обобщенные кривые и по другим реологическим характеристикам) во времени для очень широкого диапазона частот. Изменение фактора сдвига от b_t удовлетворительно описывается формулой $b_t = (e^{t/t_0})^m$ (где t_0 — индукционный период застудневания), причем показатель степени m равен 18,4 для безводной системы и 6,2 для системы с 6% воды (рис. 4, б). Повышение темпа роста b_t во времени при переходе к безводным растворам не является неожиданным и отражает «растянутость» кинетики изменения реологических характеристик в этом случае. Более подробный анализ физического смысла показателя m преждевремен из-за недостатка экспериментальных данных.

Другим способом описания кинетики процесса является оценка реологических характеристик при определенной скорости деформации (для режима течения) или частоты (для динамических испытаний) в различные моменты застудневания. Примеры таких данных приведены на рис. 5. Начальные участки графиков зависимостей $G''(t)$ были вычислены с использованием соотношения $G'' = \eta/\omega = \tau$, поскольку в ньютоновской области существует известная корреляция между τ и G'' . Следует заметить, что на рис. 5 приведены усредненные по данным многих параллельных опытов реологические кривые. Такой подход необходим из-за значительного разброса экспериментальных результатов (до 15%), обусловленного влиянием ряда неучитываемых факторов: условий приготовления раствора, колебаний температуры, примесей и др. Из кинетических кривых вид-

то, что исследуемые системы проходят три стадии застудневания: индукционный период, когда растворы остаются ньютоновскими жидкостями, стадию резкого возрастания вязкости и модулей, что на рис. 1 выражалось в появлении аномалии вязкости, и стадию насыщения, характеризующуюся достижением стабильных во времени значений релаксационных характеристик материала.

Сопоставление характерных времен процесса застудневания по различным реологическим характеристикам

Определяющий параметр	Содержание воды в системе, %					
	0			6		
	t_0	$t_{1/2}$	t_∞	t_0	$t_{1/2}$	t_∞
τ	85	116	>200	22	41	80
G'	115	170	>200	19	28	100
G''	94	173	>200	20	25	110

Обозначая характерные времена процесса застудневания через t_0 (индукционный период), $t_{1/2}$ (полупериод) и t_∞ (завершение процесса) (принцип определения этих величин показан на одной из кривых рис. 5), мы попытались выявить влияние воды на кинетику застудневания сопоставлением значений t_0 , $t_{1/2}$ и t_∞ , полученных по различным реологическим характеристикам. Эти данные для систем без и с 6% воды сведены в таблицу. Оказалось, что характерные времена совпадают (с точностью $\pm 20\%$) при выборе в качестве определяющего любого из измеряемых реологических параметров. Отметить различие начала изменения вязкоупругих характеристик (сдвиг характерных времен) при использовании стационарного или динамического режимов деформирования не представляется возможным. Что же касается собственно влияния воды на скорость процесса, то здесь несомненно снижение характерных времен и повышение угла наклона кинетических кривых с повышением содержания воды в растворителе.

Существует точка зрения [12, 13], что застудневание растворов ПСА в ДМАА обусловлено локальной кристаллизацией сольватированных молекул полимера. С этих представлений влияние воды может быть сведено к облегчению регулярных контактов между полимерными цепями с образованием агрегатов — зародышей кристаллизации. Была сделана попытка количественной интерпретации экспериментальных данных по кинетике застудневания с помощью известного уравнения Авраами. Это уравнение использовали в виде

$$\frac{G_\infty'' - G_t''}{G_\infty'' - G_0''} = \exp(-zt^n),$$

где $(G_\infty'' - G_t'')/(G_\infty'' - G_0'')$ — доля незакристаллизованного раствора, оцениваемая по величинам модуля G'' в исходном растворе G_0'' , полностью застудневшей системе G_∞'' и на промежуточных стадиях процесса G_t'' ; z — константа скорости застудневания; n — показатель Авраами. Такое уравнение действительно описывает наблюдаемые экспериментальные данные, а величина показателя n возрастает от 3,3 до 7,1 по мере увеличения содержания воды в системе (рис. 6). Отклонение величины n от предлагаемой Авраами указывает на только формальное применение уравнения, хотя и наглядно иллюстрирует резкий автокатализический характер процесса застудневания.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. В. Виноградову за предоставленную возможность выполнения данной работы в руководимой им лаборатории, а также ценные советы, и С. П. Папкову — за полезное обсуждение материала статьи.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
2. В. С. Захаров, Г. И. Блейвас, Г. А. Кураков, В. А. Мягков, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1969, № 1, 41.
3. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 18, 1102, 1974.
4. Н. А. Гашинская, Н. В. Васильева, В. Г. Куличихин, С. П. Папков, Л. П. Бравerman, Химич. волокна, 1976, № 3, 45.
5. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы, «Машиностроение», 1968.
6. О. Ю. Сабсай, М. А. Колтунов, Механика полимеров, 1970, 750.
7. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
8. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, E. P. Plotnikova, O. Yu. Sabrai, N. E. Nikolaeva, Internat. J. Polymeric. Mat., 2, 1, 1972.
9. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Е. А. Вербская, В. А. Золотарев, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 38, 181, 1976.
10. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, N. K. Blinova, S. I. Sergeenkov, M. P. Zabugina, L. V. Titkova, Yu. G. Yanovsky, V. G. Shalganova, Europ. Polymer J., 9, 1231, 1973.
11. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1976.
12. А. К. Диброва, Г. Е. Прозорова, А. М. Щетинин, С. П. Папков, Химич. волокна, 1973, № 2, 9.
13. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова, А. М. Щетинин, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б17, 219, 1975.