

ПОВЕДЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ДИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ТУРБУЛЕНТНОМ РЕЖИМЕ ТЕЧЕНИЯ

Несын Г. В., Шаховская Л. И., Шибаев В. П.

Известно, что течение жидкостей становится турбулентным при числе Рейнольдса ($Re \geq 2400$).

В 1949 г. в работе Томса было обнаружено, что разбавленный раствор ПММА вmonoхлорбензole обладает гораздо меньшим гидродинамическим сопротивлением (ГДС), чем чистый monoхлорбензол в турбулентном режиме течения. Эффект снижения гидродинамического сопротивления течения (СГДС) жидкостей за счет введения малых добавок высокополимеров, или, как его теперь называют, эффект Томса, широко используют при перекачке жидкостей по трубам, а также в судоходстве, однако в литературе до сих пор отсутствует единая точка зрения на интерпретацию и механизм этого интересного явления [1-4].

Для понимания природы этого явления основное внимание необходимо сосредоточить на выявлении особенностей строения макромолекул, вызывающих эффект Томса, с целью установления определенной корреляции между их молекулярными характеристиками и величиной СГДС. В работах, посвященных изучению эффекта Томса, отмечается, что величина проявления эффекта СГДС зависит от ряда факторов, таких, как микроструктура и конформация макромолекул [5], межмолекулярные взаимодействия в растворах [6], образование растворимых стереокомплексов [7, 8]. Среди перечисленных факторов, по нашему мнению, в первую очередь существенное внимание должно быть обращено на роль конформационного состояния макромолекул.

В связи с вышеуказанным особый интерес при исследовании эффекта Томса вызывают полимеры дифильного типа, конформацию макромолекул которых можно легко менять изменением состава смешанных растворителей [9]. С этой целью в настоящей работе проведено изучение гидродинамических свойств макромолекул дифильных полимеров в турбулентном режиме течения.

Исследовали сополимер метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) с 10%-ным содержанием последней, а также гребнеобразный полимер полиоктилакрилат (ПА-8), содержащий полярные эфирные группы и длинные алифатические боковые цепочки в каждом мономерном звене; такое строение макромолекул ПА-8 позволяет отнести его к полимерам дифильного типа [10].

Гомополимер ПММА получали метилированием сополимера MMA с MAK диазометаном. Молекулярная масса ПММА, определенная из данных вискозиметрии в растворе ПММА в бензole, составляла $1,2 \cdot 10^6$. ПА-8 синтезировали по методике работы [11]. Молекулярная масса ПА-8, определенная вискозиметрическим методом в его растворе в гептане, имела значение $1,9 \cdot 10^6$. Использовали растворители марки ч.д.а. Приведенную вязкость растворов измеряли на вискозиметре Уббелоде. Величину эффекта СГДС измеряли на капиллярном турбулентном реометре и рассчитывали по формуле

$$\text{СГДС}(\%) = \frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_1} \cdot 100,$$

где τ_1 – время истечения фиксированного объема растворителя, τ_2 – время истечения фиксированного объема раствора.

Числа Рейнольдса Re_e для чистых растворителей и их смесей лежали в пределах $(19 \pm 2) \cdot 10^3$. В смесях двух растворителей Re_e изменялось не более чем на 1500.

Все измерения проводили при температуре 25°. Основная часть результатов представлена в виде зависимости приведенной вязкости и эффекта СГДС от состава растворителя при фиксированной концентрации полимера, равной 0,1 г/дл. С определенной степенью приближения можно принять, что значения приведенной вязкости при этой концентрации приблизительно эквивалентны значениям характеристической вязкости, что дает основания использовать величины η_{sp}/c для того, чтобы качественно судить об изменении объема клубков макромолекул.

Из рис. 1 видно, что значения величины СГДС для сополимера резко меняются в области изменения содержания ДМФ от 3 до 20% (кривая 1). Приведенная вязкость также значительно увеличивается в этом интервале изменения содержания ДМФ (кривая 2). Френкель с сотр. [12] ранее исследовали подобные системы и пришли к выводу, что в малополярных средах, не растворяющих кислотные звенья, макромолекулы сополимера находятся в конформации «замороженного клубка», прочно сшитого карбоксил-карбоксильными водородными связями, а в чистом ДМФ, ионизирующим кислотные группы, сополимер ведет себя, как типичный полиэлектролит. По-видимому, и здесь в интервале изменения концентраций

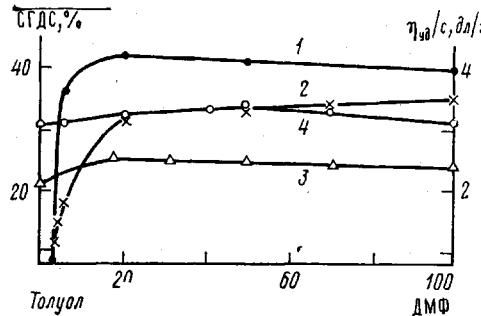


Рис. 1

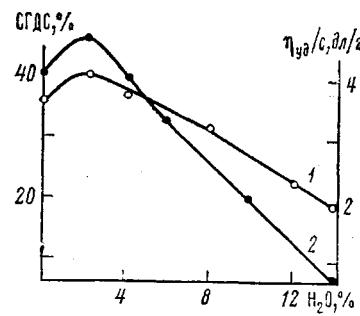


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины СГДС (1, 4) и приведенной вязкости (2, 3) от состава растворителя при концентрации полимера 0,1 г/дл для образцов сополимера (1, 2) и ПММА (3, 4)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости (1) и величины СГДС (2) растворов сополимера от содержания H₂O в смесях ДМФ – H₂O при концентрации сополимера 0,1 г/дл

ДМФ от 3 до 20% происходит разрушение водородных связей с одновременной ионизацией карбоксильных групп, что приводит к кооперативному конформационному переходу «замороженный клубок» — набухший полион. Как видим, этот переход сопровождается резким увеличением эффекта СГДС.

Ответственность водородных связей за такое поведение сополимера подтверждается исследованием ПММА, полученного метилированием сополимера, в смесях толуол — ДМФ, компоненты которых являются хорошими растворителями для ПММА. Как видим, приведенная вязкость и эффект СГДС практически не меняются от состава растворителя (рис. 1, кривые 3, 4).

Далее рассмотрим поведение сополимера в смесях ДМФ – H₂O (рис. 2). Из данных вискозиметрии (кривая 1) следует, что если к ДМФ (общему растворителю звеньев сополимера) добавлять H₂O (осадитель для сложно-эфирных звеньев), то сначала, по-видимому, происходит еще большее набухание клубка вследствие участия H₂O в ионизации кислотных групп (до 2% H₂O), но затем превалирует высаживающее действие воды: появляются нерастворимые блоки ПММА-звеньев и происходит переход макромолекул сополимера из конформации набухшего полиона в конформацию свернутого клубка, стабилизированную достаточно прочными гидрофобными взаимодействиями.

Зависимость СГДС от содержания H₂O также проходит через максимум в точке 2% H₂O, резко убывая в дальнейшем с увеличением содержания H₂O (рис. 2, кривая 2).

Вероятно, эффективность полимера как агента, вызывающего эффект Томса, связана со способностью клубков макромолекул разворачиваться под действием сильных сдвиговых напряжений с образованием частиц удлиненной формы (известно, что механические сусpenзии волокон обла-

дают пониженным по сравнению с чистым растворителем ГДС). Тогда низкая эффективность сополимера в неполярной и сильнонаполярной среде объясняется существованием прочных внутримолекулярных контактов, препятствующих разворачиванию клубка. В первом случае это карбоксильные мостики, во втором — сильные гидрофобные взаимодействия. Развернутая же конформация набухшего полимера является наиболее благоприятной, что иллюстрирует также рис. 3, на котором приведены концентрационные зависимости СГДС для ПММА (кривая 1) в ДМФ и сополимера в ДМФ (кривая 2). Как видно, присутствие небольшого количества ионогенных групп в полимерной цепи приводит к тому, что эффект

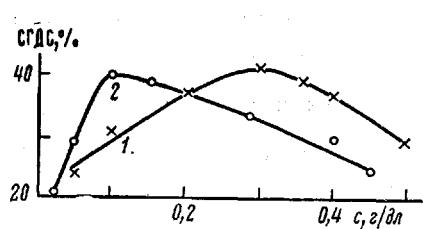


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость величины СГДС для ПММА в ДМФ (1) и сополимера в ДМФ (2)

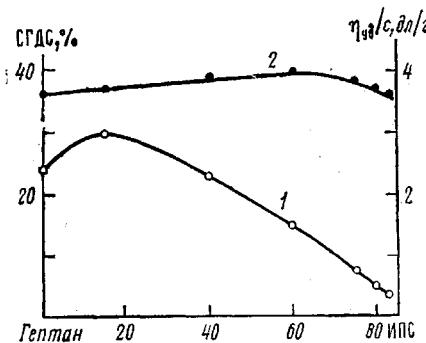


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости (1) и величины СГДС (2) растворов ПА-8 от состава растворителя в смесях гептана – ИПС при концентрации полимера 0,1 г/дл

СГДС в максимальной степени проявляется для сополимера в области меньших концентраций (0,1 г/дл), чем для ПММА (0,3 г/дл).

В описанных выше системах величины приведенной вязкости и СГДС изменяются симметрично, однако такая ситуация реализуется не всегда. О сложной взаимосвязи $[\eta]$ и величины эффекта Томса свидетельствуют данные работы [13].

Примером иной взаимосвязи между приведенной вязкостью и эффектом СГДС может служить поведение гребнеобразного полимера ПА-8 в смесях гептана – изопропиловый спирт (ИПС).

Здесь гептан сольватирует неполярные боковые цепочки, а ИПС полярные сложноэфирные группы. Кривая зависимости приведенной вязкости от состава растворителя проходит через максимум при 15 %-ном содержании ИПС и монотонно убывает с дальнейшим увеличением доли спирта (рис. 4, кривая 1). Однако величина эффекта существенно не зависит от состава растворителя (рис. 4, кривая 2). Возможно, при больших содержаниях ИПС свернутая конформация макромолекулы ПА-8 стабилизирована не столь прочными гидрофобными взаимодействиями, как в случае системы сополимер – ДМФ – H_2O , т. е. макромолекула сохраняет способность разворачиваться в турбулентном потоке.

Этому должен способствовать тот факт, что ИПС является плохим осадителем для ПА-8. Кроме того, с увеличением полярности среды возрастает жесткость полимерной цепи вследствие усиления взаимодействия между соседними алифатическими привесками, что также может сказать на прочности внутриклубковых контактов. Таким образом, несмотря на экстремальный характер зависимости приведенной вязкости растворов ПА-8, величина СГДС в этом же интервале изменения состава раствора остается практически постоянной и характеризуется весьма высоким значением. Обращает на себя внимание также значительная величина СГДС

(40%) для растворов ПА-8 в чистом гептане, что открывает возможности для использования этого полимера в качестве агента, резко понижающего гидродинамическое сопротивление углеводородов при их турбулентном течении. Наблюдаемый эффект представляет значительный интерес для практического использования ПА-8, а также, вероятно, и других гребнеобразных полимеров при перекачке углеводородов по трубопроводам. Исследование механизма взаимодействия растворителя и полимера, а также выявление особенностей строения полимеров с целью их использования при турбулентном течении растворов полимеров для снижения гидродинамического сопротивления продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoyt J. W.—Trans. ASME. D, 1972, v. 94, № 2, p. 258.
2. Hoyt J. W. Polymer Drag Reduction—a literature Review 1975–1976.—In: Papers of Drag Reduction of II International Conference. Cambridge: Cranfield s. a., 1977, A1/1—A1/19.
3. Баренблагт Г. И., Калашников В. М. Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1968, № 3, с. 68.
4. Ляшев К. Ф., Федоткин И. М., Дерягин Б. В. Инженерно-физич. ж., 1974, т. 27, № 5, с. 860.
5. Шаховская Л. И., Несын Г. В., Воронин Н. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 989.
6. Berman N. S. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 1, p. 370.
7. Parker C. A., Joyce T. A. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 1, p. 155.
8. Шаховская Л. И., Зонова Г. И., Медведева Т. В., Несын Г. В., Кузнецова О. В., Воронин Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 743.
9. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 65.
10. Platé N. A., Shibaev V. P. J. Polymer Sci., Macromolec. Rev., 1974, v. 8, p. 117.
11. Шибаев В. П., Петрухин Б. С., Зубов Ю. А., Платэ Н. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 1, с. 216.
12. Альдин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 1, с. 116.
13. Patterson R. W., Abernathy F. M. J. Fluid Mech., 1970, v. 43, № 4, p. 689.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
1.VII.1980

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В РЯДУ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ АЛКОКСИЗАМЕСТИТЕЛЯ

*Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В.,
Гребнева В. С., Константинов И. И., Америк Ю. Б.*

Структура полимеров с гибкой основной цепью и боковыми мезогенными группами характеризуется обычно наличием слоевой упорядоченности жидкокристаллического типа [1–4]. Особенности строения фрагментов макромолекул: полимерной цепи 1, соединяющего мостика 2, жесткого ядра 3 и гибкой концевой цепочки 4 мезогенной группы (таблица) определяют характер жидкокристаллической структуры. В частности, было показано, что даже незначительные изменения длины гибкой концевой цепочки 4 могут приводить к существенной перестройке структуры [5]. Однако систематических исследований особенностей структурных изменений в рядах полимеров с различной длиной гибких хвостов мезогенных групп практически не проводили.