ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 3, с. 560–562

УДК 541.64:539.199:532.51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ТЕСТИРОВАНИЯ В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ

© 1999 г. В. Н. Манжай*, Г. В. Несын**, О. А. Крылова*

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
634021 Томск, пр. Академический, 3

**Томский политехнический университет
634004 Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 18.05.98 г.
Принята в печать 07.07.98 г.

Описан метод оценки размеров макромолекул с помощью измерения снижения гидродинамического сопротивления в турбулентном режиме течения (эффект Томса). Представляя движение клубков макромолекул в вязком подслое непрерывной цепью деформаций-поворотов, авторы вывели количественную взаимосвязь между объемом клубка макромолекулы и величиной снижения сопротивления. На примере двух образцов ПБ в толуоле, а также полиактилметакрилата в θ-растворителе получено хорошее совпадение размеров клубков, рассчитанных по формуле Флори и по результатам гидродинамического тестирования.

Размеры макромолекул в разбавленных растворах полимеров можно рассчитать по формуле Флори–Фокса

$$(\overline{h^2})^{1.5} = [\eta]M/\Phi \qquad (1)$$

Здесь h – среднеквадратичное расстояние между концами цепи, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, M – ММ, Ф – константа Флори. Согласно конформационной статистике h и радиус инерции r_g связаны соотношением

$$\bar{r}_g^2 = \bar{h}^2/6, \qquad (2)$$

используя которое, можно по формуле (1) рассчитать объем сферического полимерного клубка V_Φ

$$V_\Phi = \frac{4}{3}\pi\frac{[\eta]M}{14.7\Phi} \qquad (3)$$

Константа Флори Ф, как известно, равна 2.8×10^{23} вблизи θ-точки и уменьшается до $2.0 \times \times 10^{23}$ в хороших растворителях. Выражение (3) показывает, что для нахождения объема клубка макромолекулы необходимо определить характеристическую вязкость и ММ полимера. Первое – достаточно трудоемкая процедура, второе требует специальной аппаратуры, особенно для сополимеров. В настоящей работе показано, что объем клубка можно оценить весьма простым способом при помощи гидродинамического тестирования в турбулентном режиме течения.

ТЕОРИЯ

Известно, что введение в турбулентный поток жидкости в цилиндрическом канале высокомолекулярных полимеров в очень небольших концентрациях ($c[\eta] < 1$) сопровождается частичной ламинаризацией течения и, как следствие, увеличением объемного расхода (эффект Томса). Многочисленные эксперименты, посвященные этому явлению, достаточно полно представлены в обзорах [1, 2]. Установлено, что наиболее значимым параметром является размер макромолекул в растворе. Например, увеличение ММ полимерных образцов одного гомологического ряда [3] или величины характеристической вязкости данного образца при переходе от одного растворителя к другому [4] приводят к росту среднерасходной скорости. В числе факторов, влияющих на объем клубка в растворе, следует отметить температуру, наличие активных примесей, комплементарные взаимодействия между цепями. При этом во всех случаях увеличение размеров макромолекул однозначно повышает скорость течения. Таким образом, первой и наиболее важной задачей является установление аналитической зависимости между объемом клубков макромолекул и их поведением в турбулентном потоке.

В настоящее время считается признанным, что влияние полимерной добавки сводится к увеличению пристенного ламинарного подслоя при сохранении практически неизменной структуры и профиля турбулентного ядра потока. Утолщение

пристенного слоя приводит к повышению линейной скорости на условной границе между ламинарным подслоем и турбулентной "пробкой", которая в результате перемещается с несколько большей скоростью по сравнению с турбулентным ядром чистого растворителя.

Используя упрощенную схему двухслойного течения в трубе и рассматривая поступательное движение макромолекулярных клубков в пристенной зоне как непрерывную совокупность деформаций-поворотов, можно получить уравнение, описывающее зависимость приращения среднерасходной скорости Δu от параметров течения и физико-химических характеристик раствора полимера [5]

$$\Delta u = u_p - u_s = A\frac{[\eta]c}{1+[\eta]c}, \quad (4)$$

где u_p и u_s – среднерасходная скорость раствора полимера и растворителя при одинаковом напряжении сдвига на стенке трубы, c – концентрация, A – величина, выражающаяся как

$$A = \tau(2\pi V_k/\rho kT)^{0.5} \quad (5)$$

Здесь τ – напряжение сдвига на стенке трубы, ρ – плотность раствора, T – температура, k – постоянная Больцмана, $V_к$ – объем полимерного клубка с иммобилизованным растворителем.

Уравнение (4) хорошо согласуется с основными экспериментальными закономерностями: повышение среднерасходной скорости больше при большем напряжении сдвига; Δu возрастает с увеличением объема клубка и уменьшается с температурой; зависимость Δu от концентрации носит характер кривой с насыщением (везде речь идет о развитом турбулентном течении при числах Рейнольдса Re > 5000).

Произведя несложные преобразования, получаем линейную зависимость $c/\Delta u$ от c в области малых концентраций

$$\frac{c}{\Delta u} = \frac{1}{A[\eta]} + \frac{1}{A}c = \alpha + \beta c \quad (6)$$

Справедливость уравнения (6) экспериментально подтверждена для различных систем полимер–растворитель [6]. Зная β в уравнении (6), можно вычислить объем клубка по формуле

$$V_к = \rho kT/2\pi(\tau\beta)^2 \quad (7)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидродинамическое тестирование проводили на турбулентном реометре, представляющем собой термостатируемый "шприц". Жидкость из рабочего цилиндра вытекала под давлением через стеклянный капилляр длиной 0.84 м и диаметром 1.7 мм. При этом задавали турбулентный режим течения (Re > 5000) и измеряли время истечения фиксированного объема жидкости при данном τ.

Гидродинамическое тестирование проводили следующим образом. При данном τ находили время истечения растворителя и растворов данного образца полимера при нескольких концентрациях. Для каждой концентрации получали Δu и строили прямую в координатах $c/\Delta u - c$. Затем определяли β и по формуле (7) рассчитывали объем клубка макромолекулы $V_к$.

Использовали растворы двух промышленных образцов ПБ (ПБ-1 и ПБ-2) в толуоле с характеристической вязкостью 0.55 и 0.85 м^3/кг, что соответствует значениям $M = 0.69 \times 10^6$ и 1.21×10^6 [7]. Полиоктилметакрилат (ПМА-8) синтезировали радикальной полимеризацией в массе мономера. Его характеристическая вязкость в бутаноле при 290 К (θ-условия) составила 0.076 м^3/кг. Определенная по уравнению $[\eta] = 2.68 \times 10^{-4} M^{0.5}$ [8] молекулярная масса равна 8×10^6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объем клубка ПБ, рассчитанный по формуле Флори (3), составил 0.54×10^{-21} и 1.47×10^{-21} м^3, для ПБ-1 и ПБ-2 соответственно. Толуол для ПБ хороший растворитель, поэтому в расчетах использовали величину $\Phi = 2.0 \times 10^{23}$.

Значения объема клубка для ПБ-1 и ПБ-2, полученные из данных гидродинамического тестирования при разных напряжениях сдвига, представлены в таблице. Как видно, среднее значение $\bar{V}_к = 0.55 \times 10^{-21}$ м^3 для ПБ-1, практически совпало с рассчитанным по формуле (3): $V_Ф = 0.54 \times 10^{-21}$ м^3.

Что касается ПБ-2, то здесь также наблюдается достаточно хорошее соответствие: найденное по формуле (3) значение $V_Ф = 1.47 \times 10^{-21}$, а полученное предлагаемым методом $\bar{V}_к = 1.66 \times 10^{-21}$.

Однако существует некоторая неопределенность в значении константы Флори в хороших растворителях. Для такого рода сравнений θ-условия являются гораздо более четкими ($\Phi = 2.8 \times 10^{23}$), и мы провели гидродинамическое тестирование ПМА-8 в бутаноле при 290 К (θ-условия). Объем клубка, рассчитанный по формуле Флори–Фокса, составил 0.62×10^{-21}, а измеренный на турбулентном реометре – 0.61×10^{-21}. Эти данные свидетельствуют, во-первых, о надежности выбранной модели явления снижения гидродинамического сопротивления [5], а, во-вторых, о возможности получения абсолютных значений объема макро-

Значения $V_к$ образцов ПБ-1 и ПБ-2 в толуоле, полученные гидродинамическим тестированием при разных напряжениях сдвига

Образец	τ, Па	β, с/м^3	$V_к^* \times 10^{21}$, м^3
ПБ-1	32	0.98	0.57
	59	0.55	0.53
	116	0.26	0.61
	172	0.19	0.52
	230	0.14	0.54
ПБ-2	32	0.57	1.68
	59	0.30	1.78
	116	0.16	1.62
	172	0.11	1.56
	230	0.08	1.65

* $V_к \times 10^{21}$ = 0.55 для ПБ-1 и 1.66 м^3 для ПБ-2.

молекулярного клубка простым реологическим методом, не прибегая ни к вискозиметрии, ни к определению ММ.

Особенный интерес представляет предлагаемый метод измерения размеров макромолекул сополимеров, для которых в большинстве своем константы вискозиметрии неизвестны, а оптические измерения могут искажаться селективной адсорбцией растворителя.

Единственным ограничением метода является необходимость проводить измерения на образцах с высокой ММ, при которой удается наблюдать эффект Томса. Для виниловых полимеров пороговая степень полимеризации составляет величину порядка 5000 [3]. Однако несомненные преимущества (простота аппаратурного оформления; небольшое количество полимера, необходимое для анализа; быстрота измерений; воспроизводимость и достоверность результатов; получение абсолютных значений объема клубка; низкие требования к чистоте и прозрачности растворов) позволяют надеяться, что усилия по созданию нового метода "турбулентной вискозиметрии" будут оправданы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пилипенко В.Н.* // Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа. М.: ВИНИТИ, 1980. Т. 15. С. 156.
2. *Morgan S.E., McCormic C.L.* // Prog. Polym. Sci. 1990. V. 15. № 3. P. 507.
3. *Несын Г.В., Манжай В.Н., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 714.
4. *Несын Г.В., Шаховская Л.И., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 815.
5. *Манжай В.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Томск: Ин-т химии нефти СО РАН, 1993.
6. *Манжай В.Н., Савинов Г.Л., Несын Г.В., Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 875.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Химия, 1972.
8. *Chinai S.N., Guzzi R.A.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. P. 475.

Determination of the Size of Macromolecules by Hydrodynamic Tests in Turbulent Flow

V. N. Manzhai*, G. V. Nesyn, and O. A. Krylova***

**Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, pr. Akademicheskii 3, Tomsk. 634021 Russia*

***Tomsk Polytechnical University, pr. Lenina 30, Tomsk. 634004 Russia*

Abstract—A method of estimating the size of macromolecules by measuring a decrease in their hydrodynamic resistance in the turbulent flow regime (the Thoms effect) is described. The motion of macromolecular coils in a viscous sublayer is considered as a continuous sequence of deformations-rotations, and a quantitative relationship is derived between the macromolecular coil volume and the drop in resistance. Experimental data obtained for two PB samples in toluene and poly(actyl methacrylate) in a θ-solvent show a good agreement between the coil size calculated by the Flory formula and that determined from the results of the hydrodynamic tests.