

УДК 541.64

Вивчення фізичної та молекулярної поведінки розгалужених молекул полімеру

Яхно О.М., Коваль О.Д., Костюк Д.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Анотація. Від структури та форми молекул полімерів залежать їх реологічні властивості і як наслідок гідромеханічні особливості течії. Багато робіт присвячено розгляду впливу масових сил на властивості розчинів або розплавів полімерів. Зроблено припущення про вплив на в'язкість розчину полімеру масових сил, зокрема сил, які мають ультразвукову природу. В представленій роботі зроблено спробу проаналізувати вплив ультразвуку, який можна вважати масовою силою, на молекулярну структуру розчинів полімерів. Проведені експериментальні дослідження впливу ультразвуку малої інтенсивності на реологічні властивості полівінілацетата (ПВА). Попередні експерименти показали, що при малих швидкостях деформації ультразвук може суттєво впливати на реологічні властивості, що може бути доказом впливу ультразвуку на структуру полімеру.

Ключові слова: реологія; полімери, ультразвуковий вплив

Області дії масових сил присвячено ряд досліджень. У тому числі роботи Рейнера, Бюхе, Тагер та інших [1-6].

Реологічні та гідродинамічні характеристики розчинів чи розплавів полімерів багато в чому залежать від будови і форми розгалужених молекул. Для опису такої поведінки можна використовувати механічні моделі (рис.1).

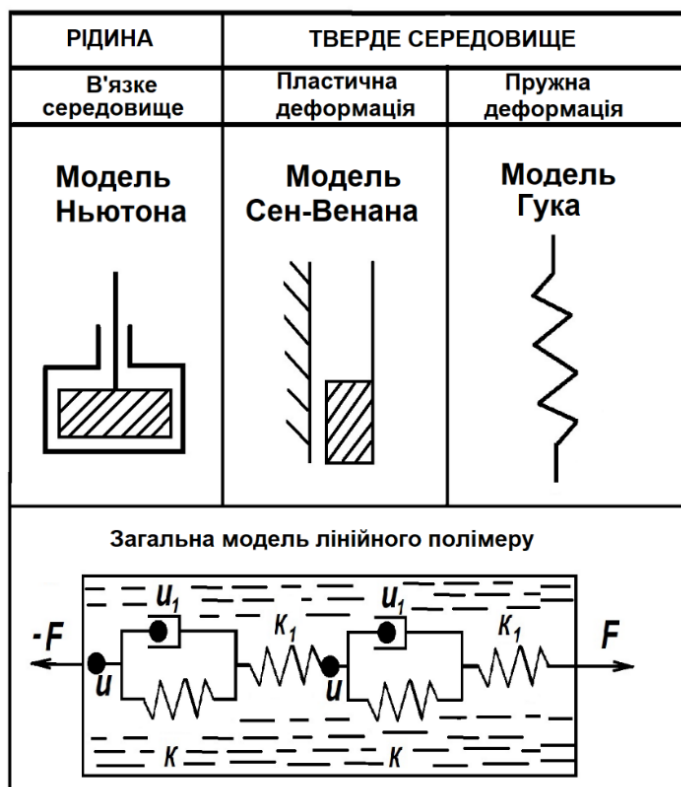


Рис.1. Механічні моделі в'язкої течії

Наприклад, модель, яку запропонував Рейнер [1], включає в'язке тертя, «сухе тертя» і пружні властивості середовища. Тобто для моделювання течії полімерів можна використати механічні моделі, засновані на законах Ньютона, Сен-Венана і Гука.

Для довголанцюгових молекул моделювання може бути представлено більш складними механічними моделями, такими як описані Виноградовим [5]. Як показано в роботі Бюхе [3]. Можливі три механізми деформації довголанцюгових молекул.

Перший механізм пов'язаний з розсіюванням енергії і характеризується відсутністю перекриття довголанцюгових молекул.

Другий механізм втраг з'являється в разі перекриття, коли рухома молекула тягне за собою іншу. При цьому в'язкісні втрати додаються під час руху пов'язаних молекул. У цьому випадку, відповідно до представлених механізмів, на думку Бюхе [3], за умови що кількість перекриттів велика, сегментаційний коефіцієнт може визначатися за формулами [3]

$$f' = f_0 \left\{ 1 + \sum_1^{\infty} \lambda^n B_n^{-1} [1 - \exp(-B_n)] \right\},$$

де λ - постійна ковзання, де f_0 – сегментарний коефіцієнт тертя, а B_n^{-1} визначається за формулою

$$B_n^{-1} = (\rho N_A) (6S^2)^{3/2} \left(N / 6q\mu \right) (2n - 1)^{3/2},$$

q - число сегментів перекриття, ρ – густина, μ - молекулярна маса, N_A – число Авогадро, N – число сегментів, S^2 – середньоквадратична відстань сегментів від центрів мас молекул.

Відповідно до третього механізму в'язкість втраг - це ефект циркуляції під час руху молекул в розплаві.

В роботі [3] зроблена спроба проаналізувати вплив ультразвукового випромінювання, що характеризується масовими силами, на розглянуті механізми молекулярної будови полімерів.

Відповідно до вищезазначеного нами були проведені експериментальні дослідження, пов'язані з вивченням впливу ультразвуку малої потужності на реологічну поведінку полімерів з розгалуженими молекулами.

В якості модельної рідини було використано полівінілацетат (ПВА), який містить сильно полярні групи (C(O)CH₃, –OH).

Джерелом ультразвукового впливу обрана ультразвукова ванна. За допомогою ротаційного віскозиметра «Реотест-2» визначався вплив ультразвуку на в'язкість ПВА.

Вимірювальний циліндр ротаційного віскозиметра «Реотест-2» обертався в модельній рідині (ПВА). Швидкість обертання, тобто швидкість деформації збільшувалась від мінімальної до максимальної, при якій прилад може фіксувати значення. Під час експерименту фіксувались температура та вживана потужність.

Експеримент показав, що в деякому діапазоні малих швидкостей деформації існує різниця між в'язкістю яка вимірювалась при збільшенні швидкості деформацій і в'язкості, яка вимірювалась при зменшенні швидкості деформацій (рис.2). При збільшенні швидкості деформації вище «граничної» різниця зникала, гістерезис не спостерігався.

Якщо модельна рідина протягом хвилини знаходилась під впливом ультразвуку, то гістерезис в діапазоні вимірювання приладу не спостерігався. При цьому спостерігалось зменшення в'язкості. При малих значеннях швидкості деформації спостерігалось значне зменшення в'язкості.

На нашу думку аномалії в'язкості, а також криві гістерезису можна пояснити процесами релаксації, що відбуваються в модельній рідині.

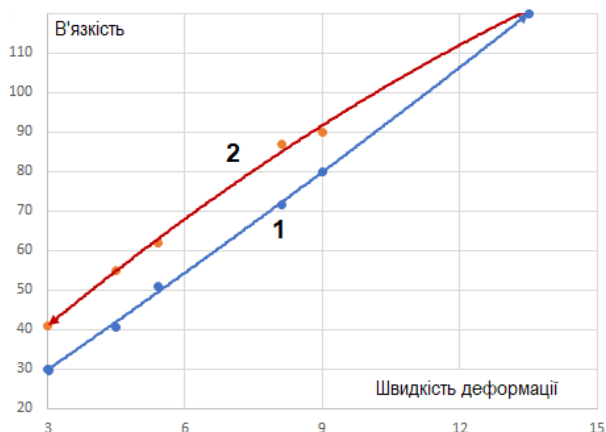


Рис.2. Вплив швидкості деформації на в'язкість:
1 – швидкості, 2 – зменшення

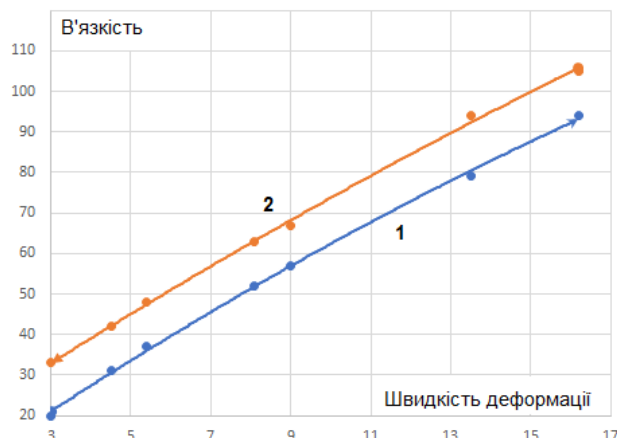


Рис.3. Вплив швидкості деформації на в'язкість
після ультразвукової обробки:
1 – збільшення, 2 – зменшення

Висновки

Таким чином на основі проведеного аналізу, згідно отриманих даних, масові сили впливають на молекулярні структури полімеру можуть приводити до деформації довголанцюгових молекул і впливати на стан їх рівноваги. Якщо швидкості деформації невеликі, процес релаксації в рідині встигає закінчитися і течію можна вважати рівноважною.

Якщо швидкості деформації великі, рівновага в рідині не встигає встановитися і тому потік нерівноважний.

Список літератури

1. Рейнер М. Реология / М. Рейнер. – Москва: Наука, 1965. – 224 с. – (Пер. с англ.).
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Москва: Госхимиздат, 1963. – 528 с.
3. Bueche F. Viscosity of Molten Branched Polymers and Their Concentrated Solutions / Bueche // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol 40, №2. – С. 484–487.
4. Северс Е. Текучесть. Реология полимеров / Е. Северс. – Москва: Химия, 1966. – 200 с. – (Пер. с англ.).
5. Яхно О. М. Основы реологии полимеров / О. М. Яхно, В. Ф. Дубовицкий. – Киев: Вища школа, 1976. – 188 с.
6. Виноградов Г.В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов. – Москва: Химия, 1947. – 440 с.

Study of physical and molecular behavior of branched polymer molecules

Abstract. Their rheological properties and, as a result, the hydromechanical features of the flow depend on the structure and shape of polymer molecules. Many works are devoted to the consideration of the influence of mass forces on the properties of polymer solutions or melts. An assumption is made about the effect of mass forces on the viscosity of the polymer solution, in particular forces of an ultrasonic nature. In the presented work, an attempt was made to analyze the influence of ultrasound, which can be considered a mass force, on the molecular structure of polymer solutions. Experimental studies of the effect of low-intensity ultrasound on the rheological properties of polyvinyl acetate (PVA) were carried out. Previous experiments have shown that at low deformation rates, ultrasound can significantly affect the rheological properties, which can be evidence of the influence of ultrasound on the polymer structure.

Keywords: rheology; polymers, ultrasonic injection