

Реологические свойства полимеров

ПЛАН ЛЕКЦИИ

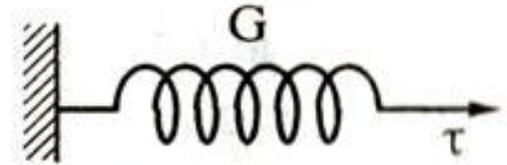
1. Что такое реология?
2. Понятие вязкости. Динамическая и кинематическая вязкость.
3. Основной закон вискозиметрии.
4. Ньютоновские, неньютоновские жидкости.
5. Вязкоупругие жидкости.
6. Тиксотропия.
7. Вязкость разбавленных растворов полимеров.
8. Влияние молекулярно-массовых характеристик полимеров на их реологические свойства.
9. Температурная зависимость вязкости.

Что такое реология?

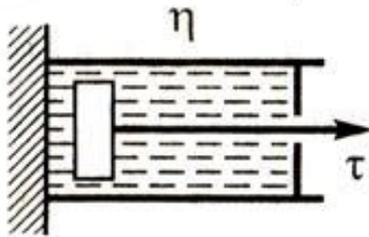
Реология описывает деформацию тела под воздействием напряжения. Деформация образца происходит в том случае, когда приложенная сила изменяет форму и размер образца. Деформации могут быть 2 видов:

1. **Обратимые (упругие) деформации.** Случай, когда после удаления приложенной силы размер и форма возвращаются к упругому образцу. Энергия, применяемая для упругой деформации, возвращается полностью.

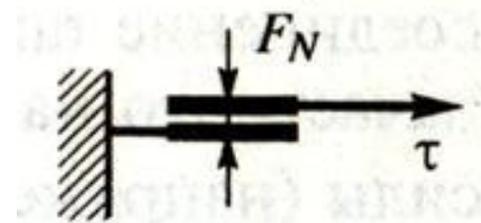
Модель упругого поведения



2. **Необратимые деформации.** При приложении силы к идеально вязкому образцу деформация меняется со временем и образец течет. Энергия, затраченная на необратимую деформацию, не регенерируется.



Модель вязкого поведения



Модель пластичности

Основы реологии

Вязкость (внутреннее трение) – это свойство жидких, а также газообразных и твердых тел оказывать сопротивление их течению (перемещению одного слоя тела относительно другого) под действием внешних сил. Вязкость определяется тепловым движением, размерами и формой молекул, их взаиморасположением ("упаковкой") и действием молекулярных сил.

Количественно это свойство характеризуется коэффициентом
Единица вязкости: называемым просто вязкостью η .

В системе СИ – ньютон-секунда на квадратный метр ($N \cdot c / m^2$) или «паскаль · секунда» ($Па \cdot c$);

В системе СГС – пуаз ($Пз$) [$1 Пз = 0,1 N \cdot c / m^2$].

Величина вязкости может зависеть как минимум от шести независимых параметров.

$$\eta = f(S, T, P, \dot{\gamma}, t, V)$$

S – физико-химическая природа вещества, T – температура вещества, P – давление вещества, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, t – время (сдвиговая предыстория), V – электрическое напряжение

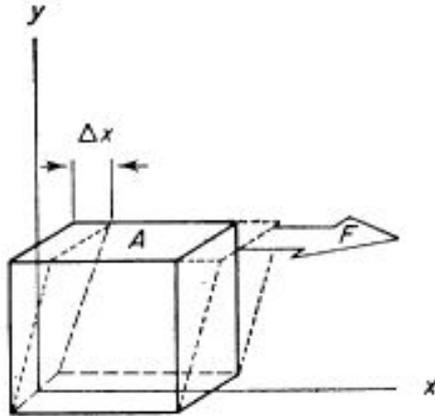
Основной закон

вискозиметрии

Описывает течение идеальной жидкости. Если вязкость η постоянна, то напряжение сдвига τ пропорционально градиенту скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Напряжение сдвига (τ) представляет собой отношение силы (F), приложенной к площади (A), находящейся на границе раздела верхней плоскости и жидкости под ней, вызывающей течение в слое жидкости.



$$\tau = F/A \text{ [Н/м}^2\text{=Па]}$$

Скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) – характеристика, определяющая изменение деформации во времени:

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt \text{ [сек}^{-1}\text{]}$$

Деформация сдвига (γ) – это мера деформации, определяемая как тангенс угла наклона прямой, которой обозначают расстояние между плоскостями после деформации:

$$\gamma = \Delta x / \Delta y$$

Для идеально упругого материала деформация сдвига пропорциональна напряжению сдвига, это соотношение выражается в законе Гука для обратимой деформации:

$$\tau = F/A = G\gamma$$

где G – модуль сдвига.

Ньютоновские

жидкости

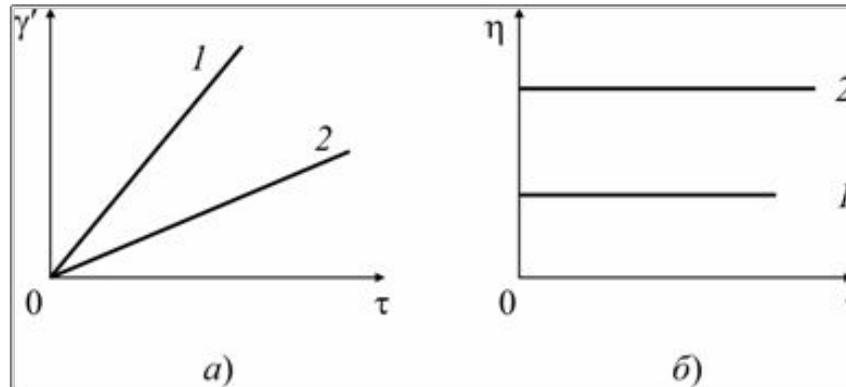
Это жидкости, которые подчиняются уравнению Ньютона: $\tau = \eta \dot{\gamma}$

Кривая течения – графическая зависимость скорости сдвига от напряжения.

Для ньютоновской жидкости кривая течения представляет собой прямую линию, то есть отношение всех пар величин τ и $\dot{\gamma}$, лежащих на этой линии, постоянно.



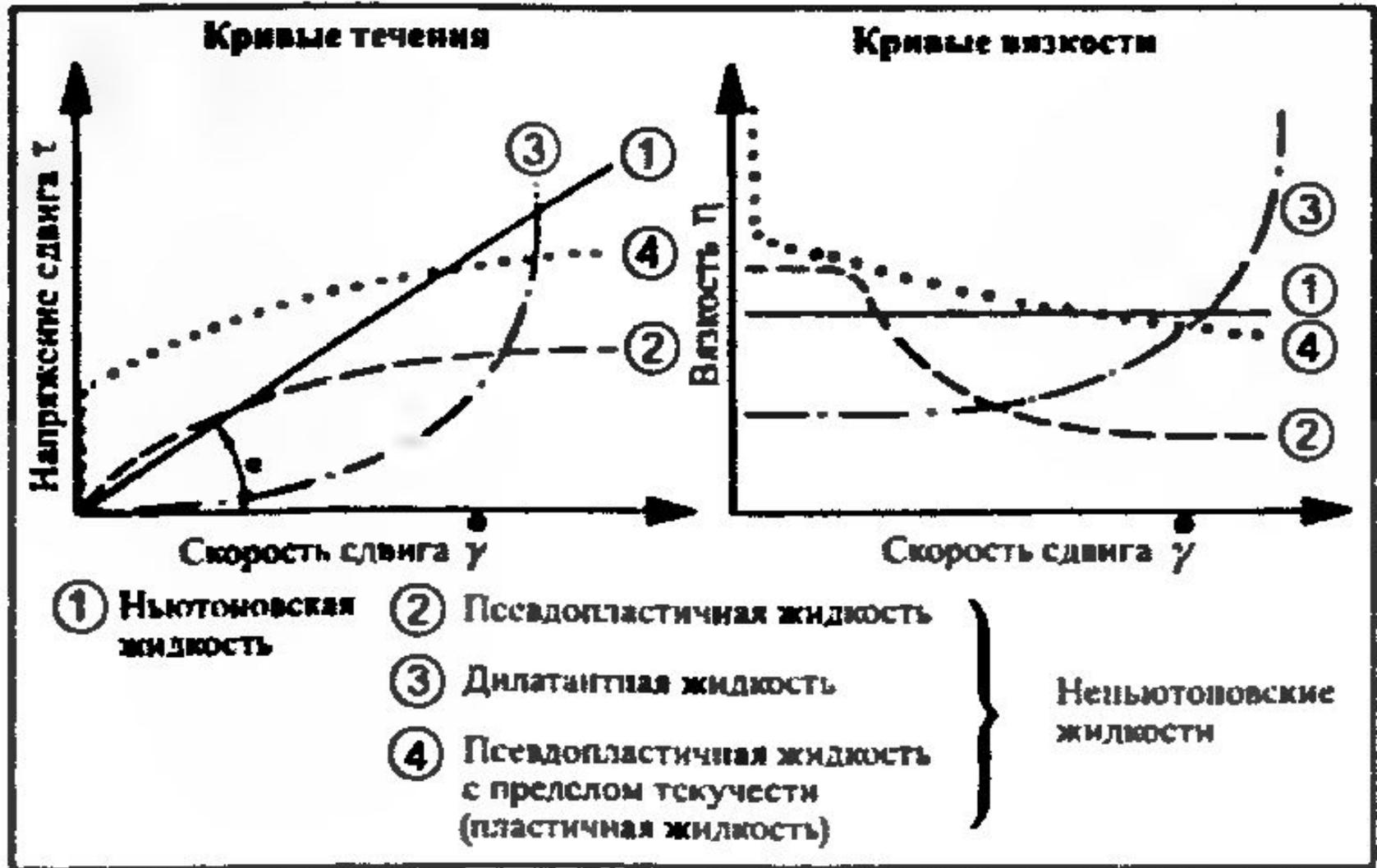
а – кривая течения ньютоновской жидкости; б – кривая вязкости ньютоновской жидкости



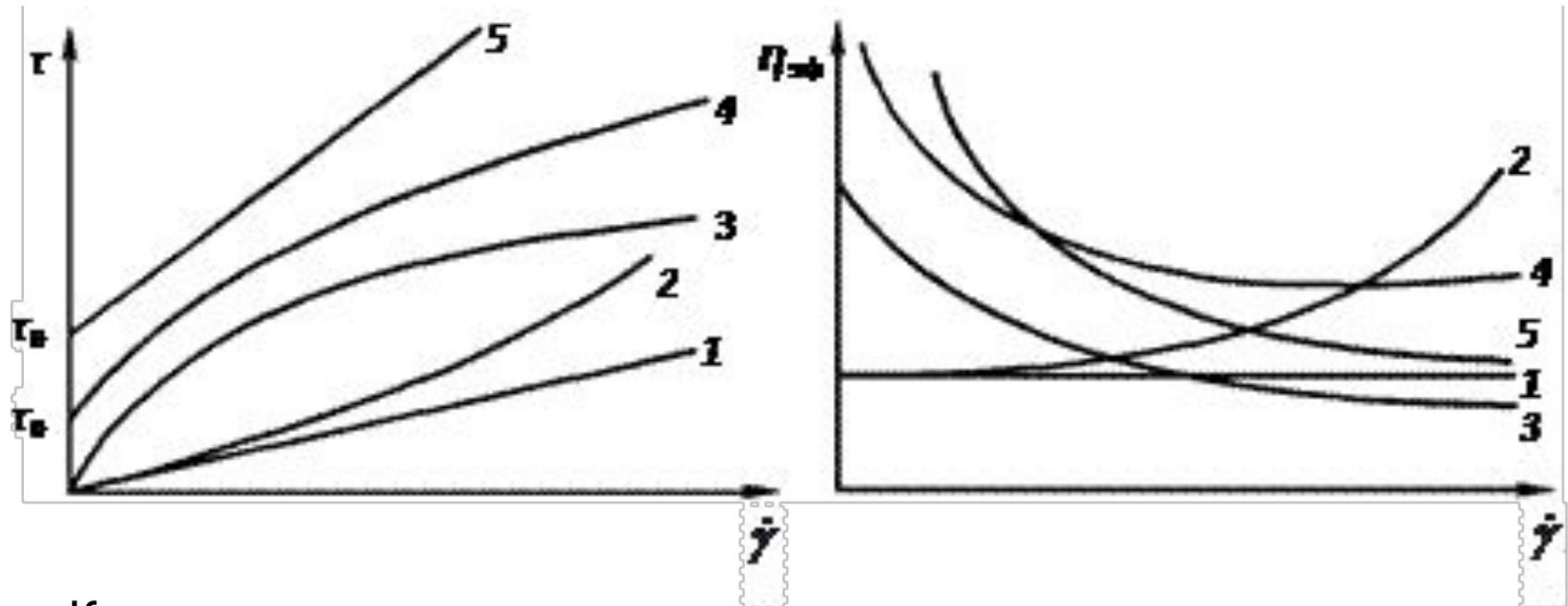
а – кривая скорости сдвига, б – кривая вязкости менее (1) и более (2) вязкой ньютоновской жидкости

Типы реологического поведения

ПРИМЕРЫ



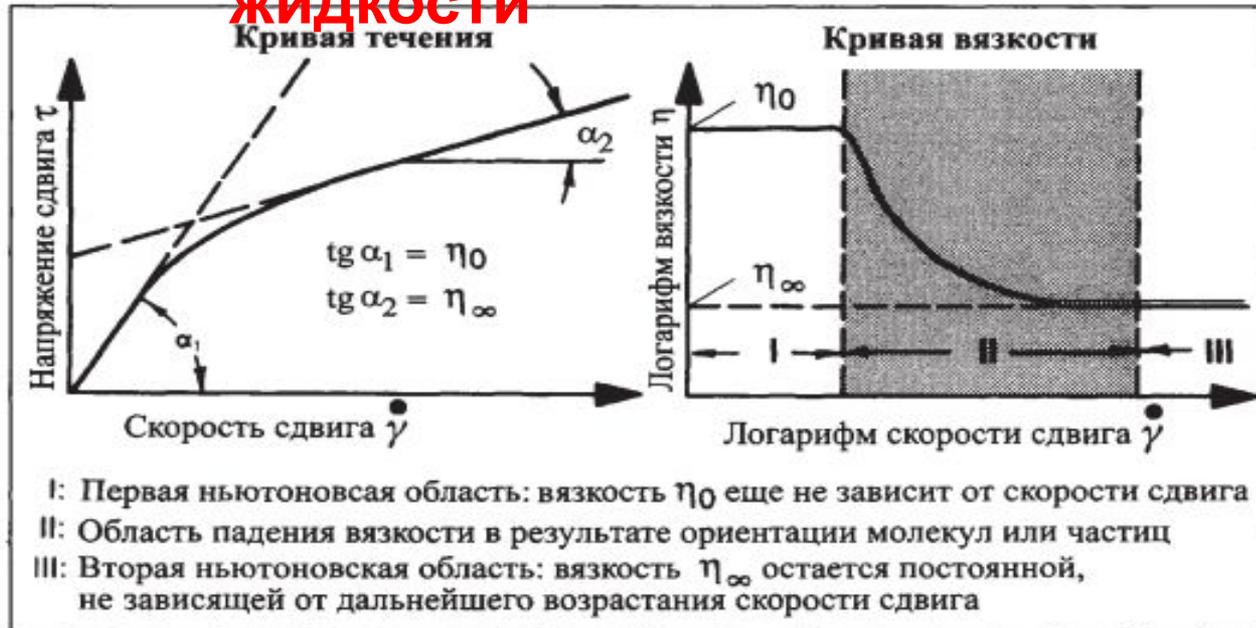
Неньютоновские жидкости



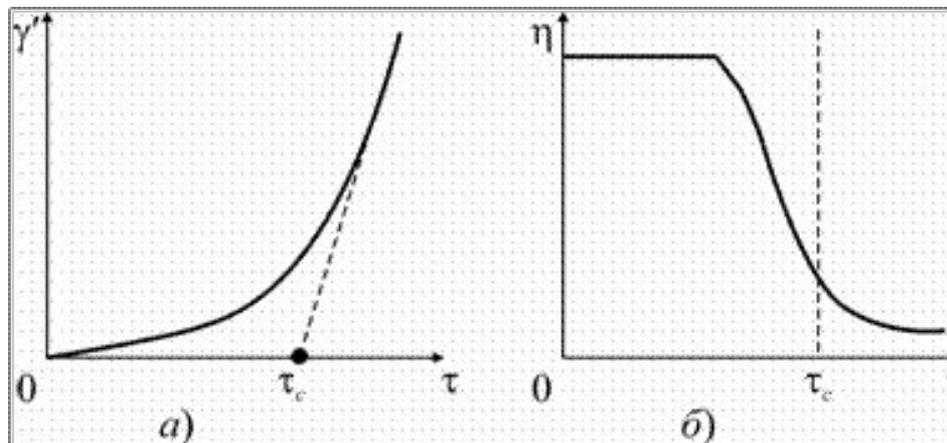
Кривые течения и кривые вязкости для неньютоновских жидкостей

- 1 — ньютоновская (вода, минеральные масла, топлива, битум)
- 2 — дилатантная (высококонцентрированные суспензии),
- 3 — псевдопластичная (эмульсии, суспензии, дисперсии),
- 4 — вязкопластичная жидкость с пределом текучести (пластичная), 5 — вязкопластичная.

Псевдопластичные жидкости



Зависимости напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига псевдопластичных жидкостей



Зависимости скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига псевдопластичных жидкостей

Причины эффекта снижения вязкости при сдвиговых деформациях псевдопластичных материалов.



Дисперсии, находящиеся в покое и текущие по трубе

Вязкоупругие жидкости

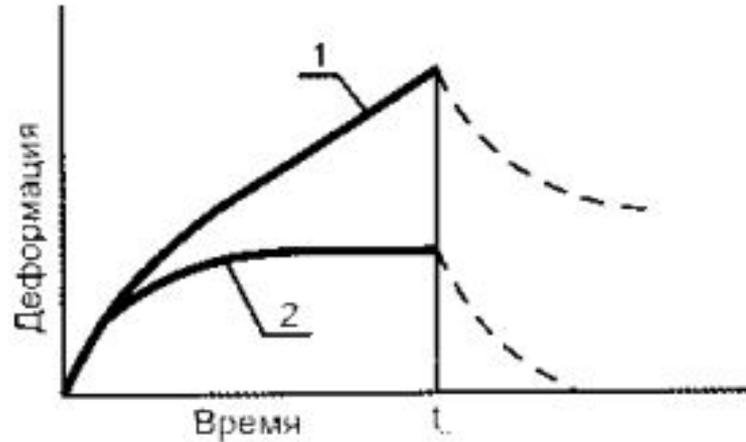


Рисунок 1 – Развитие деформации в вязкоупругих материалах:
1 – вязкоупругая жидкость; 2 – вязкоупругое твёрдое тело

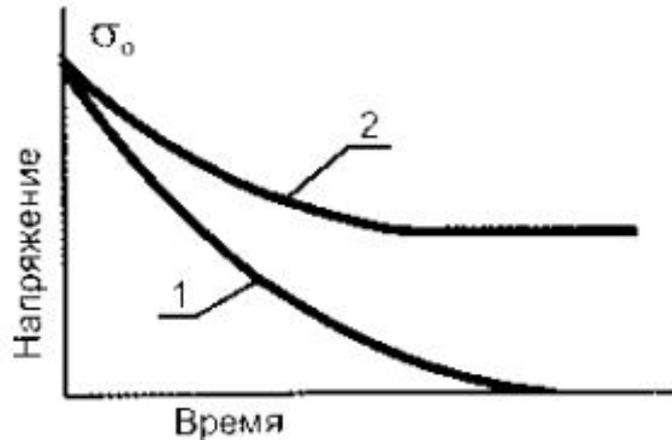


Рисунок 2 – Релаксация напряжений в жидкости (1) и в твёрдом теле (2)

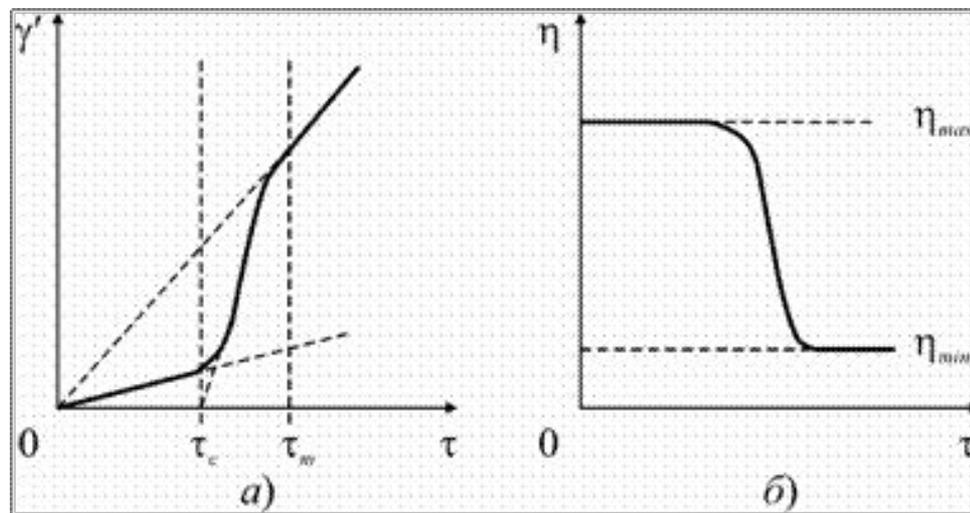
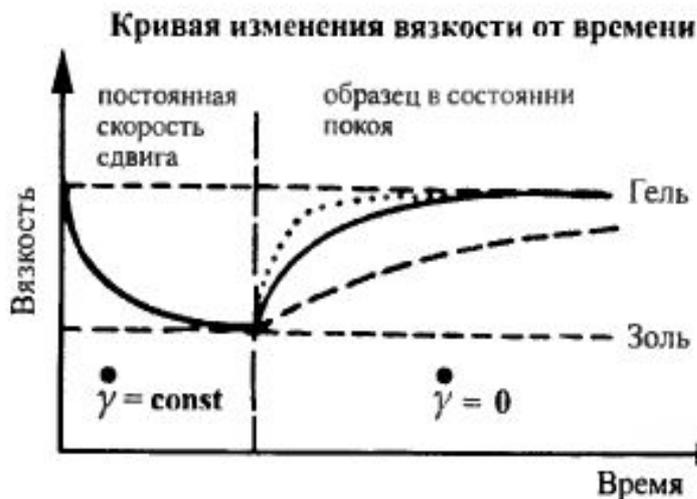
Тиксотропия

Явление снижения вязкости с течением времени при постоянном напряжении сдвига и увеличение вязкости в состоянии покоя.

Площадь образуемой «петли гистерезиса» A используют в качестве количественной характеристики тиксотропии.

$$A = \tau \dot{\gamma} \text{ [Па/с]}$$

Параметр A определяет величину энергии, необходимой для разрушения тиксотропной структуры.

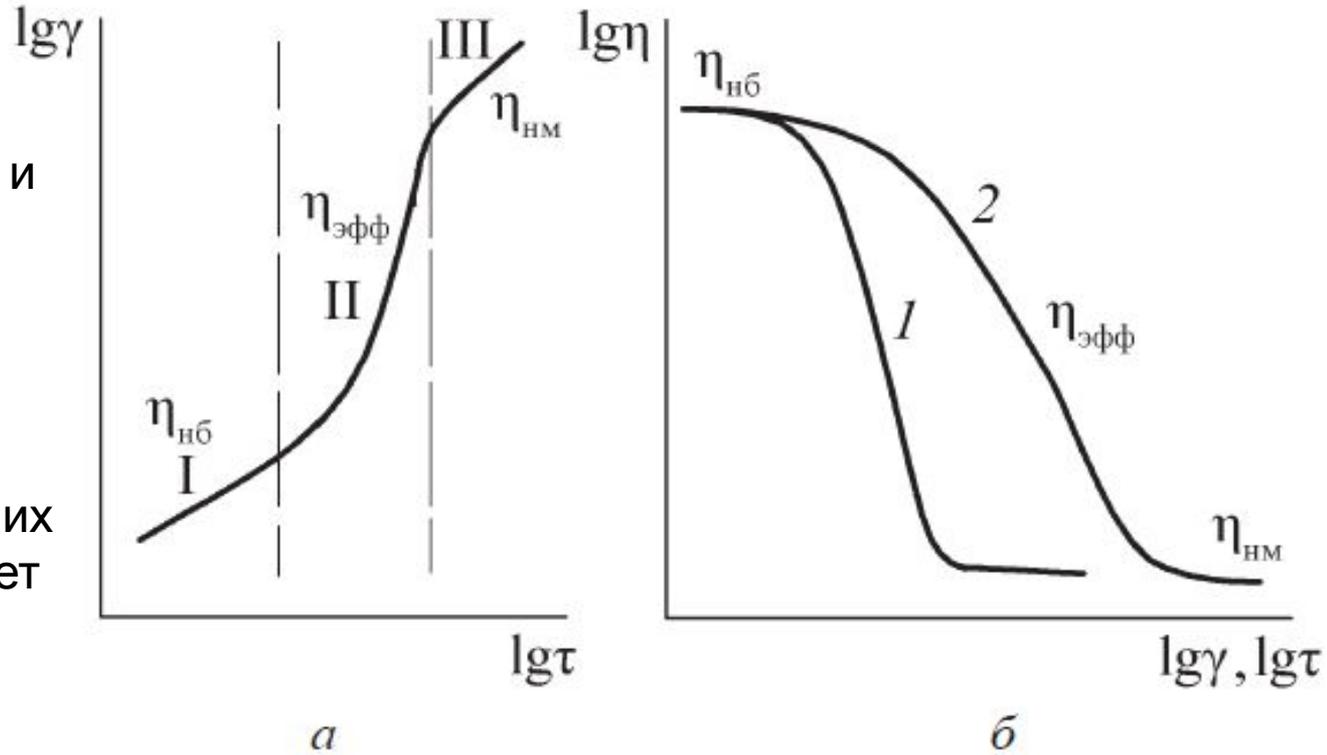


Зависимости скорости сдвига и вязкости от напряжения сдвига тиксотропных жидкостей

Полная кривая течения и вязкости для неньютоновской жидкости

Первый участок, получаемый при небольших значениях τ и γ , отвечает течению с *наибольшей ньютоновской вязкостью* $\eta_{нб}$.
Третий участок, получаемый при больших значениям γ и τ , отвечает течению с *наименьшей ньютоновской вязкостью* $\eta_{нм}$.

На втором участке вязкость зависит от скорости и напряжения сдвига и называется *эффективной вязкостью* $\eta_{эфф}$.



Кривая течения (а) и вязкостная кривая (б) неньютоновской жидкости в координатах $\lg \eta - \lg \tau$ (1) и $\lg \eta - \lg \gamma$ (2)

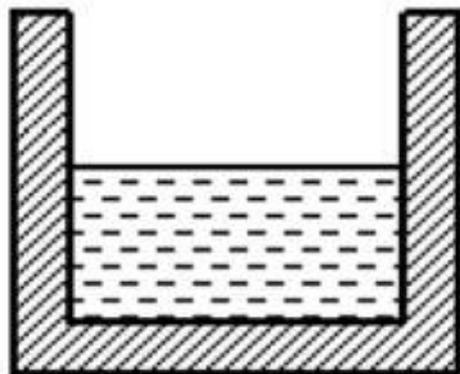
Упруго-вязкие свойства

ЖИДКОСТИ

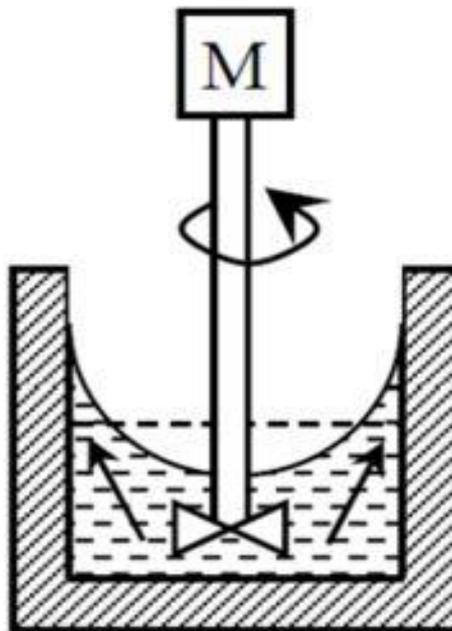
Жидкость в покое

Вязкая жидкость

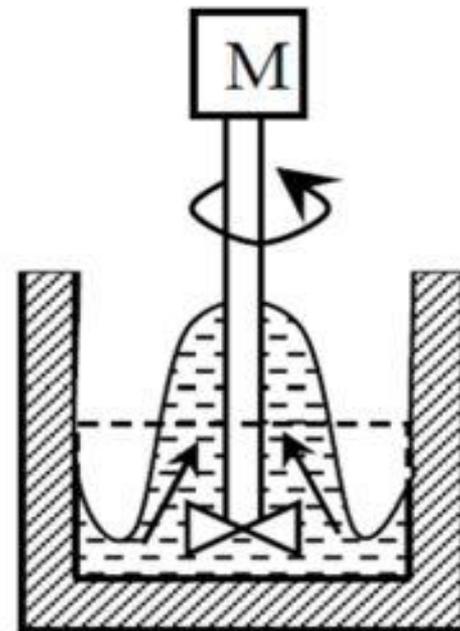
Упругая жидкость



а



б



в

а – реологические явления не проявляются;

б – вращение вала создает центробежные силы, отбрасывающие жидкость наружу;

в – вращение вала создает нормальные напряжения, превышающие центробежные, что приводит к вытягиванию жидкости по валу

Вязкость разбавленных растворов полимеров

Для описания разбавленных растворов применяются некоторые вязкостные характеристики:

1. Вязкостное отношение (относительная вязкость, $\eta_{отн}$), которое определяется отношением времени истечения раствора (t) к времени истечения чистого растворителя (t_0).

$$\eta_{отн} = t/t_0$$

2. Удельная вязкость ($\eta_{уд}$), которая представляет собой отношение относительного инкремента вязкости к вязкости растворителя:

$$\eta_{уд} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{отн} - 1$$

3. Число вязкости (приведенная вязкость, $\eta_{пр}$) – удельная вязкость на единицу концентрации (c):

$$\eta_{пр} = \eta_{уд} / c = (\eta_{отн} - 1) / c \quad [\text{м}^3/\text{кг}], \text{ где } c - \text{ конц. полимера } [\text{кг}/\text{м}^3]$$

4. Логарифмическое число вязкости (логарифмическая вязкость, $\eta_{лог}$):

$$\eta_{лог} = \ln \eta_{уд} / c \quad [\text{м}^3/\text{кг}]$$

5. Предельное число вязкости (характеристическая вязкость, $[\eta]$) – приведенная вязкость или логарифмическая вязкость, экстраполированная на $c=0$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta}{c} \right)$$

т.е. для экстраполяции необходимо измерить вязкость при нескольких низких концентрациях.

Вязкость разбавленных растворов полимеров

Для полимерных материалов наиболее типична кривая течения, для описания которой большое распространение получил степенной закон течения (или уравнения Оствальда-де-Вила):

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n$$

где n – индекс течения.

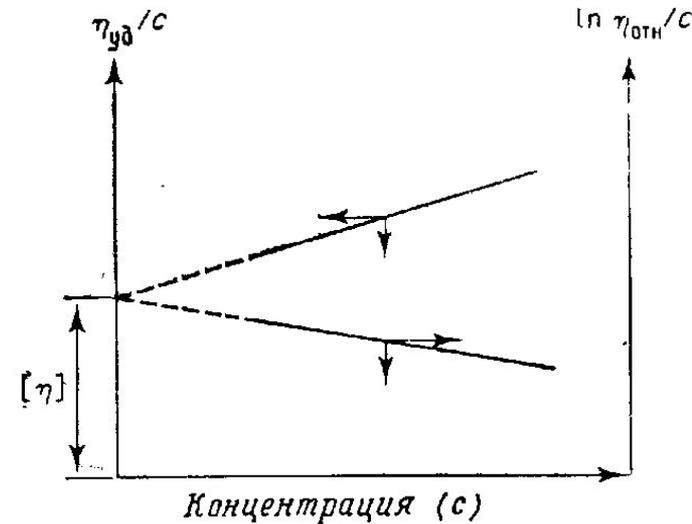
Индекс течения для псевдопластичных жидкостей меньше 1. При $n=1$ степенной закон переходит в закон Ньютона.

Формулы для расчета характеристической вязкости:

1) уравнение Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c$

2) Уравнение Крэмера $\ln \eta_{отн}/c = [\eta] - k'' [\eta]^2 c$

3) Уравнение Шульца-Блашке $\eta_{уд}/c = [\eta] + k''' [\eta] \eta_{уд}$



Где k' , k'' , k''' – константы для данного полимера при данной температуре в данном растворителе.

$$k' + k'' \approx \frac{1}{2}$$

Влияние молекулярно-массовых характеристик полимеров на их реологические характеристики

Один из методов определения средневязкостной молекулярной массы полимеров, основан на измерении вязкости разбавленных растворов.

В основе лежит эмпирическая формула Марка-Куна-Хоувинка:

$$[\eta] = k \bar{M}_\eta^a$$

k , a – эмпирические константы, зависящие от конфигурации и конформации макромолекулы в растворе (обычно a лежит в пределах 0.5-0.9, при $a=1$, средневязкостная молекулярная масса равна средневесовой $\bar{M}_\eta = \bar{M}_w$).

Средневязкостную молекулярную массу можно определить только измерением вязкости и никакими другими методами.

Влияние молекулярно-массовых характеристик полимеров на их реологические характеристики

В области малых молекулярных масс наибольшая ньютоновская вязкость пропорциональна молекулярной массе:

$$\eta_o = k \bar{M}_w$$

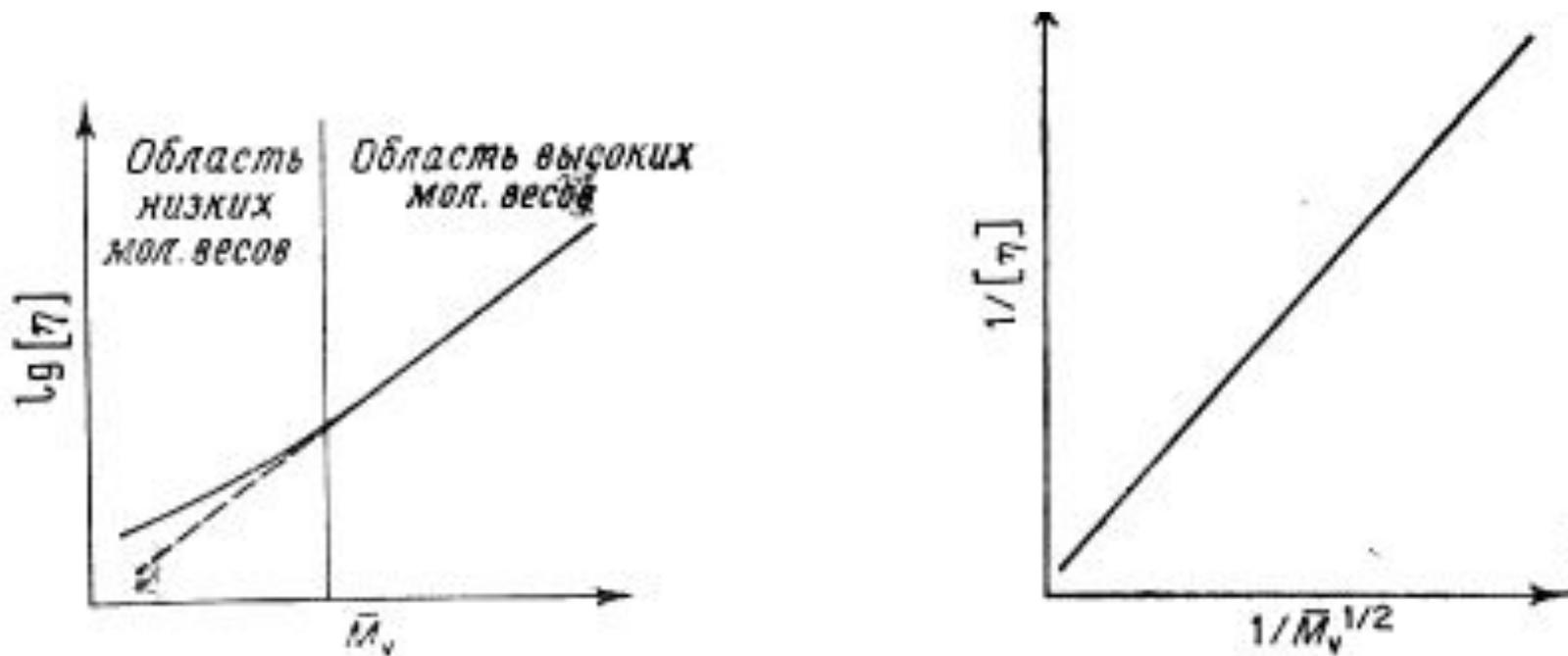
где k – константа пропорциональности; \bar{M}_w - средневесовая молекулярная масса.

Когда молекулярная масса возрастает настолько, что макромолекула приобретает значительную гибкость, возникают зацепления и захлесты длинных цепных молекул, т.е. образуется флуктуационная сетка. Начиная с некоторого значения \bar{M}_w , вязкость далее растет не только потому, что молекулы становятся длиннее, но и потому, что число зацеплений, приходящихся на одну молекулу, становится все больше. Это определяет более сильную зависимость вязкости от молекулярной массы:

$$\eta_o = k \bar{M}_w^{3,4}$$

Влияние молекулярно-массовых характеристик полимеров на их реологические характеристики

Типичная кривая зависимости логарифма характеристической вязкости от средневязкостной молекулярной массы для данного полимера в данном растворителе:



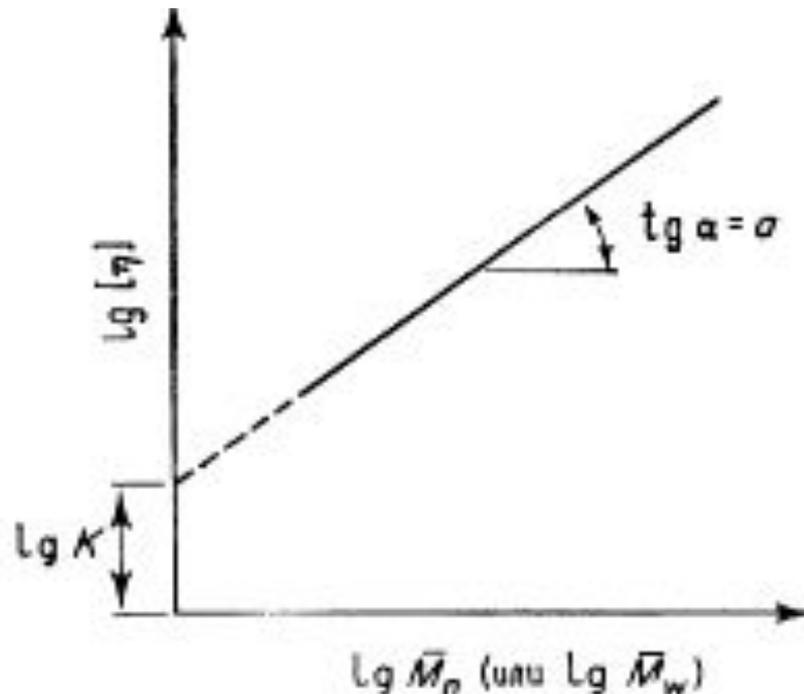
Как видно, в области низких молекулярных масс наблюдается отклонение от линейной зависимости. Этого можно избежать путем представления результатов в виде зависимости обратных значений характеристической вязкости от $1/\bar{M}_v^{1/2}$, при этом линейность такой зависимости соблюдается при достаточно низких значениях молекулярных масс.

Влияние молекулярно-массовых характеристик полимеров на их реологические характеристики

Константы k и a находят при построении зависимости логарифмов вязкости и среднечисловой или средневесовой молекулярной массы:

$$\lg[\eta] = \lg k + a \lg \bar{M}$$

При этом необходимо использовать абсолютные методы определения молекулярных масс – осмометрию, светорассеяние и др.



Температурная зависимость

вязкости

Согласно современным представлениям элементарный акт процесса течения состоит в том, что молекулярно-кинетическая единица преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения в другое. Для этого она должна обладать достаточной энергией. Для описания температурной зависимости вязкости неньютоновских жидкостей используют известное **уравнение Аррениуса-Френкеля – Эйринга** (АФЭ):

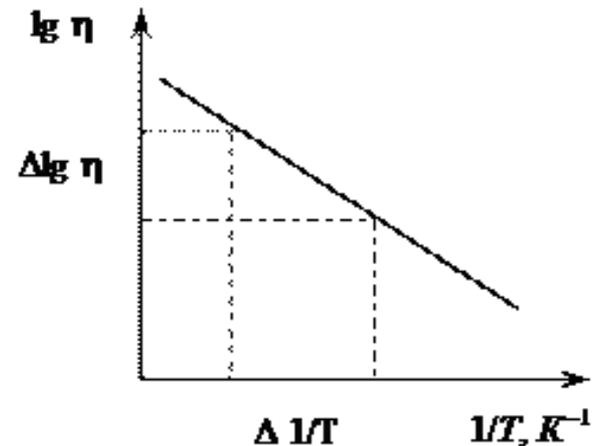
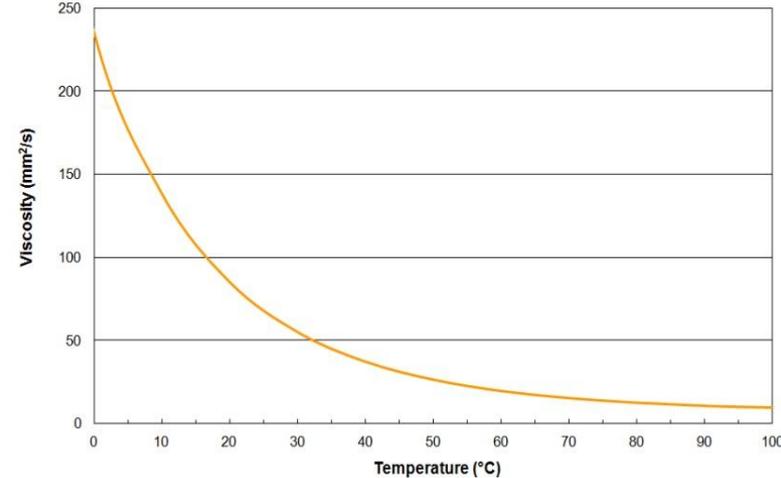
$$\eta_0 = A e^{E/RT}, \quad (1)$$

где E – энергия активации вязкого течения, кДж/моль; A – предэкспоненциальный коэффициент, зависящий от молекулярной природы и имеющий размерность вязкости; R – газовая постоянная, кДж/моль; T – абсолютная температура, К.

Прологарифмировав выражение (1)

$$\ln \eta_0 = \ln A + (E/RT)$$

и изобразив графически зависимость $\ln \eta$ от обратной температуры $1/T$, получают прямую линию, наклон которой позволяет определить *энергию активации вязкого течения*.



Литература

1. Рабек Я. Экспериментальные методы химии полимеров. Т. 1. М.: Мир. 1983.
2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003.
3. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. Томск: ТПУ, 2010.