

УДК 665.642:547.9

DOI: 10.15372/ChUR2020235

Новый критерий для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей

М. С. ФУФАЕВА, Е. С. КАШЛАЧ, В. Н. МАНЖАЙ, Л. К. АЛТУНИНА

Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Аннотация

Из двухкомпонентного раствора поливинилового спирта в воде после проведения цикла замораживания-оттаивания сформированы эластичные криогели каучукоподобной консистенции и исследованы их реологические свойства. Интерес к таким экологически безопасным полимерным криоструктуратам с присущими им вязкоупругими (эластичными) свойствами обусловлен особенной востребованностью в северных регионах страны. Криогели являются перспективным конструкционным материалом при разработке новых арктических технологий для нефтепромыслового дела и укрепления сезонно протаивающего грунта в зоне вечной мерзлоты, а также при строительстве и обустройстве гидротехнических сооружений. В результате проведенных исследований свойств криоструктуратов установлено, что при механическом воздействии внешними нагрузками в деформированных образцах криогелей с течением времени наблюдается монотонное изменение (уменьшение) их модулей упругости, которыми традиционно принято количественно характеризовать физико-механические свойства гумовых материалов. Вследствие непостоянства модулей упругости вязкоупругих систем возникает неоднозначное толкование результатов сравнительных экспериментов, проведенных разными исследователями с одинаковыми образцами криогелей. В настоящей работе в качестве количественного критерия для описания реологических свойств криогелей поливинилового спирта экспериментально обоснованы возможность и необходимость использования в будущих проектных расчетах вместо величин модулей упругости криогелей значения их времен релаксации, которыми принято оценивать вязкоупругие свойства полимерных систем.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, водный раствор полимера, концентрация, реология, вязкость, криогель, модуль упругости, время релаксации

ВВЕДЕНИЕ

После замораживания водного раствора поливинилового спирта (ПВС) при отрицательной температуре ($T < 0$ °С) и последующего размораживания ледяного (жесткого и хрупкого) образца при положительной температуре ($T > 0$ °С) образуется эластичный криогель, т. е. происходит фазовый переход вязкотекучей системы из жидкого агрегатного состояния в упругое полимерное тело (рис. 1). Потеря текучести полимерной системой при этом осуществляется не за счет химической “сшивки” макромолекул в сплошной пространственный каркас при по-

мощи дополнительно вводимых реагентов, а после циклического изменения термодинамического параметра (температуры). Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя, термообратимы, но они в отличие от низкомолекулярных соединений не имеют фиксированной точки фазового перехода и плавятся при температуре ($T_{пл}$) ~ 70 °С, т. е. на несколько десятков градусов выше температуры структурирования ($T_{кр} \sim 0$ °С) исходных водных растворов полимера. Криогели имеют каучукоподобную консистенцию, в состав двухкомпонентных криогелей (ПВС – вода) входят нетоксичные и экологически безопасные компоненты,

Стадии получения криогелей

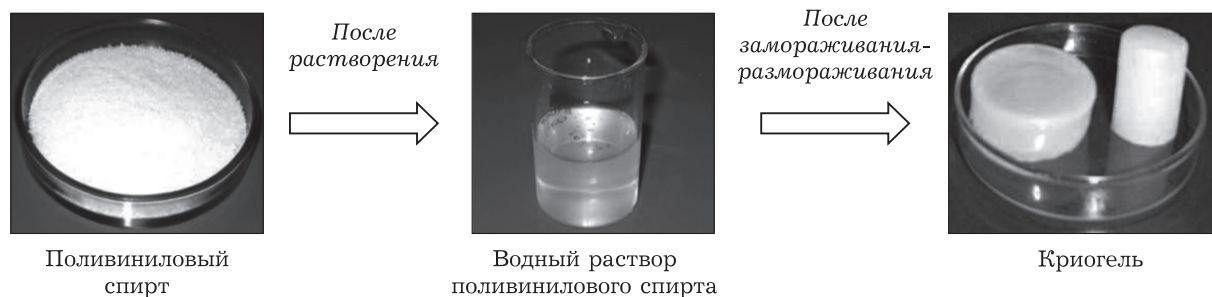


Рис. 1. Стадии формирования криогеля из водного раствора ПВС.

поэтому они применяются в медицине, биотехнологиях и пищевой отрасли [1–3].

Одно из перспективных направлений – применение криогелей в качестве связующего материала для укрепления различных земляных оснований сезоннопромерзающих грунтов в северных широтах страны или для предотвращения эрозии почвы в степных условиях областей с резко континентальным климатом [4, 5]. Полимерная матрица криогеля, наполненная частицами грунта с семенами многолетних трав, достаточно прочна, чтобы выдерживать воздействие внешних эрозионных процессов (ветер, ливневые стоки и т. д.) и в то же время достаточно эластична, чтобы не препятствовать росту растений.

Предварительно вводя в водный раствор ПВС дополнительные мелкодисперсные ингредиенты-наполнители (твердые или жидкие), можно варьировать механические, физико-химические и теплофизические свойства криогелей [6–11], получаемых после проведения цикла замораживания-оттаивания. Благодаря специфическим свойствам таких многокомпонентных криогелей они в настоящее время нашли широкое применение в нефтепромышленном деле, строительной индустрии и при обустройстве гидротехнических сооружений в северных регионах [12–14].

Освоение природных ресурсов Арктики осложняется экстремальными климатическими условиями, предъявляющими повышенные требования к используемым технологиям и материалам. Перспективными конструкционными материалами для разработки новых арктических технологий являются криогели с присущими им вязкоупругими (эластичными) свойствами. Но механические свойства полимерных систем следует оценивать не традиционным критерием, каким для идеально упругих (гуковских) тел служит модуль упругости (E), кото-

рый является коэффициентом пропорциональности в формуле Гука: $\sigma = E\gamma$, а другим параметром – временем релаксации (θ), входящим в уравнение Максвелла: $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\theta)$. Это требование обусловлено тем [15], что начальное механическое напряжение (σ_0), возникающее в изделии из вязкоупругого полимерного материала после его быстрой (мгновенной) деформации (γ), релаксирует (ослабевает) с течением времени (t) по экспоненциальному закону. Вязкоупругие свойства материалов Максвелл гипотетически моделировал комбинацией последовательно соединенных пружины и поршня с цилиндром, наполненным вязкой жидкостью (рис. 2, а). Вероятно, следует ожидать, что и модуль упругости эластичного образца криогеля будет величиной непостоянной ($E \neq \text{const}$) и также будет изменяться со временем по закону экспоненты: $E = \sigma/\gamma = (\sigma_0 \exp(-t/\theta))/\gamma$.

В настоящей работе в качестве количественного критерия для описания реологических свойств криогелей поливинилового спирта экспериментально обоснована возможность и необходимость использования в будущих проектных расчетах вместо величин модулей упругости криогелей значения их времен релаксации, которыми принято оценивать вязкоупругие свойства полимерных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходных водных растворов разной концентрации использовали два образца ПВС с молекулярными массами (M), равными $150 \cdot 10^3$ и $240 \cdot 10^3$. Содержание ацетатных групп, оставшихся после гидролиза поливинилацетата [6], из которого промышленным способом получают ПВС, составляло не более 1 %. Для формирования образцов криогелей водные растворы ПВС заливали в металлические

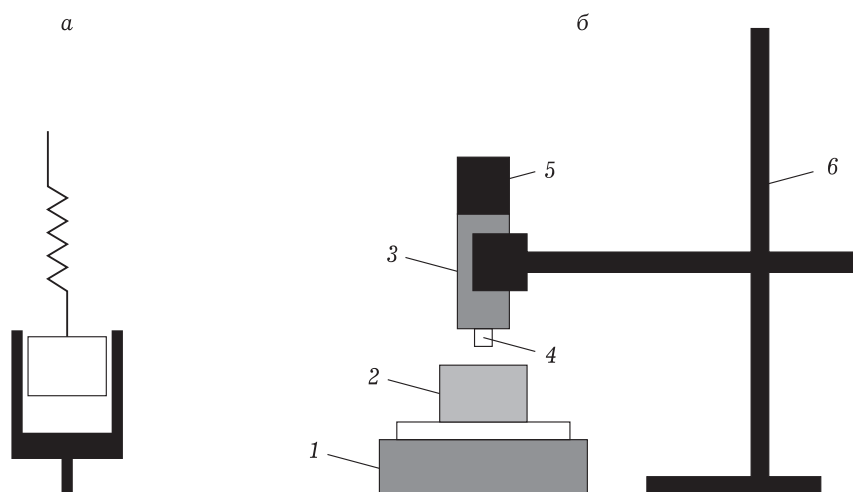


Рис. 2. Механическая аналогия реологической модели Максвелла: пружина и поршень (а); лабораторная установка (б) на основе модели Максвелла: весы (1), образец криогеля (2), корпус микрометра (3), шток микрометра (4), головка микрометра (5), штатив (6).

ячейки цилиндрической формы, замораживали и выдерживали в течение 1 сут при $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем размораживали их при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На лабораторной установке, функционирующей на основе реологической модели Максвелла (см. рис. 2, б), сформированным эластичным образцам криогелей с исходным линейным размером (H_0) задавали мгновенную деформацию сжатия ($\gamma = \Delta h/H_0$) и измеряли упругое напряжение (σ_0), мгновенно возникающее в материале при сжатии [15]. Обычно по формуле Гука ($E = \sigma_0/\gamma$) исследователи традиционно рассчитывают модули упругости криогелей (E) и строят графики их зависимости от различных параметров: концентрации и молекулярной массы ПВС, числа циклов замораживания-оттаивания и некоторых других переменных аргументов [1, 6]. Экспериментально измеренные значения модулей упругости в дальнейшем используют для проведения технологических расчетов различных физико-механических процессов, встречающихся в промышленной практике, или при проектировании новых изделий с заданными свойствами.

В работе использованы формулы:

$$E = \sigma/\gamma$$

$$\gamma = \Delta h/H_0 = (H_0 - H)/H_0$$

$$\sigma = P/S = mg/\pi r^2$$

где E – модуль упругости; γ – относительная деформация; σ – упругое напряжение в образце; H_0 и H – высота исходного и сжатого образца соответственно; $P = mg$ – сила сжатия образца; $S = \pi r^2$ – площадь торцевой поверхности штока микрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных лабораторных исследований механических свойств криогелей подтвердили предположение, сделанное нами во вступительной части статьи, о зависимости напряжения, возникшего в образце при его деформации, от времени наблюдения (рис. 3, а). Видно, что экспериментальные данные с хорошей достоверностью ($R^2 = 0.99$) аппроксимируются экспонентой ($\sigma = 45.6 e^{-0.00149t}$), выступающей аналогом теоретической кривой уравнения Максвелла. Подобная картина наблюдается и для модуля упругости криогеля (см. рис. 3, б), который с течением времени также уменьшается по закону экспоненты с отрицательным показателем. Установлено, что “непостоянство” модулей упругости во время наблюдения за ними в экспериментах является сопутствующим фактором независимо от физико-химической природы и компонентного состава различных образцов криогелей. В связи с этим механические свойства криогелей, на наш взгляд, недостаточно характеризовать только модулем упругости E , экспериментальное измерение которого – величина субъективная, так как его количественное значение зависит от момента времени t_x после деформации образца, который по своему желанию выберет оператор установки (см. рис. 2, б) для фиксирования величины изменяющегося напряжения σ_x . Следовательно, у разных экспериментаторов численные значения коэффициента E для одного и того же об-

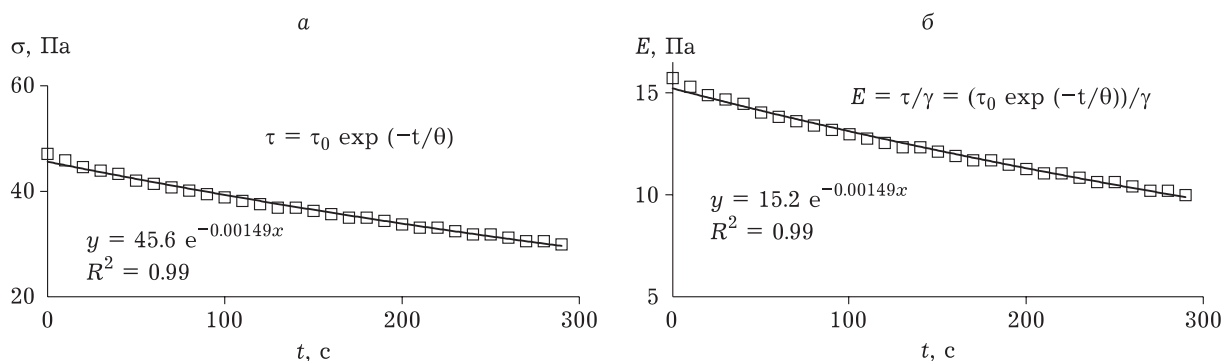


Рис. 3. Изменения напряжения в образце криогеля (а) и модуля упругости криогеля (б) ($C_{\text{ПВС}} = 100 \text{ кг/м}^3$; $M = 150 \cdot 10^3$) от времени пребывания его в деформированном состоянии.

разца будут различны, что не может считаться удовлетворительным результатом исследований.

Поэтому время релаксации θ (т. е. величина, входящая в уравнение Максвелла) служит более объективным количественным критерием для оценки физико-механических свойств криогелей. Математически время релаксации численно равно времени, в течение которого величина напряжения σ уменьшится в e раз (≈ 2.72). Кроме математической трактовки величина θ имеет еще и физико-химическую основу: при внешнем воздействии на полимерную матрицу криогеля происходит ее деформация, которая на нануровне сопровождается переводом макромолекулярных клубков из более вероятных состояний (равновесных сферических клубков) в менее вероятные конформации (эллипсоиды). Благодаря этому упругость полимерных систем в отличие от материалов из низкомолекулярных соединений имеет энтропийную природу

[16, 17], а параметр θ является характерным временем возвращения системы в состояние равновесия. Возвращение к сферической форме клубков обусловлено вращением мономерных звеньев вокруг ковалентных связей, соединяющих их в полимерные цепи [18], и сопровождается сегментальным смещением (течением) макромолекул относительно друг друга [19]. Следовательно, механические (реологические) свойства полимерных материалов зависят не только от упругости (E), но и от вязкости (η) системы, поэтому криогели относятся к вязкоупругим системам, занимающим промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами, а численное значение времени релаксации образца зависит от соотношения вязких и упругих свойств: $\theta = \eta/E$.

После логарифмирования левой и правой частей уравнения Максвелла его можно записать в виде $\ln(\sigma_0/\sigma) = (1/\theta)t$. Если результаты экс-

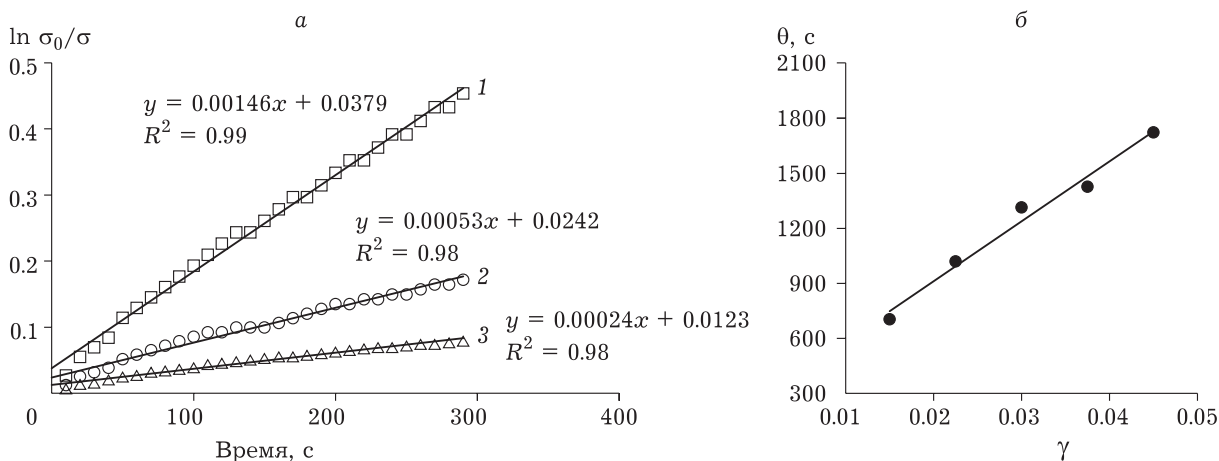


Рис. 4. Для образца криогеля ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 100 \text{ кг/м}^3$; $M = 150 \cdot 10^3$): а – зависимость величины $\ln(\sigma_0/\sigma)$ от времени (t) при разной деформации образцов: 0.015 (1), 0.05 (2), 0.1 (3); б – зависимость времени релаксации (θ) от величины деформации образца.

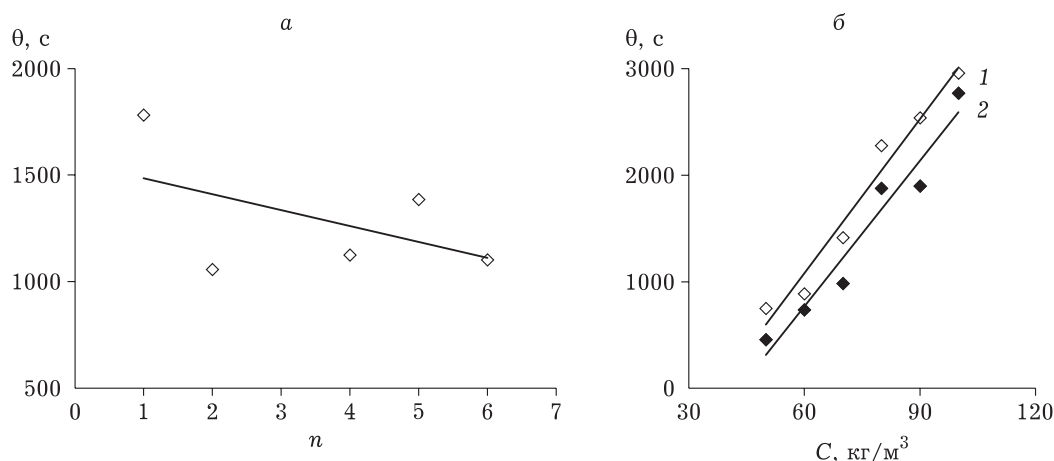


Рис. 5. Зависимость времени релаксации θ от: а – числа циклов (n) замораживания-размораживания криогелей ПВС ($M = 240 \cdot 10^3$; $C_{\text{ПВС}} = 70 \text{ кг/м}^3$); б – концентрации образцов ПВС разных молекулярных масс M : $240 \cdot 10^3$ (1), $150 \cdot 10^3$ (2).

периментальных измерений релаксации напряжения одного и того же образца криогеля, но разной степени деформации, представить в виде линейной зависимости $\ln(\sigma_0/\sigma) = f(t)$, то получим набор прямых (рис. 4, а), котангенсы (ctg) угла наклона которых будут численно равны временам релаксации θ образца при разных величинах его деформации γ . Из рис. 4, б закономерно следует: чем больше величина деформации образца, тем более длительный промежуток времени (время релаксации) требуется для возвращения образца в равновесное (ненапряженное) состояние.

В ранее опубликованных работах однозначно установлено [1, 2, 11], что с увеличением числа циклов (n) замораживания-оттаивания растет модуль упругости E криогелей, т. е. вместе с ростом жесткости образцов при увеличении цикличности криообработки логично ожидать и уменьшения в них времени релаксации напряжения, что и нашло экспериментальное подтверждение (рис. 5, а). С увеличением молекулярной массы образцов полимера и концентрации ПВС в исходном водном растворе увеличивается не только модуль упругости сформированных криогелей [2, 6], но также возрастает и время релаксации (см. рис. 5, б).

Увеличение времени релаксации (см. рис. 5, б) при повышении концентрации ПВС и молекулярной массы образцов полимера является следствием вязкоупругих свойств криогелей, время релаксации которых описывается аналитической формулой: $\theta = \eta/E$. После подстановки в последнее выражение известных формул [16, 20]:

а) вязкость полимерного раствора $\eta_p = \eta_s(1 + [\eta]C + \chi[\eta]^2C^2 + \dots)$;

б) упругость полимерных систем $E = CRT/M$; получим другое выражение для качественного предсказания зависимости времени релаксации криогелей от концентрации и молекулярной массы:

$$\theta \approx ACM^{(1+\alpha)}$$

где η_p – вязкость раствора полимера; η_s – вязкость растворителя; C – концентрация раствора; χ – постоянная Хаггинса; $[\eta]$ – характеристическая вязкость образца полимера, зависящая от его молекулярной массы (M) и термодинамического качества растворителя, т. е. $[\eta] = KM^\alpha$; T – температура; R – газовая постоянная; $A = \eta_s\chi K/(RT)$ – произведение констант, т. е. постоянная величина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в деформированных образцах криогелей с течением времени наблюдается изменение их модулей упругости, поэтому экспериментально обоснованы возможность и необходимость использования значений времен релаксации, которыми принято характеризовать вязкоупругие свойства полимерных систем, в качестве количественного критерия для описания реологических свойств криогелей поливинилового спирта.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.3), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лозинский В. И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. 1998. Т. 67, № 7. С. 641–655.
- 2 Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // *Успехи химии*. 2002. Т. 71, № 6. С. 559–585.
- 3 Sylvain D. Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use Applications in Materials Science, Life Science, Earth Science, Food Science, and Engineering. *Engineering Materials and Processes*. Luxemburg: Springer, 2017. 598 p.
- 4 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Фуфаева М. С., Филатов Д. А., Сваровская Л. И., Жук Е. А., Бендер О. Г., Ган-Эрден Т. Применение криогеля в комплексе с многолетними травами для структурирования почвы // *Агрехимия*. 2013. № 11. С. 63–68.
- 5 Филатов Д. А., Фуфаева М. С., Овсянникова В. С., Алтунина Л. К., Копысов С. Г. Влияние криогеля на растения и физические свойства почвы в условиях полевого эксперимента // *Криосфера Земли*. 2016. Т. XX, № 3. С. 79–85.
- 6 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Механические и теплофизические свойства криогелей и пенокриогелей, полученных из водных растворов поливинилового спирта // *Журн. приклад. химии*. 2006. Т. 79, № 10. С. 1689–1692.
- 7 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Стасьева Л. А., Фуфаева М. С. Получение пенокриогелей химическим генерированием газа в водном растворе поливинилового спирта // *Журн. приклад. химии*. 2007. Т. 80, № 10. С. 1617–1621.
- 8 Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Дисперсность и устойчивость пены, полученной из раствора поливинилового спирта, и свойства сформированных пенокриогелей // *Коллоид. журн.* 2014. Том 76, № 4. С. 495–499.
- 9 Манжай В. Н., Фуфаева М. С., Егорова Л. А. Топливные брикеты на основе мелкодисперсных частиц кокса и криогелей поливинилового спирта // *Химия твердого топлива*. 2013. № 1. С. 44–47.
- 10 Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Изготовление криогелей на основе поливинилового спирта как способ рациональной утилизации отработанных масел // *Химия и технология топлив и масел*. 2015. № 5. С. 38–41.
- 11 Алтунина Л. К., Фуфаева М. С., Манжай В. Н., Бондалетов В. Г., Фисенко Д. В. Влияние окисленной нефтеполимерной смолы на свойства криогелей // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 2. С. 135–140.
- 12 Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Свойства криогелей и их применение в технологиях добычи и транспорта нефти // *Изв. вузов. Нефть и газ*. 2011. № 6. С. 102–107.
- 13 Vasiliev N. K., Pronk A. D. C., Shatalina I. N., Janssen F. H. M. E., Houben R. W. G. A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions // *Cold Regions Science and Technology*. 2015. Vol. 115. P. 56–63.
- 14 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Долгих С. Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород // *Гидротехника*. 2010. № 3. С. 56–60.
- 15 Малкин А. Я. Основы реологии. СПб.: Профессия, 2018. 336 с.
- 16 Кленин В. И., Федусенко И. В. Высокомолекулярные соединения. СПб.: Лань, 2013. 512 с.
- 17 Волькенштейн М. В. Энтропия и информация. М.: Наука, 1986. 192 с.
- 18 Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: АН СССР, 1958. 466 с.
- 19 Мидлман С. Течение полимеров. М.: Мир, 1971. 259 с.
- 20 Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.