

УДК 678.01:539.32

DOI: 10.15372/ChUR2021287

Статические и динамические испытания криогелей поливинилового спирта

И. С. КОЖЕВНИКОВ, А. В. БОГОСЛОВСКИЙ, М. С. ФУФАЕВА, В. Н. МАНЖАЙ

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск, (Россия)**E-mail: www.tsu@gmail.com*

Аннотация

На базе стенд-штатива “Реокинетика” разработана лабораторная установка для определения модуля упругости статическим и динамическим методом. Проведены статические и динамические испытания криогелей поливинилового спирта, и получены зависимости выходных сигналов датчиков силы от деформации образца. Для динамических измерений использовали устройство, основными элементами которого были пьезо-керамический датчик силы и электромеханический источник механических колебаний. Для статических измерений в качестве датчика силы применяли лабораторные весы. Деформацию образцов задавали микрометром. Получены абсолютные значения статического модуля упругости. Показана линейная корреляция результатов статических и динамических измерений. Отношение угловых коэффициентов рассмотренных зависимостей равно отношению абсолютных значений статического и динамического модулей упругости образцов.

Ключевые слова: статический модуль упругости, динамический модуль упругости, поливиниловый спирт, криогель, корреляция

ВВЕДЕНИЕ

Во многих технологических процессах с течением времени или под действием изменяющихся внешних условий из маловязких ньютоновских жидкостей происходит образование вязкоупругих объектов (например, гелей), которые обладают механическими свойствами, отличными от свойств исходных систем. Для контроля динамики гелеобразования может быть использован метод вибрационной вискозиметрии [1, 2], а для измерения реологических характеристик уже сформировавшегося геля – статический или динамический способ измерения модуля упругости [3].

Указанные методы предполагают одновременную регистрацию деформации и возникающего напряжения, отношение которых с учетом геометрических факторов пропорционально модулю сдвиговой упругости (G). При периодической деформации в режиме динамических испытаний (ДИ) определяется ком-

плексный модуль упругости (G^*), мнимая компонента которого описывает диссипативные свойства контролируемого образца. При статических испытаниях (СИ) определяется статический модуль упругости ($G_{\text{стат}}$), напрямую не связанный с диссипативными характеристиками. Также в обоих случаях весьма сильно различаются режимы деформирования. Представляется интересным и практически значимым изучение корреляций между результатами таких измерений.

В данной работе рассматриваются результаты ДИ и СИ криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС), которые широко применяются, особенно в условиях Сибири и Арктики [4, 5], и достаточно хорошо изучены традиционными методами [6–8].

Цель работы – разработка конструкции устройства ДИ криогелей на основе пьезо-керамического датчика силы и определение модуля упругости статическим и динамическим методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы криогелей получали из водных растворов ПВС с молекулярной массой $M = 150 \cdot 10^3$, которые содержали не более 1 % остаточных ацетатных групп [9]. Исследуемые образцы заливали в металлические ячейки цилиндрической формы, замораживали и выдерживали в течение 1 сут при температуре $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем размораживали при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. После цикла замораживания-размораживания цилиндрические образцы эластичных криогелей имели каучукоподобные свойства до температуры $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для характеристики “качества” использованных криогелей исследована зависимость статического модуля упругости $G_{\text{стат}}$ криогелей от концентрации ПВС ($C_{\text{ПВС}}$) при относительной деформации $\gamma = 0.1$ (рис. 1). Видно, что величина $G_{\text{стат}}$ увеличивается с ростом концентрации ПВС, что свидетельствует об упрочнении геля с ростом концентрации полимера [10].

Измерения проводили на лабораторной установке, специально организованной на базе штатива “Реокинетика” таким образом, чтобы использовать в обоих случаях (ДИ и СИ) единообразно подготовленные химически и геометрически одинаковые образцы, а также идентичные деформирующие пуансоны (диаметр 8 мм) [11, 12]. Также одинаковыми были измерительные ячейки (диаметр 10 мм) и уровни их заполнения при СИ и ДИ.

Стенд динамических испытаний

На стержнях штатива (рис. 2) на разной высоте установлены три горизонтальные платфор-

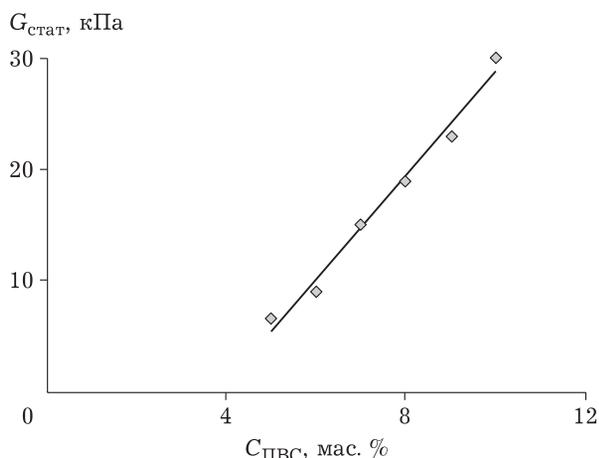


Рис. 1. Зависимость статического модуля упругости ($G_{\text{стат}}$) криогелей от концентрации поливинилового спирта ($C_{\text{ПВС}}$) при относительной деформации $\gamma = 0.1$.

мы. На нижней платформе расположен электро-механический блок, в котором присутствуют два электродинамических преобразователя. Они состоят из катушек, помещенных в магнитный зазор на противоположных торцах цилиндрического постоянного магнита с магнитопроводом. Одна из катушек служит для возбуждения механических колебаний, а другая используется для регистрации амплитуды возникающего движения. Катушки соединены друг с другом стержнем, который проходит внутри канала в теле магнита. К этому стержню с внешней стороны присоединен держатель измерительной ячейки, и они вместе образуют механическую колебательную систему. Последняя присоединена к неподвижному корпусу магнитопровода с помощью плоских пружин. Неподвижные магнит и корпус жестко соединены между собой.

На одну из катушек подавали переменное напряжение от генератора звуковой частоты, и она начинала вибрировать в зазоре между магнитом и магнитопроводом. Синхронно с ней колебался осевой стержень, измерительная ячей-

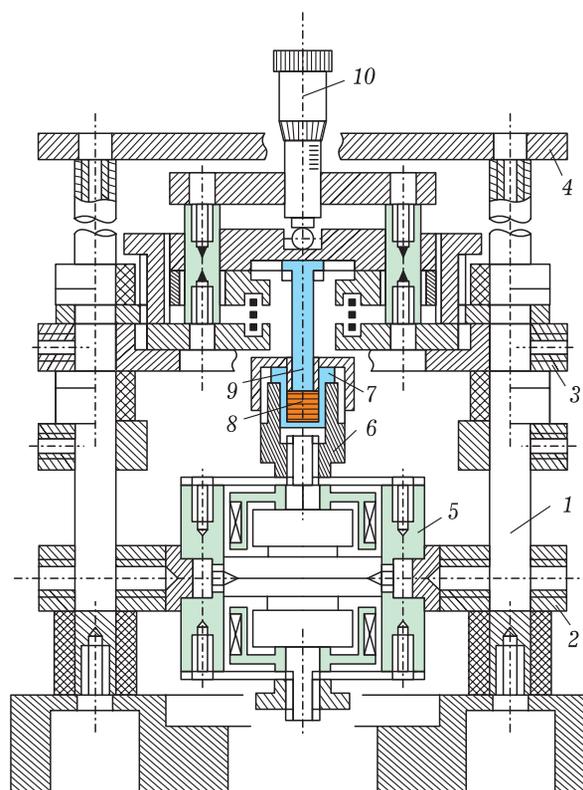


Рис. 2. Устройство динамических испытаний криогелей: 1 – вертикальные стержни; 2 – нижняя платформа; 3 – платформа для установки динамического датчика силы; 4 – верхняя платформа штатива; 5 – блок электро-механических преобразователей; 6 – держатель ячейки; 7 – ячейка; 8 – образец; 9 – зонд-пуансон; 10 – микрометр.

ка и катушка измерительного преобразователя, в которой при этом возникала электродвижущая сила (ЭДС), пропорциональная амплитуде и скорости движения. Наведенную ЭДС измеряли вольтметром.

Подобную конструкцию использовал А. Б. Каплун для построения работающего в резонансном режиме датчика вязкости с погруженным зондом [13]. В рассматриваемом в настоящей работе устройстве электромеханический блок работает на нерезонансной частоте, приводит в колебательное движение весь образец и задает амплитуду деформации. В ходе эксперимента эту амплитуду изменяли, регулируя напряжение питания возбуждающей движение катушки.

В процессе измерения образец соприкасается с торцом пробного тела (пуансона) в виде стержня (зонда), который соединен с жестким чувствительным элементом датчика силы – пластиной из пьезокерамики. Корпус датчика силы подпружинен и может вертикально перемещаться на направляющих стержнях с помощью микрометра. Цилиндрическая пружина расположена между неподвижной средней платформой и корпусом датчика, а микрометр закреплен в верхней неподвижной платформе и соединен с корпусом датчика силы через шаровой подшипник. Измерительная ячейка, пуансон, датчик силы, шаровой подшипник и микрометр расположены на одной вертикальной оси.

При разных положениях пуансона фиксировали показания датчика силы, постепенно опуская образец в измерительную ячейку. В результате получали зависимость выходного сигнала динамического датчика силы ($U_{F_{дин}}$) от положения пуансона. Механические напряжения (τ) и деформация (γ) образца пропорциональны силе (F), амплитуде смещения (ξ) и значениям соответствующих электрических сигналов – напряжений (U), а соотношение τ/γ с учетом формфактора, пропорционально динамическому модулю упругости.

Стенд статических испытаний

Так же, как и в случае ДИ, основой установки СИ является стенд-штатив “Реокинетика” (рис. 3). На нижней платформе расположен статический датчик силы (электронные весы). Перемещение также расположенного сверху пуансона производили с помощью микрометра.

В процессе измерения образец деформировали до заданной величины (γ_0). При этом в нем возникало начальное напряжение (τ_0), которое

вследствие внутренней перестройки структуры вещества с течением времени (t) уменьшалось (релаксировало) до величины τ .

Слой геля толщиной h_0 (высота образца) помещали в измерительную ячейку. Ее устанавливали на центр чашки весов и обнуляли показания. Ориентированный пуансон скольжением на вертикальных стержнях штатива подводили к поверхности образца. Далее вращением головки микрометра добивались их соприкосновения и, продолжая вертикальное движение, создавали деформацию.

После контакта пуансона с поверхностью образца регистрировали показание весов m_1 , соответствующее начальному (максимальному) напряжению τ , возникающему в материале в начальный момент времени, соответствующее деформации h_1 . Далее, дискретно увеличивали деформацию с шагом 0.1 мм (h_2, h_3, \dots, h_n). Каждое последующее показание весов (m_2, m_3, \dots, m_n) регистрировали через 10 с после фиксации соответствующего положения микрометра. В результате получали зависимость сигнала

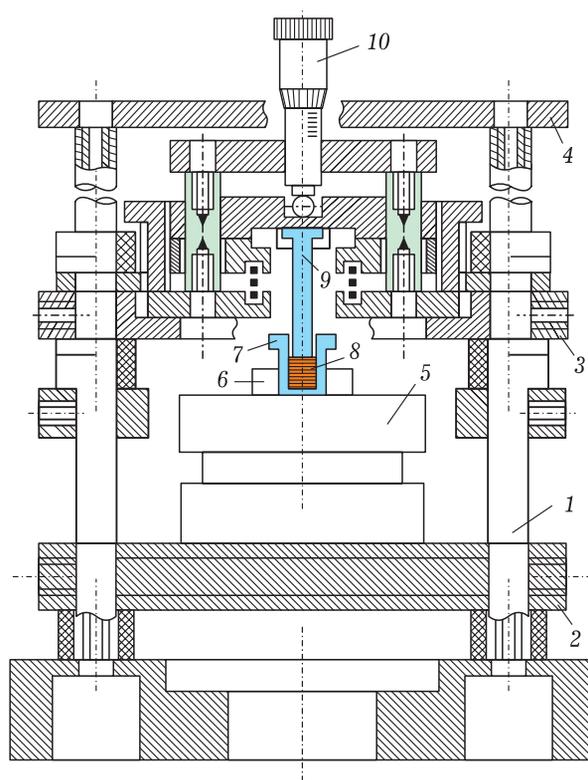


Рис. 3. Схема установки для измерения модуля упругости статическим методом: 1 – вертикальные стержни; 2 – платформа датчика силы; 3 – вертикально подвижная платформа; 4 – верхняя платформа штатива; 5 – статический датчик силы; 6 – держатель ячейки; 7 – ячейка; 8 – образец; 9 – пуансон; 10 – микрометр.

статического датчика силы (F) от положения пуансона.

Зная начальную высоту образца h_0 , ее изменение при деформации и соответствующее показание весов, по формуле Гука рассчитывали модуль упругости, кПа: $G_{\text{стат}} = \tau/\gamma$, где $\tau = mg/s$ – напряжение, возникающее при заданной величине относительной деформации γ ; $\gamma = (h_0 - h)/h_0$; g – ускорение свободного падения; $s = \pi r^2$ – площадь торцевой поверхности пуансона [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведены зависимости сигнала динамического датчика силы от глубины погружения пуансона, зафиксированные для образца криогеля ($C_{\text{ПВС}} = 10$ мас. %) при различных значениях амплитуды колебаний зонда. График представляет собой семейство возрастающих линий,

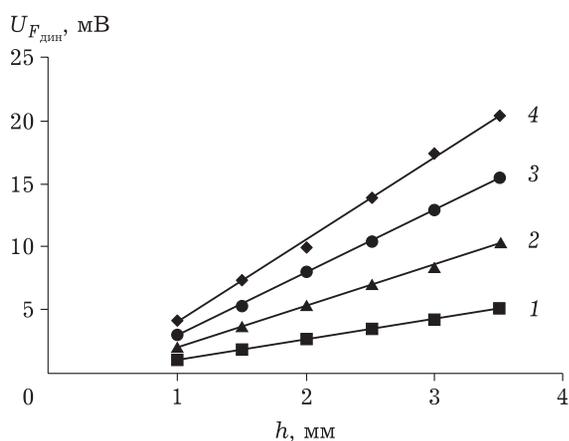


Рис. 4. Зависимость сигнала динамического датчика силы ($U_{F_{\text{дин}}}$) от глубины погружения пуансона (h) для различных значений амплитуды колебаний зонда: 0.2 (1); 0.4 (2); 0.6 (3); 0.8 мм (4).

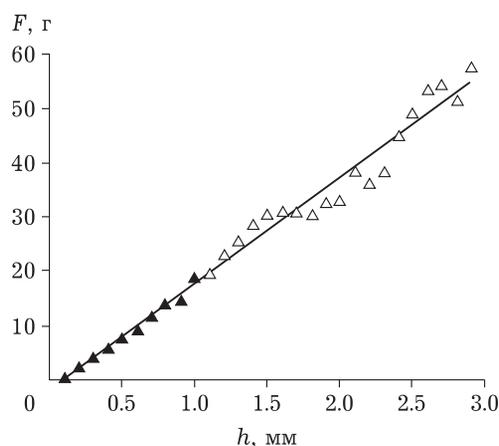


Рис. 5. Зависимость сигнала статического датчика силы от глубины погружения пуансона (h).

которые аппроксимируются уравнениями линейной регрессии: $U_{F_{\text{дин}}} = hB_{\text{дин}} + A$ с коэффициентом корреляции R не менее 0.98, где $B_{\text{дин}}$ – угловой коэффициент корреляционных зависимостей сигналов динамического датчика силы; A – константа. Отсутствующая на рисунке гипотетическая область их пересечения соответствует моменту соприкосновения пуансона с образцом.

На рис. 5 приведена зависимость сигнала статического датчика силы от глубины погружения пуансона, полученная для такого же образца. На графике зависимости можно выделить начальный участок, соответствующий области линейной обратимой деформации (глубина погружения пуансона h – от 0 до 1.5 мм). Эта часть зависимости также удовлетворительно аппроксимируется уравнением линейной регрессии: $F = hB_{\text{стат}} + C$, где $B_{\text{стат}}$ – угловой коэффициент корреляционных зависимостей сигналов статического датчика силы; C – константа.

В табл. 1 приведены угловые коэффициенты корреляционных зависимостей сигналов динамического и статического датчиков от положения пуансона в ячейках с гелями ($C_{\text{ПВС}} = 6, 7$ и 10 мас. %). В данном случае при ДИ использовалась минимальная частота (20 Гц).

На рис. 6 представлена зависимость угловых коэффициентов $B_{\text{дин}}$ от $B_{\text{стат}}$. Она достаточно близка к прямой линии, параметры аппроксимации уравнения $B_{\text{стат}} = AB_{\text{дин}} + B$, где A и B – константы, приведены в табл. 2. Коэффициент корреляции $R = 0.99891$.

Из результатов статических измерений по закону Гука получается абсолютное значение статического модуля упругости $G_{\text{стат}}$. Измерение $|G_{\text{стат}}|$ предлагаемым вариантом динамиче-

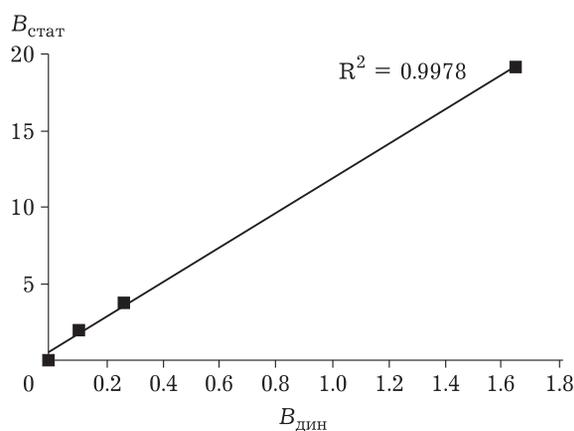


Рис. 6. Корреляция результатов статического ($B_{\text{стат}}$) и динамического измерений ($B_{\text{дин}}$) модуля упругости криогелей.

ТАБЛИЦА 1

Влияние состава криогеля на угловые коэффициенты корреляционных зависимостей сигналов динамического ($B_{\text{дин}}$) и статического ($B_{\text{стат}}$) датчиков силы

Образец	Концентрация ПВС, мас. %	$B_{\text{дин}}$	$B_{\text{стат}}$
1	10	1.65	19.20
2	7	0.26	3.83
3	6	0.10	1.98
4	0	0	0

ТАБЛИЦА 2

Параметры аппроксимации уравнения зависимости $B_{\text{дин}}$ от $B_{\text{стат}}$

№	Параметр	Величина	Ошибка среднеквадратичная
1	A	0.55223	0.31383
2	B	11.34381	0.37509

ского метода является относительным. Получение абсолютных значений динамического модуля упругости $|G_{\text{дин}}|$ возможно с использованием эталона с известной упругостью. Отношение абсолютных значений статического и динамического модулей упругости различных образцов криогелей равно отношению угловых коэффициентов рассмотренных корреляционных зависимостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана конструкция устройства динамических испытаний криогелей, основными элементами которого являются пьезокерамический датчик силы и электромеханический источник механических колебаний. Показана линейная корреляция результатов статических и динамических измерений модуля упругости криогелей поливинилового спирта.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Крутин В. Н. Колебательные реометры. М.: Машиностроение, 1985. 160 с.
- 2 Колешко В. М., Сунка В. Я., Полынькова Е. В., Крупская Е. В. Проектирование интеллектуальных сенсорных систем измерения вязкости. Минск: Изд-во БНТУ, 2010. 81 с.
- 3 Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 536 с.
- 4 Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Dolgikh S. N. Cryogels – promising material for underground works in permafrost // Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. S. Lombardi, L.K. Altunina, S.E. Beaubien (Eds.). NATO Science Series. IV. Earth and Environmental Sciences. Springer, 2006. Vol. 65. P. 103–110.
- 5 Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Долгих С. Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород // Гидротехника. 2010. № 3. С. 56–60.
- 6 Deville S. Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use. Applications in Materials Science, Life Science, Earth Science, Food Science, and Engineering. Springer, 2017. 598 p.
- 7 Peppas N. A. Reinforced uncross-linked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: A short review // J. Contr. Release. 1991. Vol. 16, No. 4. P. 305–310.
- 8 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.
- 9 Lozinsky V. I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // Gels. 2020. Vol. 6, No. 3. Article 29. P. 1–59.
- 10 Фуфаева М. С., Кашлач Е. С., Манжай В. Н., Алтунина Л. К. Новый критерий для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 3. С. 315–320.
- 11 Kozhevnikov I. S., Bogoslovsky A. V., Altunina L. K., Stasyeva L. A. Double resonance method for determination of gel point // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2019. Vol. 12, No. 2. P. 160–165.
- 12 Bogoslovsky A. V., Kozhevnikov I. S., Altunina L. K. Double-probe viscometer for rheokinetic measurements // AIP Conference Proceedings of the International Symposium on the Hierarchical Materials: Development and Applications for New Technologies and Reliable Structures. 2018. Tomsk, 01–05 October, 2018. P. 020036-1–020036-4.
- 13 А.с. СССР 609078, 1978. Каплун А. Б. Вибрационное устройство для определения физических свойств веществ.
- 14 Малкин А. Я. Основы реологии. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2018. 336 с.
- 15 Malkin A. Ya., Isayev A. I. Rheology: Concepts, Methods and Applications. Toronto: ChemTec, 2006. 474 p.