

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ВОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2023 г. С. А. Вшивков^{а,*}, Е. В. Русинова^а

^аУральский федеральный университет
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Россия

*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Изучены реологические свойства системы поливиниловый спирт–вода в магнитном поле и в его отсутствие. Обнаружено, что магнитное поле приводит к увеличению вязкости системы и к изменению морфологии образующихся в растворах надмолекулярных частиц. Концентрационная зависимость относительной вязкости описывается кривой с максимумом.

DOI: 10.31857/S2308112023700311, EDN: UZCLTX

ВВЕДЕНИЕ

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [1–6]. Если такая макромолекула помещена в магнитное поле, то на нее действует сила, вызывающая ее вращение. Причина – магнитная анизотропия молекулы, вызванная магнитной анизотропией химических связей. Влияние поля заключается в повороте (ориентации) макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости для данных макромолекул. При этом необходимо соблюдение следующих условий: частица должна быть анизодиаметричной; объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины; среда должна быть маловязкой.

В работах С.А. Вшивкова с сотрудниками [1–3] проведены систематические исследования влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов эфиров целлюлозы. Обнаружено, что магнитное поле вызывает смену типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, значительное повышение температуры образования жидкокристаллических фаз, увеличение размеров ассоциатов макромолекул, а также рост вязкости растворов. Явление ориентации в магнитном поле было обнаружено в суспензиях полимерных волокон [7], в растворах молекул фибрина [8], изотактического полипропилена [9], изотактического полистирола [10], полиэтилентерефталата [11], полиэтилен-2,6-нафталата [12], коллагена [13], синдиотактического

полистирола [14], низкомолекулярного полиэтилена [15]. В работах [16–18] представлены сведения о влиянии магнитного поля на механические свойства, скорость кристаллизации и структуру растворов кристаллизующихся полимеров. В работе [19] впервые показано, что магнитное поле приводит также к ассоциации макромолекул и к увеличению вязкости растворов полиэлектролитов: водных растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Впервые для систем с кристаллическим разделением фаз: ПЭ–*o*-ксилол, ПЭ–*n*-гексан, ПЭ–хлороформ, ПЭ–*o*-дихлорбензол, ПЭГ–1,4-диоксан, ПЭГ–толуол обнаружено [20], что магнитное поле повышает температуру кристаллизации ПЭ и ПЭГ из растворов и расплавов. Для систем ПЭ–растворители рассчитаны концентрационные зависимости параметра Флори–Хаггинса, которые свидетельствуют об ухудшении взаимодействия между компонентами в магнитном поле. Магнитное поле приводит к уменьшению энтропии кристаллизации ПЭ на величину ориентационной энтропии ΔS_{opI} . С повышением концентрации ПЭ величина ΔS_{opI} , свидетельствующая о дополнительном упорядочении структурных элементов в магнитном поле, возрастает. Магнитное поле способствует значительному уменьшению размеров сферолитов ПЭГ, увеличению частоты нуклеации и степени кристалличности ПЭГ. Однако данные о реологическом поведении в магнитном поле для систем с кристаллическим разделением фаз отсутствуют.

Цель настоящей работы – исследование реологических свойств системы с кристаллическим

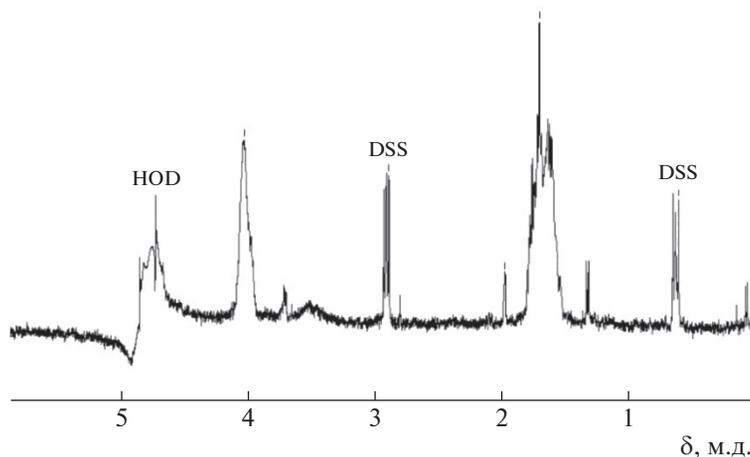


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H образца поливинилового спирта. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

разделением фаз поливиниловый спирт–вода в магнитном поле и его отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали поливиниловый спирт с молекулярной массой $M_n = 6 \times 10^4$ Акционерного общества “Вектон” (Санкт-Петербург, ГОСТ 10779-78). Молекулярную массу ПВС рассчитывали по характеристической вязкости водных растворов $[\eta] = 0.96$ дл/г, определенной при 298 К, с использованием констант Куна–Марка–Хаувинка $K_n = 2 \times 10^{-4}$ дл/г и $\alpha = 0.77$ [21]. Элементный анализ пленок ПВС проводили с помощью автоматического анализатора фирмы “Perkin Elmer”. Содержание углерода в полимере составило 51.31%, а содержание водорода – 9.16%, что соответствует соотношению этих элементов в звене ПВС. Спектр ЯМР ^1H записывали на спектрометре “Bruker DRX-400”. Образцы растворяли в D_2O (10 мг/мл), в качестве внутреннего стандарта использовали натрий 3-(триметилсилил)-1-пропансульфонат (DSS). Ацетильные группы в полимере не обнаружены, сигнал при 2.09 м.д. отсутствует (рис. 1).

Растворителем служила дистиллированная вода. О чистоте растворителя судили по показателю преломления, который измеряли с помощью рефрактометра Аббе NAR-2Т. Растворы ПВС готовили в стеклянных запаянных ампулах при 358 К в течение нескольких суток. Температуру фазового разделения T_f растворов, мутнеющих при охлаждении, определяли методом точек помутнения (метод Алексеева), согласно которому за T_f принимали температуру начала помутнения [1]. Скорость понижения температуры составляла 12 град/ч. Помутнение растворов было обратимым. Структуру растворов и морфологию образующихся в растворах надмолекулярных частиц

изучали методом поляризационной микроскопии в скрещенных поляроидах на микроскопе “OLYMPUS BX-51”.

Вязкость измеряли с помощью модифицированного реометра “Rheotest RN 4.1”, рабочий узел которого был изготовлен из маломанитного вещества латуни. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства растворов использовали магнит, создающий магнитное поле с напряженностью $H = 3.7$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора. Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя. При работе генератора возникает тормозящий момент, который называется электромагнитным моментом M_e . Электромагнитный момент задается [22] формулой

$$M_e = \frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a} \Phi \cdot I_y = K \cdot \Phi \cdot I_y, \text{ в которой } p -$$

число пар полюсов, N – число проводников обмотки, $2a$ – число параллельных ветвей, Φ – магнитный поток, I_y – ток якоря. Так как величины p , N , $2a$ постоянны для данного устройства,

величина $K = \frac{pN}{2\pi \cdot 9,81a}$ является постоянной.

Магнитный поток определяется [22] как $\Phi = BS \cos \alpha$, где B – магнитная индукция; S – площадь контура, пересекаемого векторами магнитной индукции; α – угол между вектором магнитной индукции и нормалью к поверхности контура. Поскольку якорь замкнут сам на себя,

$$I_y = \frac{E}{R} = \frac{pN}{60aR} n\Phi \text{ (} E \text{ – э.д.с. генератора, } R \text{ – электрическое сопротивление якоря, } n \text{ – частота вращения якоря (ротора)).}$$

После преобразования и замены B на H по формуле $B = \mu_0 \mu H$ (μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, μ – магнитная проницаемость среды), объединяя все постоян-

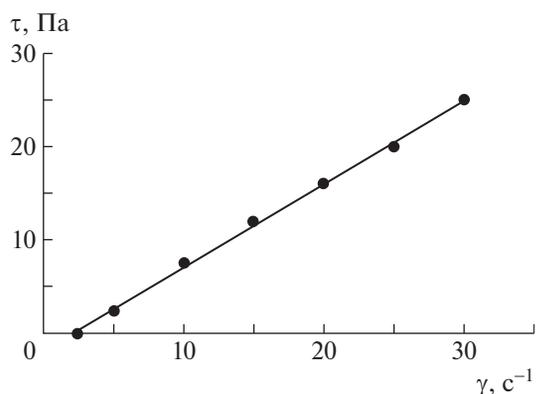


Рис. 2. Корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига.

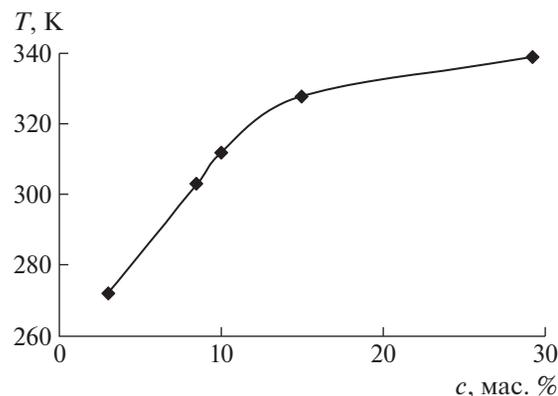


Рис. 3. Концентрационная зависимость температуры кристаллизации ПВС из водных растворов.

ные, получаем $M_e = K' \mu^2 H^2 n$, где $K' = \frac{\rho^2 N^2}{120\pi \cdot 9.8 l a^2 R} \mu_0^2 S^2 \cos^2 \alpha$.

Напряженность магнитного поля постоянна. Магнитная проницаемость μ некоторых слабо магнитных веществ (воздух, вода, азот) при $T = 293$ К отличается от единицы в пятом–шестом десятичном знаке после запятой [23]. Следовательно, изменение среды практически не должно влиять на электромагнитный момент, который должен зависеть только от частоты вращения ротора. Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Аналогичные измерения проводили для воды, ДМФА и глицерина. Все данные по электромагнитному моменту совпали. Корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига приведена на рис. 2.

В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемое значение оказывается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. Истинное значение напряжения сдвига для растворов получали как разницу между измеренной величиной и определенной по корректировочной зависимости для одной и той же скорости сдвига. Перед началом измерений все растворы поливинилового спирта выдерживали при 328 К в течение нескольких часов, затем помещали раствор в измерительный узел и термостатировали при 298 К в течение 15 мин. Вязкость определяли в течение 300 с при увеличении скорости сдвига от 0 до 15 с^{-1} . Аналогично выполняли эксперимент в магнитном поле. Раствор помещали в измерительный узел, находящийся в магнитном поле, и термостатировали при 298 К в течение 15 мин в

поле. Затем в течение 300 с измеряли вязкость в поле при повышении скорости сдвига от 0 до 15 с^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальный фазовый анализ системы ПВС–вода был проведен В.И. Клепиным [24]. Было показано, что ПВС в водных растворах кристаллизуется при охлаждении, т.е. данная система характеризуется кристаллическим разделением фаз. На рис. 3 представлена концентрационная зависимость температуры кристаллизации ПВС из водных растворов. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [24].

Микрофотографии надмолекулярных частиц, образовавшихся в растворах ПВС при их медленном охлаждении в течение нескольких часов приведены на рис. 4. Из данных микроскопии следует, что при фазовом разделении водных растворов ПВС возникают анизотропные образования – кристаллиты.

Типичные зависимости вязкости водных растворов ПВС от скорости сдвига, определенные вне поля показаны на рис. 5. Видно, что при увеличении скорости сдвига вязкость растворов уменьшается, т.е. течение является неньютоновским. Это обусловлено разрушением исходной структуры растворов и ориентацией макромолекул по направлению течения.

Концентрационная зависимость вязкости водных растворов ПВС представлена на рис. 6, из которого следует, что с ростом концентрации вязкость увеличивается, что обусловлено усилением межцепного взаимодействия и образованием ассоциатов макромолекул.

На рис. 7 приведены микрофотографии надмолекулярных частиц, образующихся в растворах ПВС после их деформирования в магнитном поле. После сдвигового деформирования в магнитном поле в растворах ПВС возникают анизодиа-

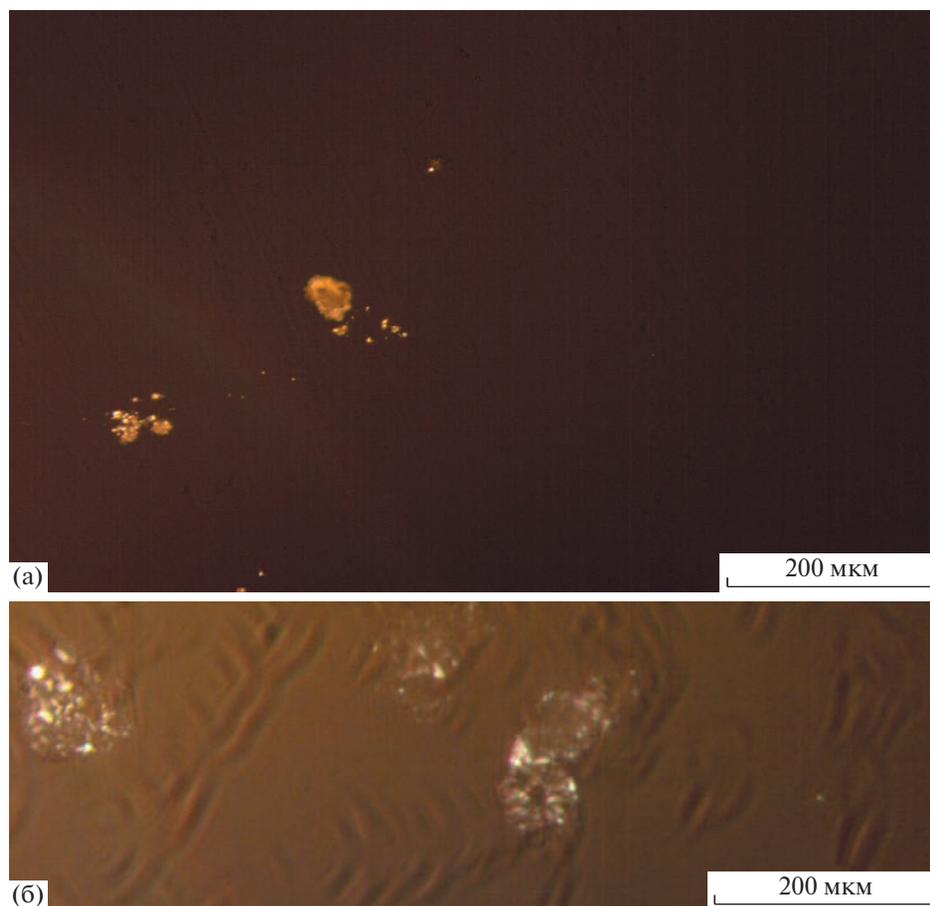


Рис. 4. Микрофотографии надмолекулярных частиц, образующихся в растворах ПВС с концентрацией 5.00 (а) и 1.45% (б). Поляриды скрещены.

метрические надмолекулярные образования, более крупные, чем образования, появляющиеся вне поля.

В работах [25, 26] показано, что структурообразование в водных растворах ПВС может проис-

ходить при их длительном (более 1 ч) течении в турбулентном потоке с большой скоростью деформирования. Скорость вращения мешалки при перемешивании растворов ПВС составляла 1500 об/мин. Аналогичные результаты получены

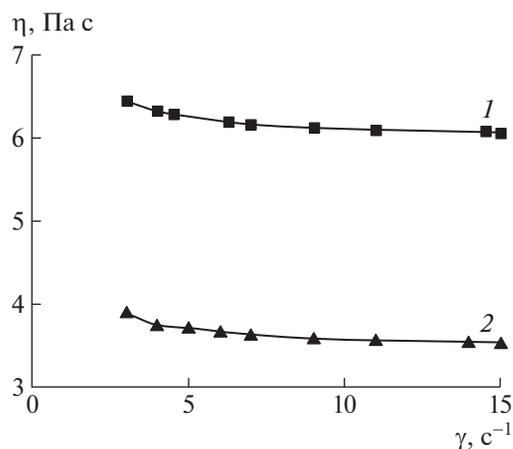


Рис. 5. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПВС. $c = 18.5$ (1) и 16.1% (2), $H = 0$.

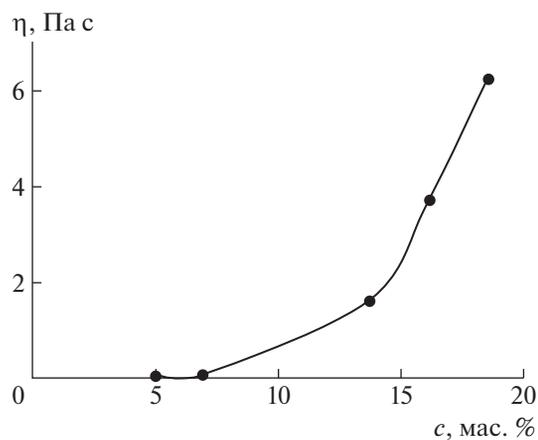


Рис. 6. Концентрационная зависимость вязкости растворов ПВС. $\gamma = 5 \text{ c}^{-1}$, $H = 0$.

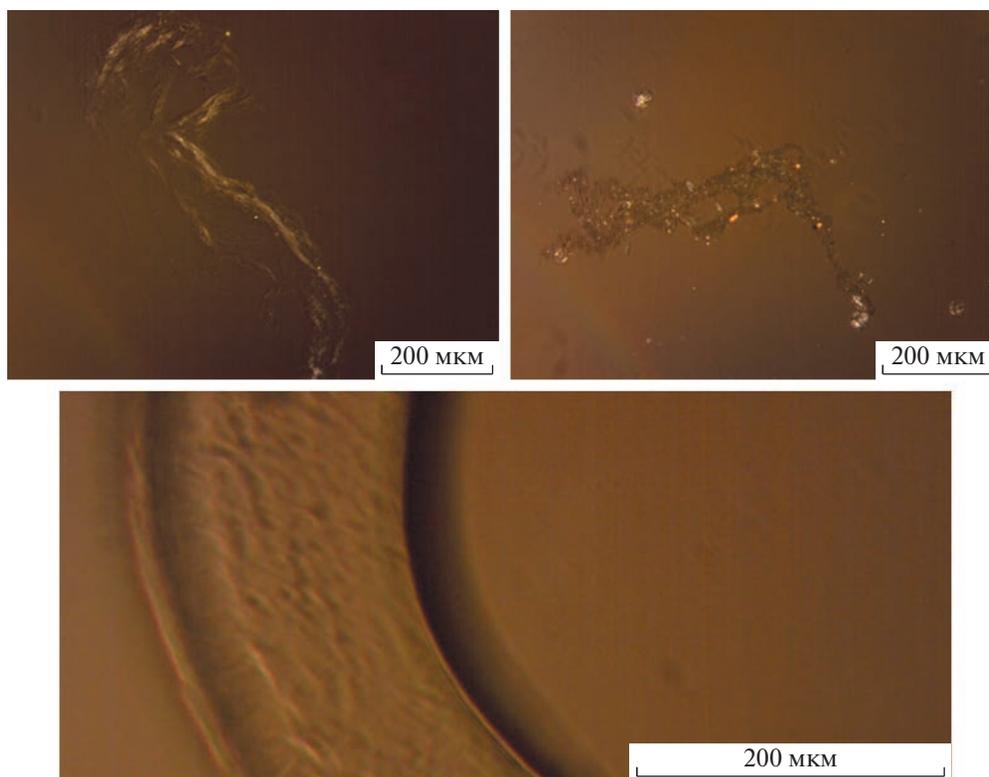


Рис. 7. Микрофотографии надмолекулярных частиц, образующихся в растворах ПВС после их деформирования в магнитном поле. $c = 5.00\%$, $H = 3.7$ кЭ. Поляроиды скрещены.

в работе [27], где скорость перемешивания составляла 2800 об/мин. В настоящей работе течение было ламинарным, скорость сдвига очень мала ($0-15 \text{ с}^{-1}$), а время эксперимента составляло 5 мин. Следовательно, причина возникновения крупных анизотропных надмолекулярных образований заключается не в воздействии гидродинамического поля, а во влиянии магнитного поля. Термостатирование и деформирование растворов в магнитном поле вызывает дополнительную ориентацию макромолекул, усиление межцепного взаимодействия и образование надмолекулярных частиц. Аналогичные данные получены для ряда других систем полимер–растворитель [2, 28, 29]. Указанные изменения должны приводить к увеличению вязкости.

Зависимости вязкости водных растворов ПВС от скорости сдвига, определенные как в магнитном поле, так и вне поля, представлены на рис. 8, из которого следует, что наложение магнитного поля вызывает рост вязкости растворов. Это обусловлено дополнительной ориентацией диамагнитных макромолекул в поле, что приводит к увеличению межцепного взаимодействия и образованию надмолекулярных частиц. Аналогичные изменения обнаружены для ряда других систем полимер–растворитель [2, 3, 28, 29].

Полученные результаты использованы для построения концентрационной зависимости относительной вязкости η/η_0 растворов ПВС (η – вязкость раствора в магнитном поле, η_0 – вязкость раствора вне поля). Эта зависимость показана на рис. 9. Видно, что концентрационная зависимость относительной вязкости системы ПВС–вода описывается кривой с максимумом. Аналогичная зависимость обнаружена и для других систем полимер–растворитель [2, 3, 28, 29]. Увеличение относительной вязкости с повышением концентрации обусловлено усилением взаимодействия между макромолекулами ПВС. Дальнейшее уменьшение относительной вязкости с ростом концентрации полимера вызвано образованием флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов в системе и ослабляющей влияние магнитного поля. Действительно, согласно критерию Дебая, при $c^* \geq 1/[\eta]$ начинается соприкосновение макромолекулярных клубков. Для изученной системы ПВС–вода этот процесс начинается при концентрациях больше 1 г/дл. При дальнейшем повышении концентрации полимера в растворах образуется флуктуационная сетка зацеплений макромолекул. Механизм образования сетки зацепления и ее параметры для системы ПВС ($M = 1.3 \times 10^5$)–вода рассмотрены в работе [30] с при-

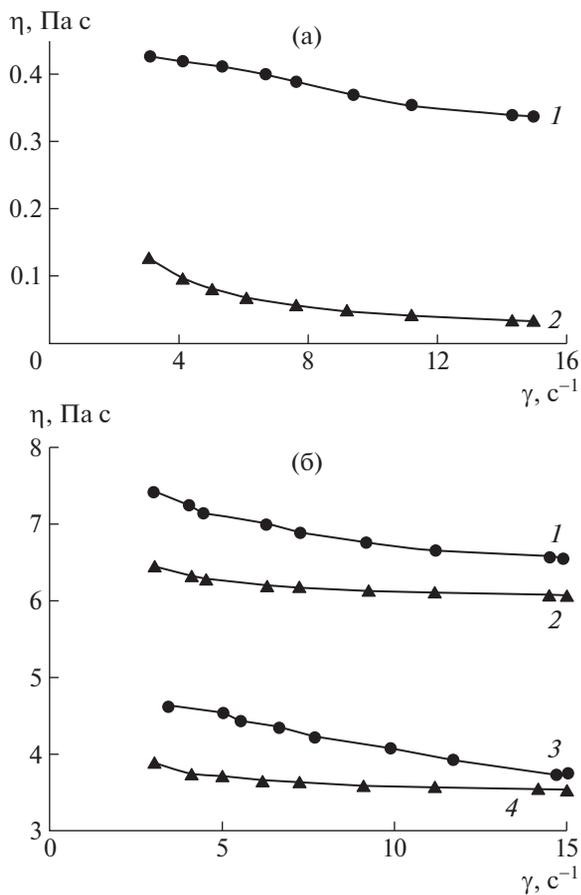


Рис. 8. Зависимости вязкости водных растворов ПВС от скорости сдвига. а: $c = 6.86$ мас.%, $H = 3.6$ (1) и 0 кЭ (2); б: $c = 16.1$ (3, 4) и 18.5 мас. % (1, 2), $H = 3.6$ (1, 3) и 0 кЭ (2, 4).

менением методов статического и динамического светорассеяния. Обнаружено, что, начиная с концентрации более 0.4 г/дл, в растворах появляются кооперативные диффузионные процессы и возникает флуктуационная полимерная сетка. Число физических узлов (межмолекулярных водородных связей) и простых зацеплений молекул увеличивается с ростом концентрации полимера. Возникающие зацепления не стабильны, но влияют на характер светорассеяния. Среднее расстояние между двумя ближайшими зацеплениями при 298 К составляет около 60 нм. С повышением концентрации ПВС от 0.6 до 3 г/дл густота сетки увеличивается в 6 раз [30]. Именно увеличение плотности сетки препятствует ориентации макромолекул в магнитном поле.

С ростом скорости сдвига влияние ориентационных процессов на относительную вязкость увеличивается. Так, для расплавов полимеров установлено [1], что механическое воздействие (деформации растяжения, сдвига) приводит к следующим явлениям: уменьшается индукцион-

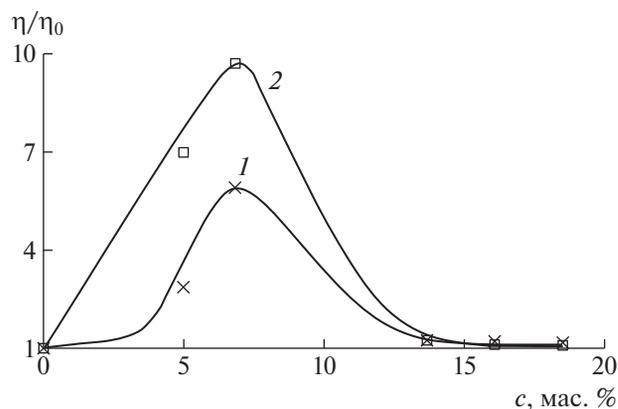


Рис. 9. Концентрационные зависимости относительной вязкости системы ПВС – вода. $\gamma = 5$ (1) и 10 с^{-1} (2).

ный период кристаллизации; повышается температура кристаллизации (на десятки градусов); увеличивается скорость роста зародышей на два–четыре порядка; возрастает скорость нуклеации на один–два порядка; уменьшается критический размер зародышей новой фазы. Наиболее интенсивно динамическое структурообразование проявляется в области умеренно концентрированных растворов [31]. В работах [32–34] проведены систематические исследования кристаллизации полиэтилена из текущих растворов. Обнаружено, что при течении скорость кристаллизации возрастает на несколько десятичных порядков. Ускорение кристаллизации при повышении скорости течения было также обнаружено в растворах полипропилена, полиэтиленоксида [35], поли-*n*-фенилентерфталамида [36]. При наложении магнитного поля ориентация макромолекул усиливается, что способствует дополнительному образованию и росту зародышей новой фазы. Все эти процессы приводят к увеличению относительной вязкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые изучены реологические свойства системы кристаллизующийся полимер–растворитель в магнитном поле. Обнаружено, что магнитное поле приводит к увеличению вязкости системы ПВС–вода. Это обусловлено дополнительной ориентацией диамагнитных макромолекул в поле, что приводит к увеличению межцепного взаимодействия и образованию надмолекулярных частиц. Концентрационная зависимость относительной вязкости описывается кривой с максимумом. Возрастание относительной вязкости с повышением концентрации обусловлено усилением взаимодействия между макромолекулами ПВС. Причиной дальнейшего уменьшения относительной вязкости с ростом концентрации

полимера является образование флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов в системе и ослабляющей влияние магнитного поля. Наложение магнитного поля приводит к изменению морфологии и увеличению размеров образующихся в растворах надмолекулярных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vshivkov S.A.* Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields. Newcastle: Cambridge Scholars Publ., 2019.
2. *Vshivkov S., Rusinova E.* // Liquid Crystals. / Ed. by Pankaj Kumar Choudhury, Abdel-Baset M.A. Ibrahim. London: IntechOpen, 2022. P. 1.
3. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V.* // Polymer Rheology / Ed. by J.L. Rivera-Armenta, B.A. Salazar Crus. London: InTechOpen, 2018. P. 3.
4. *Kimura T.* // Polym. J. 2003. V. 35. № 11. P. 823.
5. *Moore J.S., Stupp S.I.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
6. *Yamato M., Kimura T.* // Polymers. 2020. V. 12. № 7. P. 1491.
7. *Kimura T., Yamato M., Koshimizu W., Koike M., Kawai T.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 2. P. 858.
8. *Yamagishi A., Takeuchi T., Higashi T., Date M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. № 7. P. 2280.
9. *Kawai T., Kimura T.* // Polymer. 2000. V. 41. № 1. P. 155.
10. *Ezure H., Kimura T., Ogawa S., Ito E.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3600.
11. *Kimura T., Kawai T., Sakamoto Y.* // Polym. Commun. 2000. V. 41. № 2. P. 809.
12. *Sata H., Kimura T., Ogawa S., Yamato M., Ito E.* // Polymer. 1996. V. 37. № 10. P. 1879.
13. *Guo C., Kaufman L.J.* // Biomaterials. 2007. V. 28. № 6. P. 1105.
14. *Naga N., Saito Y., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M.* // Polym. J. 2016. V. 48. № 144. P. 709.
15. *Naga N., Ishikawa G., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M.* // Polymer. 2013. V. 54. № 2. P. 784.
16. *Родин Ю.П.* // Механика композитных материалов. 1991. № 3. С. 490.
17. *Kimura T.* // Mater. Trans. 2003. V. 44. № 12. P. 2520.
18. *Мирошниченко В.Ф., Семенюк Н.И.* // Пласт. массы. 1970. № 10. С. 35.
19. *Вишивков С.А., Русинова Е.В., Абу Салех А.С.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1349.
20. *Vshivkov S.A., Zhernov I.V., Nadol'skii A.L., Mizunov A.S.* // Polymer Science A. 2017. V. 59. № 4. P. 465.
21. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
22. *Сивухин Д.И.* Общий курс физики. М.: Физматлит, 2004. Т. 3.
23. *Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г.* Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1988.
24. *Klenin V.I.* Thermodynamics of Systems Containing Flexiblechain Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1999.
25. *Кленин В.И., Колниболотчук Н.К., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 389.
26. *Колниболотчук Н.К., Кленин В.И., Френкель С.Я.* // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 5. С. 865.
27. *Yamaura K., Matsuzawa S., Go Y.* // Kolloid. Z. Z. Polymere. 1970. V. 240. № 1–2. P. 820.
28. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // Polymer Science. A. 2012. V. 54. № 11. P. 827.
29. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // Eur. Polym. J. 2014. V. 59. № 3. P. 326.
30. *Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1035.
31. *Natsusawa Sh., Umeda G.* // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 2009.
32. *Pennings A.J., Kiel A.M.* // Koll. Z. Z. Polym. 1965. V. 205. № 2. P. 160.
33. *Pennings A.J.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. № 2. P. 389.
34. *Pennings A.J., Van der Mark J.M.A., Booij H.C.* // Kolloid. Z. Z. Polym. 1970. V. 236. № 1. P. 99.
35. *McHugh A.J.* In Integration of Fundamental Polymer Science Technology-2. Proceedings of Int. Meet. 1988. P. 371.
36. *Takahashi T., Jamamoto H., Juone K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 1. P. 115.