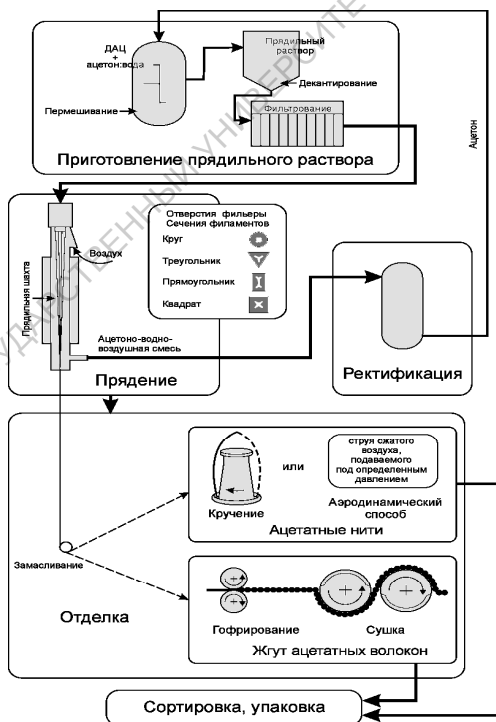


ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

А.Б. Шиповская

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ



УДК 547.458:532.135(075.8)  
ББК 24.7я73  
Ш 69

**Шиповская А.Б.**

Ш 69 Реологические свойства растворов и расплавов волокнообразующих полимеров: Учебно-методич. пособие. Саратов: Саратовск. госуниверситет, 2015. – 37 с.: ил.

В пособии приведены общие сведения о волокнообразующих полимерах. Рассмотрены способы формования химических волокон. Описаны реологические свойства растворов и расплавов волокнообразующих полимеров.

В практической части приведены лабораторные работы, описывающие экспериментальные методики изучения реологических свойств растворов волокнообразующих полимеров на примере полисахаридов (ацетатов целлюлозы, метилцеллюлозы).

*Учебно-методическое пособие рекомендовано учебно-методической комиссией Института химии Саратовского государственного университета для бакалавров, магистрантов и аспирантов, обучающихся по направлению подготовки «Химия»*

Саратов 2015

## 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРАХ

Волокнообразующие полимеры – природные, искусственные или синтетические полимеры, используемые для формования химических волокон. Полимер является волокнообразующим, т.е. из него может быть получено волокно, если одновременно выполняются следующие условия:

- возможность перевода полимера в вязкотекучее состояние плавлением или растворением;
- линейная конформация макромолекул с минимальным числом разветвлений;
- сравнительно высокая молекулярная масса (степень полимеризации) и узкое молекулярно-массовое распределение;
- сравнительно высокая гибкость макромолекулярной цепи;
- регулярная, а в некоторых случаях стереорегулярная структура;
- наличие полярных и реакционноспособных групп.

Волокнообразующие полимеры должны плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях, образуя достаточно вязкие концентрированные растворы. Для придания полимеру формы волокна необходимо, чтобы отдельные макромолекулы или их домены в растворе (расплаве) могли перемещаться друг относительно друга.

Температура плавления волокнообразующих полимеров должна соответствовать интервалу 150-280°C. Нижний предел определяется условиями практического использования волокон (температура утюга ~140°C), а верхний – термостойкостью полимера (большинство волокнообразующих полимеров деструктурирует при 310-320°C).

Вязкость прядильных растворов должна лежать в пределах 3-50 Па·с, прядильных расплавов – 60-400 Па·с. В некоторых случаях волокна формируют из расплавов с вязкостью 1000 Па·с и более.

Волокнообразующие полимеры должны иметь молекулярную массу в пределах  $15 \cdot 10^3$ - $80 \cdot 10^3$ . Волокна, получаемые из полимеров с молекулярной массой ниже  $\sim 15 \cdot 10^3$ , не обладают достаточной прочностью. С повышением молекулярной массы полимера прочность волокна возрастает. Однако полимеры с молекулярной массой больше

$\sim 80 \cdot 10^3$  образуют высоковязкие растворы и расплавы, формование волокна из которых затруднено.

Макромолекулы волокнообразующих полимеров должны иметь линейную конформацию макромолекул с минимальным числом разветвлений. Наличие большого числа разветвлений затрудняет ориентацию макромолекул при формовании и пластификационном вытягивании волокна. Полимеры с сетчатой (сшитой) структурой не пригодны для получения волокон.

В качестве волокнообразующих полимеров широко используют линейные полимеры, выделяемые из природного сырья, например, целлюлоза (медноаммиачное волокно\*, вискоза\*), либо получаемые поликонденсацией или реакцией полимераналогичного превращения, например, полиамиды (поликапроамид (капрон\*), полигексаметиленадипамид (анид\*), полиэнантоамид (энант\*), поли- $\beta$ -лактам (найлон-3\*), полипирролидонамид (найлон-4\*), полипеларгонамид (найлон-9\*), полиундеканамид (найлон-11\*)), полиэферы (полиэтилентерефталат (лавсан\*) и его сополимеры, ацетаты целлюлозы (ацетатное волокно\*) и др.).

Макромолекулы полимеров, получаемых радикальной полимеризацией, обычно имеют разветвленную структуру. Эти полимеры могут быть использованы для формования волокон лишь в том случае, если макромолекулы содержат активные полярные группы. К таким волокнообразующим полимерам относят слабо разветвленные поливинилхлорид (ПВХ-волокно\*), поливиниловый спирт (винол\*), полиакрилонитрил (нитрон\*), сополимеры полиакрилонитрила и другие карбоцепные полимеры.

Волокнообразующие полимеры должны иметь узкое молекулярно-массовое распределение. С ростом полидисперсности полимера число молекул с невысокой молекулярной массой увеличивается. В результате облегчается перевод полимера в раствор или расплав, а также пластификационное вытягивание волокон, но затрудняется ориентационное упорядочение макромолекул при формовании волокна. При этом качество волокон снижается.

Гибкость макромолекул волокнообразующих полимеров должна быть достаточно высокой. С увеличением гибкости макромолекул облегчаются условия перевода полимера в раствор или расплав и их кристаллизации при формовании волокна. Однако гибкоцепные полимеры, такие как полисилоксаны, полиэтилен, обычный (не стереорегулярный) поливинилхлорид и др., не пригодны для формования волокон, поскольку температура их размягчения лежит ниже  $100^\circ\text{C}$ .

---

\* Промышленное (торговое) название волокна

Волокнообразующие полимеры должны обладать регулярной, а в некоторых случаях стереорегулярной структурой. Однако чрезмерная регулярность строения затрудняет перевод полимера в вязкотекучее состояние.

Желательно наличие в макромолекулах волокнообразующих полимеров полярных и реакционноспособных групп. Наличие в полимере  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др. гидрофильных групп обеспечивает получение волокон, способных поглощать воду и водяные пары, т.е. волокон, которые широко используют для изготовления потребительских товаров. Однако наличие гидроксильных групп обуславливает невысокую прочность волокон в мокром состоянии и способность сминаться под нагрузкой. Присутствие в макромолекулах ионогенных групп ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.) придает волокнам ионообменные свойства и облегчает их крашение.

Наличие в макромолекулах полимера атомов Cl и F, а также групп  $-\text{CN}$  (при отсутствии гидрофильных функциональных групп) обуславливает получение гидрофобных, а во многих случаях химически стойких волокон. Наличие гетерополярных связей (например,  $\text{C}-\text{O}$  или  $\text{C}-\text{N}$ ) в основной макромолекулярной цепи волокнообразующих полимеров снижает устойчивость волокон к воздействию кислот, щелочей, воды или кислорода, особенно при повышенных температурах.

## 2. ФОРМОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Формование химических волокон – комплекс процессов, протекающих при образовании элементарных нитей из тонких струек, образуемых в результате продавливания прядильного расплава или раствора полимера через отверстия фильеры, и процессов структурообразования в затвердевающем полимере (волокне).

Производство химических волокон включает в себя следующие основные стадии: приготовление прядильных растворов (расплавов), формование волокон и их отделка.

**Приготовление прядильных растворов (расплавов).** Раствор (расплав) полимера очищают от примесей, пузырьков воздуха и вводят различные добавки (для термо- или светостабилизации волокон, их матирования, крашения и т.п.). Затем раствор (расплав) подают на прядильную машину (установку) для формования волокон.

**Формование волокон.** Способ формования является одной из ответственных стадий технологического процесса и оказывает

решающее влияние на структуру и свойства получаемого волокна. Существуют следующие способы формирования химических волокон:

- формирование из расплава полимера;
- мокрое формирование из раствора полимера;
- сухое формирование из раствора полимера;
- сухо-мокрое формирование из раствора полимера;
- формирование из дисперсии полимера;
- гель-формование.

Способом формирования из расплава полимера получают полиолефиновые, полиэфирные, полиамидные и др. волокна, сухим способом из раствора полимера формируют ацетатные и полиакрилонитрильные волокна, мокрым способом – вискозные, полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные и др., сухо-мокрым – термостойкие волокна на основе ароматических полиамидов и полиэфиров.

**Формование из расплава полимера.** Для формирования волокон расплавленным способом используют полимеры, для которых разность между температурами плавления и деструкции превышает 20°C. В противном случае формирование сопровождается деструкцией полимера, что в свою очередь ухудшает качество получаемого волокна. Другим непременным условием для получения волокон из расплава является достаточная теплостойкость и формоустойчивость полимера при воздействии высоких температур (как правило, 150-280°C). Эти факторы ограничивают число полимеров, пригодных для формирования волокон из расплава.

При формировании из расплава элементарные нити образуются за счет охлаждения струек расплава при температуре ниже температуры плавления полимера. Отвод тепла от формируемой нити осуществляется путем обдува тонкой струи полимера охлаждающим воздухом. Скорость формирования составляет 600–1200 м/мин.

Формование из расплава применяют при получении следующих видов нитей и волокон:

- полиолефиновых (из полиэтилена, полипропилена);
- полиамидных (из полигексаметиленадипинамида, поликапроамида и других алифатических полиамидов);
- полиэфирных (из полиэтилентерефталата, а также жидкокристаллических ароматических полиэфиров и сополиэфиров);
- полифторолефиновых (из плавких сополимеров тетрафторэтилена) и др.

При формировании из расплава используют два основных вида процессов:

– полунепрерывный, когда заранее полученный гранулированный полимер расплавляют и дегазируют в шнековом экструдере;

– прямой, когда расплав полимера после синтеза непрерывно дегазируется в тонком слое, фильтруется и подается на формование.

Машины для формования волокон из расплава полимера имеют устройства для подачи расплава, шахты для формования, механизмы транспортирования (иногда вытягивания) и приемки нитей или жгутов (при получении штапельных волокон). Расплав дозируется насосом, дополнительно фильтруется и поступает в фильеру. Струи расплава охлаждаются в вертикальной шахте, которая состоит из двух частей: обдувочной (охладительной) с подачей кондиционированного воздуха и сопроводительной без подачи воздуха. Сформованные нити замасливаются и принимаются на паковки, а штапельные волокна объединяются в общий жгут и укладываются в контейнер.

Вытягивание и термическую обработку нитей проводят индивидуально на крутильно-вытяжной машине. Текстильные нити могут выпускаться без термической обработки, если они предназначены для получения текстурированных нитей или проходят термообработку при отделке готовых текстильных полотен или изделий. В производстве технических полиэфирных волокон применяют групповую обработку 100-200 нитей, что позволяет достигать улучшенных физико-механических показателей нитей. Штапельные жгуты после вытягивания и термической обработки дополнительно подвергают авиважной обработке, гофрировке и, при необходимости, резке.

**Совмещенный процесс формования.** Использование совмещенного процесса «формование – вытягивание» позволяет повысить скорости приема волокна на паковки до 3000-4000 м/мин. Этот процесс целесообразен в том случае, если не требуется проведение дополнительной термодинамической обработки волокон. Применяется, в основном, при получении полиэфирных и полиамидных нитей.

**Высокоскоростное формование из расплава** – формование волокон при скорости формования 4500-6000 тыс. м/мин. Сущность процесса высокоскоростного формования состоит в возникновении высоких растягивающих напряжений в формируемой струйке расплава, под действием которых происходит распрямление макромолекулярного клубка вдоль потока, что обеспечивает высокую ориентацию макромолекул в волокне. Последняя, в свою очередь, инициирует процесс кристаллизации полимера. Скорость

ориентационной кристаллизации полимера на несколько порядков превышает скорость кристаллизации полимера при обычных скоростях формирования.

Этот процесс реализован для текстильных полиэфирных нитей, предназначенных для последующего текстурирования или применения в производстве трикотажа, что объясняется повышенным удлинением получаемых нитей.

#### **Аэродинамическое формирование из расплава.**

Аэродинамическое формирование широко используется при формировании волокна из расплавов полиолефинов, полиамидов и полиэфиров. Струи расплава, вытекающие из отверстий фильеры, сначала растягиваются высокоскоростной струей воздуха, а затем охлаждаются. Образующиеся нити собираются на сетчатом транспортере в виде нетканого полотна, которое затем подвергается иглопрокальванию и, при необходимости, термоскреплению (каландрованию).

**Центробежное формирование из расплава.** При центробежном формировании капли расплава, срываясь с вращающегося ротора, растягиваются в виде волокон с одновременным охлаждением воздухом.

**Формование из раствора полимера по мокрому способу.** При мокром способе формирования из раствора полимера волокно образуется в результате взаимодействия струек раствора с компонентами осадительной ванны. При этом компоненты осадительной ванны диффундируют в струйку раствора, а растворитель диффундирует из струйки в осадительную ванну, что приводит к коагуляции раствора и осаждению полимера в виде элементарных нитей. В ряде случаев процесс коагуляции раствора осложняется протеканием химических реакций. Скорость формирования составляет 30-130 м/мин.

Формование из растворов по мокрому способу включает два типа процессов: без протекания химических реакций и с их протеканием. Первый тип используют при получении следующих волокон и нитей:

– полиакрилонитрильных (растворители – водный раствор роданида натрия, диметилформамид, диметилацетамид; осадитель – водный раствор этих соединений);

– поливинилхлоридных (растворитель – диметилформамид; осадитель – его водный раствор);

– поливинилспиртовых (растворитель – вода; осадитель – водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ );

– триацетатных (растворитель – ацетилирующая смесь (смесь уксусной кислоты с уксусным ангидридом); осадитель – ее водный раствор).



По мокрому способу формируются также многие сверхпрочные, сверхвысокомодульные и термостойкие волокна из ароматических полимеров.

Обычно применяют машины непрерывного процесса, имеющие устройства для подачи раствора, пластификации, вытягивания, промывки, сушки и приемки. Раствор дозируется насосом и подается через фильтр в фильеру. Формование происходит в горизонтальном желобе, горизонтальных или вертикальных трубах, куда подается осадительная ванна, в которую из отверстий фильеры вытекают струйки раствора, из которых происходит образование волокна.

Сформованные нити и штапельки (последние объединяются в общий жгут) подвергаются последующим обработкам: пластификации, вытягиванию, противочной промывке и сушке. Операцию замасливания нитей проводят при дальнейшей переработке. Жгуты дополнительно подвергают авиважной обработке, гофрированию и, при необходимости, резке. Термическое вытягивание и термообработку проводят только при получении некоторых видов нитей и волокон технического назначения.

Формование с протеканием химических реакций применяют при получении гидратцеллюлозных волокон (вискозных, медно-аммиачных). Процессы их формования и последующей обработки имеют ряд существенных отличий. Так, вискозные волокна формируются в осадительной ванне, содержащей в качестве основных компонентов серную кислоту, сульфаты натрия и цинка, при более высоких скоростях, чем другие виды волокон, получаемых по мокрому методу. Сформованные нити или штапельки подвергают пластификационному вытягиванию, промывке, десульфурации (удалению образовавшейся при формовании серы), авиважной обработке, сушке и, при необходимости, резке.

**Формование из раствора полимера по сухому способу.** При сухом способе формования из раствора элементарные нити образуются в результате испарения растворителя из струек раствора полимера, которое обусловлено обдувом формируемой нити горячим воздухом или паровоздушной смесью. Скорость формования составляет 300-600 м/мин.

Формование из раствора по сухому методу применяют при получении следующих видов нитей и волокон:

- диацетатных (растворитель – смесь ацетона с водой (95:5));
- триацетатных (растворитель – смесь метилхлорида с этиловым спиртом (90:10));

- полиакрилонитрильных (растворители – диметилформамид, диметилсульфоксид, этиленкарбонат);
- поливинилхлоридных (растворители – смесь ацетона и сероуглерода или бензола);
- поливинилспиртовых (растворитель – вода) и др.

Машины для сухого формования имеют устройство для подачи раствора, обогреваемые шахты, механизмы транспортирования и приемки нитей или жгутов. Раствор дозируют насосом, подогревают и подают через фильтр в фильеру. Образующиеся струи раствора поступают в вертикальную шахту, куда подается горячий теплоноситель (обычно воздух) противотоком или прямотоком, и где происходит испарение растворителя и образование волокна.

Воздух подается в таком количестве, чтобы парогазовая смесь имела концентрацию вне пределов взрывоопасности (обычно ниже этого интервала), но достаточно высокую для последующей рекуперации растворителей. Нити принимаются на паковку или объединяются в общий жгут. Полученные нити или жгуты (за исключением ацетатных и триацетатных) подвергают термическому вытягиванию и термической обработке.

**Электростатическое формование из раствора по сухому способу.** Метод используется для получения ультратонких волокон (микро- и нановолокон). Струи раствора, вытекающие из капилляров, растягиваются в электростатическом поле, из них испаряется растворитель и образующиеся тонкие волокна собираются на сетчатом барабане или транспортере с образованием тонкого нетканого полотна (материала).

Электрическое поле не только служит «средством транспорта и растяжения формируемых волокон», но и существенно изменяет реологические и поверхностные свойства полимерных жидкостей, тем самым изменяя закономерности формирования структуры волокон.

Интерес к этому способу формования связан с оптимизацией и созданием экономичных технологий получения ультрафильтрационных фильтрующих материалов для тонкой очистки воздуха и жидких сред, а также нетканых материалов медико-биологического назначения.

**Формование из раствора полимера по сухо-мокрому способу.** Сухо-мокрое формование – формование через газовоздушную прослойку между фильерой и зеркалом осадительной ванны – применяется при получении нитей из высоковязких формовочных растворов (особенно на основе жесткоцепных полимеров), что требует

использования фильер с большим диаметром отверстий и соответственно высоких значений фильерных вытяжек.

Формование проводится сверху вниз глубокованным методом или в трубках. Струи формовочного раствора проходят путь в 5-50 мм на воздухе, где происходит основная доля фильерной вытяжки, после чего поступают в осадительную ванну, где происходит образование волокна. Этот метод позволяет в несколько раз увеличить скорость формования по сравнению с обычным процессом мокрого формования и достигнуть более высокой степени ориентации макромолекул полимера в волокне.

**Формование из дисперсии полимера.** Способ формования из дисперсии полимера может быть использован, когда отсутствует возможность перевода полимера в вязкотекучее состояние путем расплавления или растворения, но существует значительная потребность в волокне из этого полимера. Данным способом формуют фторсодержащие волокна: полифен, тефлон и другие.

При формовании из дисперсии полимера элементарные нити образуются из формовочной композиции, в состав которой входят: раствор волокнообразующего полимера 1, матрица – тонкодисперсные частицы полимера 2 во взвешенном состоянии и поверхностно-активные вещества. Формование осуществляют мокрым способом, характерным для используемого волокнообразующего полимера, но в более жестких условиях осаждения, необходимых для быстрой коагуляции полимера.

При формовании из дисперсии образуется волокно, наполненное контактирующими между собой частицами полимера 2, которое подвергается высокотемпературной обработке (для удаления волокнообразующего полимера 1 посредством термической деструкции). В результате повышенной диффузионной адгезии между частицами полимера 2 происходит спекание с образованием волокна.

**Гель-формование** – формование из раствора полимера с фазовым разделением при охлаждении – используют при получении следующих волокон:

- полиолефиновых (растворители – высококипящие углеводороды);
- полиакрилонитриловых (растворитель – смесь диметилформамида с диметилсульфоном или мочевиной);
- поливинилспиртовых (растворители – водный раствор мочевины, капролактам);
- поливинилхлоридных (растворители – капролактам или его смеси с циклогексаном) и др.

Формование производится в шахте с охлаждением или в охладительной ванне. Волокна подвергают пластификационному вытягиванию. Растворитель удаляют осторожной (например, вакуумной) сушкой или промывкой легкотекучими жидкостями, смешивающимися с растворителем полимера (во многие случаях водой), с последующей сушкой. После этого, при необходимости, проводят вытягивание и термообработку.

Практическое применение метод нашел при формировании высокопрочных нитей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

### 3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Основные реологические свойства прядильных растворов и расплавов высокомолекулярных соединений представлены зависимостью вязкости  $\eta$  от скорости  $\dot{\gamma}$  или напряжения сдвига  $\tau$ , температуры ( $T$ ), молекулярной массы полимера ( $\bar{M}$ ), концентрации раствора ( $C$ ) и природы растворителей. Кроме того, серьезное внимание следует уделять изменению вязкостных свойств полимерных систем во времени, имея в виду, что многие из этих систем термодинамически не равновесны.

Главной особенностью растворов и расплавов полимеров является неньютоновский характер течения. Полимерные системы обладают сложной структурой, обусловленной взаимодействием макромолекул по функциональным группам, а также зацеплениями и перехлестами. Такая сетка зацеплений частично разрушается при наложении механического поля (при течении) и частично или полностью восстанавливается при снятии поля (в статических условиях).

Если для систем, подчиняющихся ньютоновскому закону течения ( $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ ), скорость относительной деформации сдвига  $\dot{\gamma}$  пропорциональна напряжению сдвига  $\tau$  с коэффициентом пропорциональности  $\eta$  (рис.1, прямая 1), то для полимерных систем (в определенном диапазоне  $\dot{\gamma}$  и  $\tau$ ) часто используется «степенной» закон, который может быть выражен в логарифмических координатах как

$$\lg \dot{\gamma} = \lg A + K \lg \tau . \quad (1)$$

Зависимость  $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$  растворов (расплавов) полимера называют кривой течения (реограммой вязкости) (рис.1, кривая 2).

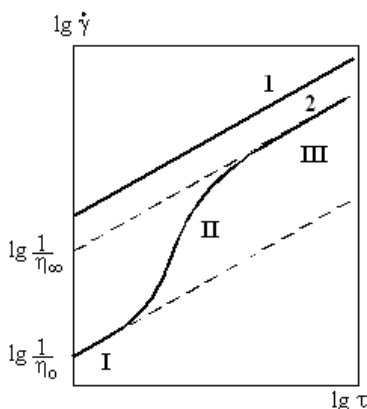


Рис.1. Зависимость  $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$  растворителя (1) и кривая течения раствора полимера (2). Пояснение в тексте.

На полной кривой течения раствора (расплава) полимера можно выделить три участка. Первый участок (рис.1, кривая 2, участок I) имеет наклон, равный  $45^\circ$ . Следовательно в области малых напряжений сдвига раствор (расплав) полимера ведет себя как ньютоновская жидкость. В этом случае уравнение (1) переходит в обычное уравнение течения ньютоновских жидкостей. При напряжении сдвига, равном единице ( $\lg \tau = 0$ ), отрезок на ординате будет представлять собой логарифм обратной величины вязкости раствора (расплава). Эту величину, обычно получаемую путем экстраполяции  $\lg \tau \rightarrow 0$ , называют наибольшей ньютоновской вязкостью и обозначают  $\eta_0$ .

По мере увеличения напряжения сдвига, начиная с определенной величины, кривая изменяет угол наклона. Эта область (рис.1, кривая 2, участок II) называется структурной ветвью кривой течения, поскольку ее изгиб указывает на уменьшение вязкости и разрушение исходной структуры раствора (расплава). При достаточно высоких напряжениях сдвига кривая вновь приобретает наклон, равный  $45^\circ$  (участок III). В данном диапазоне  $\lg \tau$  течение жидкости вновь подчиняется уравнению течения ньютоновской жидкости, для которой скорость деформации прямо пропорциональна напряжению сдвига. Экстраполяция на ось ординат дает величину вязкости, называемую наименьшей ньютоновской вязкостью ( $\eta_{\infty}$ ).

Из зависимости  $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$  (рис.1, кривая 2) видно, что коэффициент  $K$  в уравнении (1) представляет собой переменную величину, изменяющуюся от 1 (участок I) до значения, максимум

которого соответствует точке перегиба S-образного участка II кривой течения, и вновь до 1 на участке III. На коротких отрезках участка II зависимость  $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$  можно аппроксимировать прямой, т.е. придать коэффициенту  $K$  постоянное значение. Такое допущение часто делают при технологических расчетах течения неньютоновских жидкостей, используя степенной закон с постоянным значением  $K$  для зависимости  $\dot{\gamma} = f(\tau)$ .

Изменение вязкости от  $\eta_0$  до  $\eta_\infty$  связано с разрушением структуры раствора (расплава) полимера. При увеличении напряжения сдвига наступает предел устойчивости структуры полимерной системы, и она постепенно разрушается. Макромолекулы при этом ориентируются вдоль направления потока, что уменьшает вероятность зацеплений и способствует проявлению течения ньютоновской жидкости.

На рис.2 приведен пример изменения вязкости раствора ацетата целлюлозы в зависимости от напряжения сдвига. Здесь особенно резко проявляется разрушение структуры раствора при достижении критического напряжения сдвига. Если в качестве условной меры степени структурирования принять разность логарифмов наибольшей и наименьшей вязкости, то оказывается, что эта разность достигает значения  $\sim 3$  и выше, т.е. вязкость системы после разрушения структуры уменьшается на три и более десятичных порядков.

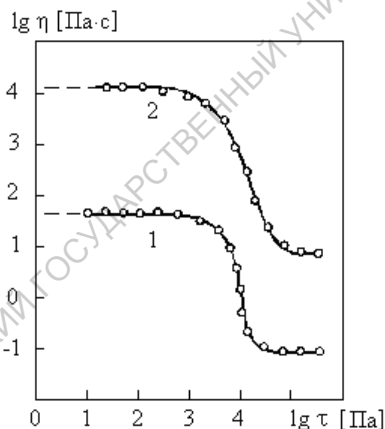


Рис.2. Зависимость  $\lg \eta = f(\lg \tau)$  для раствора ацетата целлюлозы  $C=17\%$  в диметилформамиде (1) и циклогексане (2),  $T=20^\circ\text{C}$ .

Аналогично ведут себя растворы кантогената целлюлозы. На рис.3 приведена зависимость  $\eta = f(\tau)$  для раствора кантогената целлюлозы (6.16% целлюлозы со степенью полимеризации 629, 8.36% едкого натра,  $\gamma_{\text{CS}_2} = 89.3$ ). При увеличении напряжения сдвига

вязкость изменяется от 22.5 до 0.1 Па·с. Именно в этой области лежат напряжения сдвига, которые создаются при прохождении формовочного раствора вязкозы через прядильный насос и отверстия фильеры.

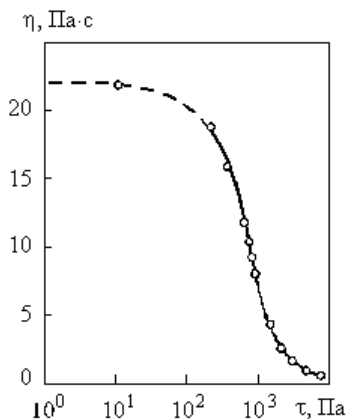


Рис.3. Зависимость  $\eta = f(\tau)$  для раствора ксантогената целлюлозы (вязкозы) концентрации 6.16%,  $T=20^\circ\text{C}$ .

Согласно расчетам, области напряжения сдвига и вязкости, типичные для технологии вязкозного волокна, распределяются на диаграмме  $\eta - \tau$  таким образом, что транспортировка по трубопроводам приходится на участок, где свойства раствора мало отклоняются от свойств ньютоновской жидкости (область  $\eta_0$ ), а течение через фильеру – на участок, где вязкость вязкозы приближается к  $\eta_\infty$  (рис.4).

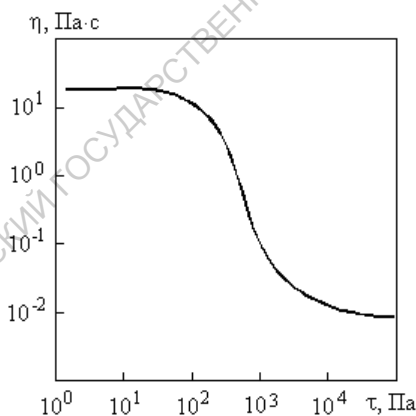


Рис.4. Теоретическая зависимость  $\eta = f(\tau)$ , соответствующая транспортированию раствора вязкозы в трубопроводах ( $10^0 - 10^2$  Па) и в прядильных насосах и фильерах ( $10^3 - 10^5$  Па).

Для расплавов и для растворов полимеров очень высокой концентрации величину вязкости, соответствующую участку III

кривой течения (рис.1, кривая 2), измерить не удастся. Для этого требуется приложить такие большие напряжения сдвига и соответственно измерять вязкость при столь высоких скоростях сдвига, что при этом выделяется большое количество тепла. Кроме того, из-за высокой эластичности растворов и расплавов при больших напряжениях сдвига возникает так называемая «эластическая турбулентность», что искажает форму струи, вытекающей из отверстия, и приводит к возникновению периодических колебаний.

Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для таких систем аналогична зависимости  $\eta = f(\dot{\gamma})$  рис.2-4, однако кривая течения имеет в этом случае более растянутый вид. В качестве примера приведен рис.5, где показана зависимость  $\eta - \dot{\gamma}$  расплава полигексаметиленадипамида с  $M_n = 34 \cdot 10^3$ . При истечении расплава из фильеры скорость сдвига достигает значения  $10^4 \text{ с}^{-1}$ . Это приводит к понижению вязкости приблизительно на один-полтора десятичных порядка. При исходной вязкости расплава при формовании 150-200 Па·с в канале фильеры вязкость снижается до 10-30 Па·с.

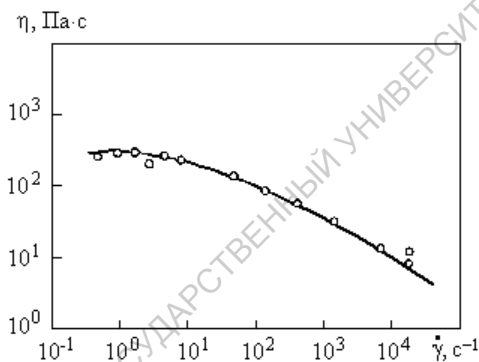


Рис.5. Зависимость  $\eta = f(\dot{\gamma})$  расплава полигексаметиленадипамида,  $T=280^\circ\text{C}$ .

Лимитирующим параметром повышения концентрации полимера в прядильном растворе или молекулярной массы полимера в прядильном расплаве является эффективная вязкость. Для повышения производительности формовочной аппаратуры и получения волокон с улучшенными физико-механическими показателями целесообразно использовать наиболее концентрированные растворы полимера, либо расплавы полимера с более высокой молекулярной массой. Но при этом резко возрастает вязкость и оказывается необходимым применять такие давления, которые недопустимы при существующей конструкции фильер и прядильных насосов.



Снижение вязкости обычно достигается путем изменения температуры системы: повышения для формовочных растворов, понижения для формовочных расплавов. Однако существует определенный предел, который для растворов полимеров задается преимущественно температурой кипения растворителя, а для расплава – температурой быстрого термического распада полимера.

Зависимость вязкости от температуры в области температур, значительно отдаленных от точки стеклования, может быть описана уравнением Френкеля–Эйринга–Андраде:

$$\eta = A e^{\frac{\Delta H_a}{RT}}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_a$  – энергия активации вязкого течения, (кДж/моль);  $R$  – универсальная газовая постоянная, (Дж/моль·К);  $T$  – абсолютная температура, (К);  $A$  – константа.

Физический смысл этого уравнения заключается в том, что вязкое перемещение молекул или сегментов макромолекул осуществляется путем перескоков из одного положения в другое, причем для осуществления таких перескоков необходимо преодолеть потенциальный барьер, величина которого определяется энергией активации  $\Delta H_a$ .

Величина  $\Delta H_a$  зависит от температуры (рис.6), поэтому уравнение (2) справедливо лишь в относительно небольшом диапазоне  $\Delta T$ . В этой связи определяемая из экспериментальных данных энергия активации вязкого течения (тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой  $\lg \eta = f(T^{-1})$  рис.6) обозначается как кажущаяся энергия активации  $\Delta H_k$ .

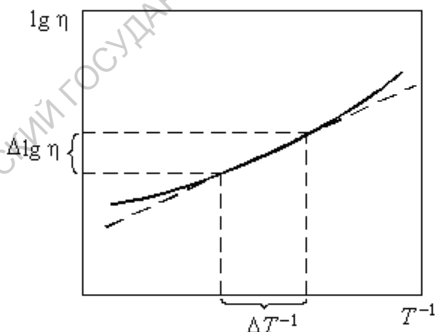


Рис.6. Зависимость  $\lg \eta = f(T^{-1})$ ; определение кажущейся энергии активации вязкого течения

$$\Delta H_k = R \cdot \Delta \lg \eta / \Delta T^{-1} \cdot 2.3.$$

Непосредственная связь между изменением вязкости и энергии активации вязкого течения видна из анализа рис.7. Резкий перегиб

кривых  $\lg \eta = f(\lg \tau)$  и  $\Delta H_a = f(\lg \tau)$  практически совпадает. Точка перегиба лежит при напряжениях сдвига  $\sim 10^4$  Па.

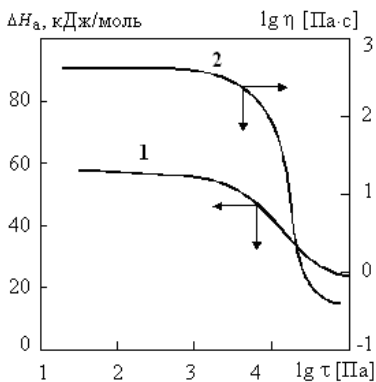


Рис.7. Зависимость энергии активации вязкого течения (1) и  $\lg$  эффективной вязкости (2) от  $\lg$  напряжения сдвига для раствора ацетата целлюлозы в диметилформамиде  $C=25\%$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

Для расплавов полимеров энергия активации вязкого течения зависит от скорости сдвига. Например, для расплава полиэтилена ( $T=108-230^\circ\text{C}$ ) величина  $\Delta H_a$  изменяется по мере увеличения скорости сдвига (табл. 1).

Таблица 1

Влияние скорости сдвиговой деформации на величину энергии активации вязкого течения расплава полиэтилена,  $T=108-230^\circ\text{C}$

| Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ , $\text{c}^{-1}$ | 0    | $10^{-1}$ | $10^0$ | $10^1$ | $10^2$ | $10^3$ |
|--|------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| Энергия активации $\Delta H_a$ , кДж/моль        | 53.5 | 47.5      | 43     | 35.5   | 30.0   | 25.5   |

Общее представление об изменении вязкости расплава полимера в интервале температур формирования волокон можно получить из данных рис.8. Для полиэтилентерефталата с молекулярной массой  $28 \cdot 10^3$  вязкость при повышении температуры на  $20^\circ\text{C}$  (от  $270$  до  $290^\circ\text{C}$ ) уменьшается приблизительно на три десятичных порядка. Такое поведение необходимо учитывать при формировании волокон, поскольку при  $273^\circ\text{C}$  полиэтилентерефталат плавится, а при  $300^\circ\text{C}$  начинает интенсивно деструктурировать. Регулирование температуры расплава позволяет снизить его вязкость до такого предела, который приемлем для экструзии расплава через фильеру ( $200-300$  Па·с) и обеспечивает использование полимера с достаточно высокой молекулярной массой.

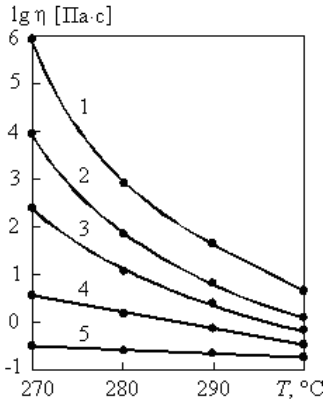


Рис.8. Температурная зависимость  $\lg$  эффективной вязкости расплава полиэтилентерефталата для образцов с молекулярной массой  $32 \cdot 10^3$  (1),  $28 \cdot 10^3$  (2),  $25 \cdot 10^3$  (3),  $16 \cdot 10^3$  (4),  $13.5 \cdot 10^3$  (5).

Вязкость растворов и расплавов существенно повышается с увеличением молекулярной массы полимера. В результате многочисленных исследований установлена зависимость:

$$\eta = K \cdot P^a = K \cdot \bar{M}^a, \quad (3)$$

где  $P$  – степень полимеризации;  $\bar{M}$  – средняя молекулярная масса;  $K$  – константа;  $a = 3.4$  при  $P > P_{кр}$  ( $\bar{M} > \bar{M}_{кр}$ ) и  $1 \leq a \leq 2.5$  при  $P < P_{кр}$  ( $\bar{M} < \bar{M}_{кр}$ ),  $P_{кр}$  ( $\bar{M}_{кр}$ ) – критическое значение степени полимеризации (молекулярной массы), выше которого  $a = 3.4$  (рис.9).

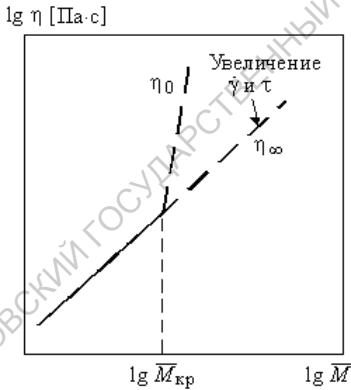


Рис.9. Феноменологическая зависимость  $\lg \eta = f(\lg M)$  для наибольшей ( $\eta_0$ ) и наименьшей ( $\eta_\infty$ ) ньютоновской вязкости.

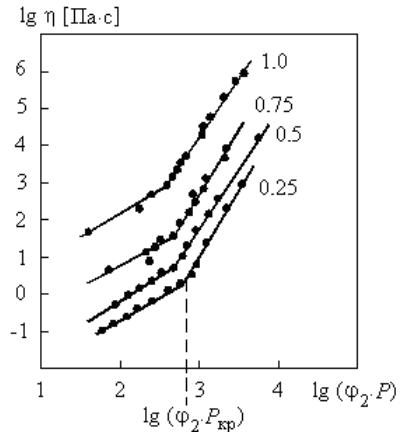


Рис.10. Зависимость  $\lg \eta = f(\lg(\phi_2 \cdot P))$  для растворов поливинилацетата. Числа у кривых – объемная концентрация полимера ( $\phi_2$ ).

Зависимость вязкости от степени полимеризации в логарифмических координатах продемонстрирована на примере растворов поливинилацетата (рис.10). Видно, что при достижении  $\lg(\varphi_2 \cdot P_{кр})$  наблюдается переход от зависимости  $\eta - KP$  к зависимости  $\eta - KP^{-3,4}$  (см. формулу (3)).

Переходя к практическим выводам можно отметить, что для получения химических волокон используют растворы и расплавы полимера со степенью полимеризации (с молекулярной массой) выше критической. При формовании волокон из расплавов пределы допустимой молекулярной массы полимера определяются минимально и максимально допустимой температурой расплава (рис.11), из растворов – минимально и максимально допустимой концентрацией полимера в прядильной композиции (рис.12).

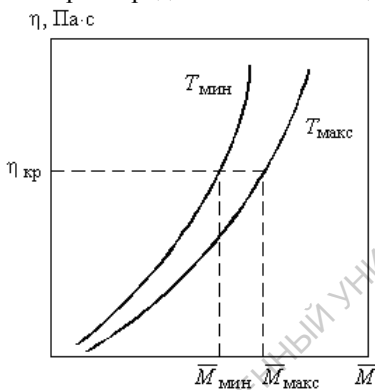


Рис. 11. Зависимость  $\eta = f(M)$ ; определение интервала  $M$  волокнообразующего полимера ( $M_{мин} - M_{макс}$ ) в зависимости от допустимого диапазона  $\Delta T = (T_{мин} - T_{макс})$  расплава при заданном значении вязкости ( $\eta_{кр}$ ).



Рис. 12. Обобщенная зависимость  $\lg \lg \eta = \lg C$  для растворов полимера в широком диапазоне концентраций. Пояснение в тексте.

Для описания концентрационной зависимости вязкости растворов в широком диапазоне концентраций полимера используют феноменологическое уравнение:

$$\lg \eta = K \cdot C^\alpha, \quad (4)$$

где  $C$  – концентрация полимера в растворе,  $\alpha$  – константа.

Построение уравнения (4) в двойных логарифмических координатах ( $\lg \lg \eta = f(\lg C)$ ) дает кривую, которую можно аппроксимировать несколькими прямолинейными участками, имеющих различный угол

наклона (рис.12). Участок I до  $\lg C_{кр}$  соответствует области сравнительно разбавленных растворов (до ~2-3% при средних значениях  $\bar{M}$  полимера). В этой области наблюдается отклонение зависимости  $\lg \lg \eta = f(\lg C)$  от линейной. Участок II охватывает область, наиболее характерную для технологических прядильных растворов ( $C=20-30\%$ ). Участок III для растворов полужесткоцепных полимеров при повышенных температурах и для растворов гибкоцепных полимеров при обычных температурах простирается практически до чистого полимера. Для растворов полужесткоцепных полярных полимеров при температурах, незначительно превосходящих температуру стеклования индивидуального полимера, наблюдается участок IV, на котором вязкость возрастает особенно резко. Не исключено, что такая зависимость между концентрацией и вязкостью раствора полимера отвечает определенным переходам в механизме течения, хотя логарифмический вид уравнения (4) позволяет применить лишь формальный (чисто теоретический) прием передачи рассматриваемой зависимости. Но одновременно это уравнение имеет и практическое значение для интерполяции и экстраполяции вязкости прядильных растворов в пределах используемых при формировании волокон концентраций полимера в растворе, если известна величина вязкости раствора меньшей концентрации.

Величина вязкости формовочных растворов полимера зависит от  $\eta$  растворителя. Замечено, что чем выше вязкость растворителя, тем выше и  $\eta$  раствора полимера. Например, вязкость эквиконцентрированных растворов сополимера акрилонитрила и метилметакрилата ( $\eta_2$ ) в разных растворителях может различаться более чем на порядок при различии вязкости растворителей ( $\eta_1$ ) всего лишь в несколько раз (табл. 2).

Таблица 2

Вязкостные свойства эквиконцентрированных растворов ( $C=10\%$ ) сополимера акрилонитрила и метилметакрилата в разных растворителях,  $T=25^\circ\text{C}$

| Растворитель                   | Вязкость растворителя $\eta_1 \cdot 10^3$ , Па·с | Вязкость раствора полимера $\eta_2$ , Па·с | $\eta_1/\eta_2$ |
|--------------------------------|--|--|-----------------|
| Диметилформамид                | 0.73   | 1.1  | 1510            |
| Диметилсульфоксид              | 1.76   | 6.5  | 3700            |
| Этиленкарбонат                 | 1.99   | 12.7                                       | 6380            |
| Водный раствор роданида натрия | 3.70   | 24.5                                       | 3620            |
| Азотная кислота                | 1.64   | 58.8                                       | 35600           |

Для многих прядильных растворов и расплавов полимера характерно изменение величины вязкости во времени, вызванное различными причинами. Поскольку это обстоятельство имеет важное технологическое значение, кратко рассмотрим некоторые конкретные случаи изменения вязкости растворов (расплавов) волокнообразующих полимеров во времени.

Одной из основных причин снижения вязкости раствора (расплава) полимера во времени является протекание деструктивных процессов. Для расплавов характерен термический распад полимера. Пример снижения вязкости расплава полиэтилентерефталата в результате протекания термической деструкции полимера приведен в таблице 3. Во избежание или сокращения протекания деструктивных процессов продолжительность нахождения расплава полимера в прядильной головке формовочной машины по возможности сокращают.

Таблица 3

Кинетика вязкости расплава полиэтилентерефталата,  $T=270^{\circ}\text{C}$

| Время t, мин           | 0   | 30  | 60  | 90  | 120 |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Вязкость $\eta$ , Па·с | 300 | 270 | 235 | 190 | 160 |

Для растворов полимеров характерны процессы гидролитической или окислительной деструкции (рис.13).

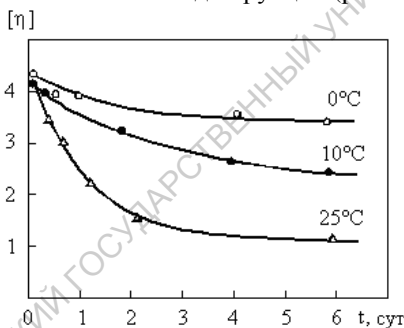


Рис.13. Кинетика характеристической вязкости  $[\eta]$  медноаммиачных растворов целлюлозы при протекании окислительной деструкции полимера при различных температурах.

Кроме того, снижение вязкости прядильных растворов может происходить в результате протекания химических превращений полимера. Рассмотрим кинетику относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  прядильного раствора ксантогената целлюлозы (рис.14). Измерение характеристической вязкости регенерированной из вискозы целлюлозы показывает, что степень полимеризации за время прошедшее от образования раствора до формирования волокна практически не изменяется. Однако, резкое снижение  $\eta_{\text{отн}}$  на зависимости  $\eta_{\text{отн}}=f(t)$  раствора вискозы наблюдается уже в первые

часы после растворения ксантогената целлюлозы (рис.14). Такое снижение вязкости связано с перераспределением тиокарбоновых групп между 2-м, 3-м и 6-м гидроксилами в глюкозидных звеньях макромолекулы полимера. Установлено, что скорость этерификации для первичной (у атома  $C_6$  элементарного звена) и для вторичных (у  $C_2$  и  $C_3$ ) гидроксильных групп различна. В растворе ксантогената целлюлозы происходит перераспределение тиокарбоновых групп в сторону увеличения их числа у первичного гидроксила, в результате чего структура раствора изменяется за счет изменения характера взаимодействия между макромолекулами. Не исключено также, что одновременно происходит выравнивание распределения тиокарбоновых групп вдоль макромолекулярной цепи.

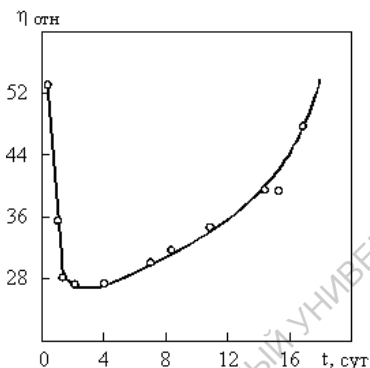


Рис.14. Изменение относительной вязкости  $\eta_{отн}$  прядильного раствора ксантогената целлюлозы (вискозы) во времени t.

Известно, что добавление сероуглерода в раствор ксантогената целлюлозы приводит к повышению степени этерификации полимера. Аналогично действие сероуглерода, отщепляющегося при естественном омылении ксантогената целлюлозы в растворе. При общем снижении степени этерификации во времени часть образовавшегося свободного сероуглерода расходуется на побочные реакции со щелочью, а другая часть доэтерифицирует целлюлозу по месту незанятых гидроксильных групп. Более равномерное распределение тиокарбоновых групп способствует повышению растворимости ксантогената и приводит к понижению вязкости раствора.

После окончания процесса переэтерификации начинает сказываться непрерывно идущий процесс омыления ксантогената целлюлозы, приводящий к снижению растворимости полимера. Это приводит к усилению взаимодействия между макромолекулами (к структурированию раствора) и повышению вязкости полимерной системы (рис.14, участок повышения  $\eta_{отн}$  на кривой  $\eta_{отн}=f(t)$ ).

Дальнейшее протекание химических реакций заканчивается образованием нерастворимого полимера.

В случае кристаллизующихся полимеров изменение вязкости их прядильных растворов при хранении в статических условиях может происходить в результате кристаллизации с образованием сетчатой структуры, узлами которой являются кристаллические участки полимера.

Например, при исследовании стабильности водных растворов поливинилового спирта было установлено, что при кратковременном прогреве раствора его вязкость при температуре хранения повышается (рис.15, кривая 1). Если раствор предварительно прогреть продолжительное время при более высокой температуре, то вязкость во времени практически не изменяется (кривая 2).

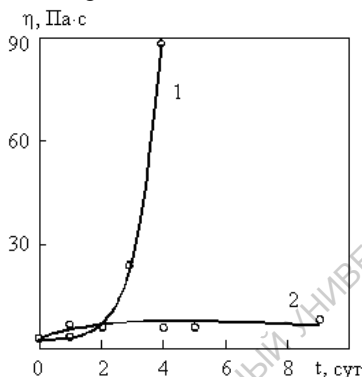


Рис.15. Изменение во времени вязкости водного раствора поливинилового спирта при кратковременном (1) и продолжительном (2) прогреве.

Известно, что процесс кристаллизации полимера протекает быстрее при наличии зародышей кристаллизации. Если представить, что узлы пространственной сетки раствора полимера (в частности поливинилового спирта) образованы за счет локальной кристаллизации макромолекул и такая кристаллизация ускоряется при наличии кристаллических зародышей, то необходимость продолжительного прогрева раствора при высоких температурах можно объяснить тем, что в этих условиях плавятся кристаллиты, которые имелись в исходном полимере.

Повышение вязкости формовочных растворов полимера во времени может происходить и вследствие сшивания макромолекул в результате протекания химических реакций. Например, при продолжительном нагревании раствора поливинилхлорида происходит отщепление хлороводорода и сшивание соседних молекул мостичной связью.



#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА РОТАЦИОННОМ ВИСКОЗИМЕТРЕ «RHEOTEST-I»

#### Порядок работы на ротационном вискозиметре «Reotest-I»

**Описание прибора.** Ротационный вискозиметр «Reotest-I» состоит из четырех блоков (рис.16): станины 1, переключателя скоростей 2, измерительного блока 3 и измерительной головки, состоящей из измерительного цилиндра 4, измерительного сосуда 5 и термостатирующего резервуара 6.

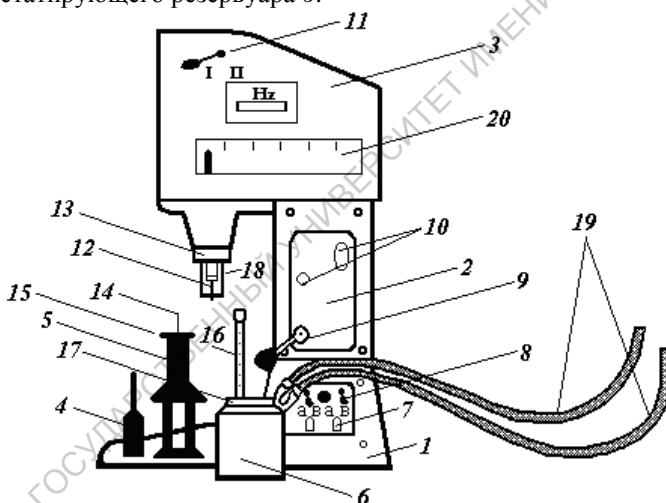


Рис.16. Ротационный вискозиметр «Reotest-I»: 1 – станина, 2 – блок переключения скоростей, 3 – измерительный блок, 4 – измерительный цилиндр, 5 – измерительный сосуд, 6 – термостатирующий резервуар, 7 – тумблеры мотора, 8 – тумблеры измерительного блока, 9 – рычаг переключения скоростей, 10 – шкала скоростей, 11 – рычаг динамометра, 12 – измерительный вал, 13 – зажимный винт, 14 – разъемная крышка с уплотнителем, 15 – закрепляющая гайка, 16 – термометр, 17 – зажимный рычаг, 18 – цилиндрическое соединение, 19 – соединительные шланги, 20 – измерительная шкала.

На станине 1 (рис.16) смонтировано входное гнездо прибора и синхронный мотор для переключения режимов измерения. На приборной доске, расположенной на передней стороне станины, размещены тумблеры мотора 7 и измерительного блока 8. Рычаг переключения скорости вращения 9 обеспечивает вариацию числа оборотов от положения «а» ( $1500 \text{ мин}^{-1}$ ) до положения «в» ( $750 \text{ мин}^{-1}$ ).

С помощью прилагаемого шнура и расположенного на задней стороне станины штекера прибор подключается к сети переменного тока  $\sim 220 \text{ В}$ .

Скорость вращения устанавливается на блоке переключения скоростей 2 (рис.16). Установка необходимой скорости осуществляется поворотом рычага 9. Деление числа оборотов, соответствующее каждому положению рычага, считывается со шкалы скоростей 10. Диапазоны напряжения или скорости сдвига (I, II – для измерения и/или сравнения величины вязкости при сдвиговых напряжениях в широких интервалах) устанавливаются рычагом динамометра 11. Для этого рычаг переключения скоростей 9 следует повернуть до упора в левое (диапазон I) или в правое положение (диапазон II).

Измерительный цилиндр 4 (рис.16) посредством стопорного сочленения жестко связан с измерительным валом 12 измерительного блока 3. Измерительный сосуд 5, закрепленный посредством цилиндрического соединения 18 коаксиально измерительному цилиндру 4, закрепляется зажимным винтом 13. Для обеспечения возможности очистки измерительного сосуда, его дном служит разъемная крышка 14 с уплотнителем и закрепляющей гайкой 15.

Термостатирующий резервуар 6 с термометром 16 с помощью штыкового затвора связан с измерительным сосудом и закрепляется на приборе посредством зажимного рычага 17. Присоединение термостатирующего резервуара осуществляется после его установления с помощью отводов на задней стороне прибора.

**Подготовка вискозиметра к измерениям.** Сначала провести холостой опыт с пустым цилиндром для получения навыков работы с прибором.

Перед заполнением измерительного сосуда 5 (рис.16) необходимо тщательно очистить ватным тампоном, смоченным в ацетоне или этиловом спирте, все измерительные части сосуда и высушить их. Аналогично обработать разъемную крышку 14. Цилиндрическую часть измерительного сосуда 5 наполовину заполнить раствором полимера.

При соединении дополнительных устройств с измерительным механизмом следует придерживаться определенной

последовательности операций. Сначала зажимный винт 13 повернуть налево, затем левой рукой взять измерительный цилиндр 4 за рифление и пропустить через измерительный вал 12. Потом измерительный цилиндр указательным и большим пальцами правой руки протолкнуть вверх до упора. Если цилиндр при умеренном давлении не одевается на измерительный вал, то взять рифление цилиндра третьим и большим пальцами левой руки и, легко надавливая на него указательным пальцем, медленно вращать цилиндр до тех пор, пока не произойдет зацепление. Далее взять левой рукой измерительный сосуд 5 с помещенным в него раствором полимера, надеть на цилиндрическое соединение 18 измерительного блока 3 и закрепить поворотом зажимного винта 13 вправо. Взять термостатирующий резервуар 6 и повернуть зажимный рычаг 17 вправо. Присоединить резервуар к измерительному сосуду, закрепить поворотом зажимного рычага налево и включить термостат.

**Термостатирование.** Значение вязкости полимерных растворов зависит от температуры эксперимента. Поэтому измерения вязкости следует проводить при постоянной температуре. Для этой цели в ротационном вискозиметре «Reotest-1» измерительный сосуд 5 окружен термостатирующим резервуаром 6, который с помощью соединительных шлангов 19 соединен с термостатом (рис.17), обеспечивающим термостатирование измеряемого раствора. Как правило, для термостатирования полимерной системы достаточно 10-15 минут.

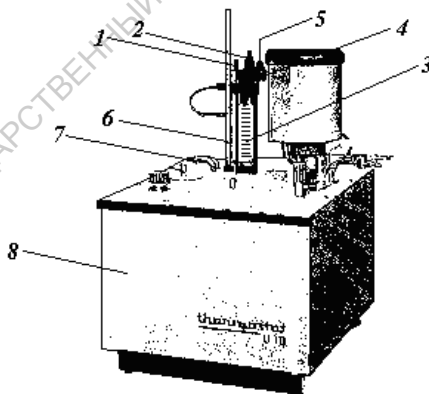


Рис.17. Ультра-термостат U10: 1 – переключатель, 2 – поворотный электромагнит, 3 – контактный термометр, 4 – закрепительный винт, 5 – индикаторная лампа, 6 – контрольный термометр, 7 – охлаждающий змеевик, 8 – ванна.

Подключить термостат (рис.17) к сети переменного тока на ~220В. Поворотом против часовой стрелки закрепительного винта 4 ослабить поворотный электромагнит 2. Поворотом электромагнита 2 установить рабочую температуру на контактном термометре 3 и закрепить винт 4. Поворотом переключателя 1 в положение Н1 или Н2 включить термостат. Нагрев температуры фиксировать по индикаторной лампе 5: если лампа горит –нагрев идет, если лампа не горит, нагрева нет.

Выставленную экспериментальную температуру проверять по контрольному термометру 6 термостата (рис.17) и термостатирующего резервуара (рис.16, б) вискозиметра. Точность измерения температуры  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Если температура на контрольном термометре больше экспериментальной, то необходимо включить охлаждение. Для этого открыть кран с холодной водой (кран находится рядом с термостатом). Холодная вода проходит через охлаждающий змеевик 7, находящийся в ванне 8 термостата, и понижает температуру воды в ванне. Охлажденная вода по соединительным шлангам (рис.16, 19) поступает из термостата (рис.17) в термостатирующий резервуар (рис.16, б). Если температура на контрольном термометре меньше, чем температура эксперимента, то необходимо включить нагрев воды поворотом электромагнита 2 контактного термометра 3. После достижения заданной температуры, термостатировать систему в течение 10-15 мин.

**Проведение эксперимента.** После термостатирования раствора можно начинать измерения. Рычаг 11 (рис.16) поставить в положение I, включить тумблер измерительного блока 8, тумблер мотора 7 поставить в положение «в». Измерения проводить, начиная с наименьших значений сдвигового градиента, постепенно повышая его. Повышение сдвигового градиента осуществлять увеличением числа оборотов измерительного цилиндра, путем последовательного переключения числа оборотов 1в  $\rightarrow$  12а (см. табл. 4).

Переключение числа оборотов измерительного цилиндра осуществлять строго по табл. 4: 1а  $\rightarrow$  3в  $\rightarrow$  2а  $\rightarrow$  4в и т.д. до 12а. Для этого при переходе от режима «а» к режиму «в» сначала необходимо повернуть тумблер мотора 7 (рис.16) из положения «а» в положение «в», затем повернуть рычаг переключения скоростей 9 в новое положение и снять показания прибора по шкале 20. Возникновение вращательного движения можно наблюдать по перемещению рифления верхней части измерительного цилиндра 4. При переходе из режима «в» в режим «а» порядок переключения обратный. Сначала повернуть рычаг 9 до нужного положения, затем тумблер 7 до положения «а» и снять показания ( $\alpha$ ) по шкале прибора 20.

Продолжать измерения до тех пор, пока стрелка шкалы прибора не перестанет двигаться. Затем выключить тумблер 8 измерительного блока вискозиметра и подождать 5 мин. Далее повернуть рычаг 11 в положение II и продолжить измерения.

Таблица 4

Таблица для пересчета показаний прибора

|                |                |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Число оборотов |                |       |       | 1а    |       | 2а    |       | 3а    |       |
|                |                | 1в    | 2в    |       | 3в    |       | 4в    |       | 5в    |
| Цилиндр        | $\dot{\gamma}$ | 0.166 | 0.300 | 0.333 | 0.500 | 0.600 | 0.900 | 1.000 | 1.500 |
| Н              | f              | 600.0 | 333.3 | 300.0 | 200.0 | 166.7 | 111.1 | 100.0 | 66.7  |
| Число оборотов |                | 4а    |       | 5а    |       | 6а    |       | 7а    |       |
|                |                |       | 6в    |       | 7в    |       | 8в    |       | 9в    |
| Цилиндр        | $\dot{\gamma}$ | 1.800 | 2.700 | 3.000 | 4.500 | 5.400 | 8.100 | 9.000 | 13.50 |
| Н              | f              | 55.60 | 37.04 | 33.33 | 22.22 | 18.52 | 12.34 | 11.10 | 7.410 |
| Число оборотов |                | 8а    |       | 9а    |       | 10а   |       | 11а   | 12а   |
|                |                |       | 10в   |       | 11в   |       | 12в   |       |       |
| Цилиндр        | $\dot{\gamma}$ | 16.20 | 24.30 | 27.00 | 40.50 | 48.60 | 72.9  | 81.00 | 145.8 |
| Н              | f              | 6.170 | 4.115 | 3.704 | 2.469 | 2.058 | 1.372 | 1.234 | 0.686 |

После окончания работы разобрать прибор. Выключить термостат, поставить зажимы на соединительные шланги 19 (рис.16), повернуть рычаг 17 влево и снять термостатирующий резервуар 6. Винт 13 повернуть налево и снять измерительный сосуд 5, держа его двумя руками. Затем снять измерительный цилиндр 4 с вала 12. Открутить закрепляющую гайку 15 измерительного сосуда и вынуть крышку 14. Цилиндр 4, сосуд 5 и крышку 14 очистить от раствора и протереть ватным тампоном, смоченным ацетоном, а затем этиловым спиртом.

**Пересчет показаний прибора в реологические параметры.** Реологические характеристики исследуемого раствора полимера рассчитывать по следующим формулам.

**Расчет напряжения сдвига  $\tau$ :**

$$\tau = Z \cdot \alpha, \quad (5)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига (дин/см<sup>2</sup>),  $\alpha$  – показания шкалы прибора (skt),  $Z$  – постоянная цилиндра (дин/см<sup>2</sup>·1/skt).

Константа цилиндра зависит от размера цилиндрической системы и константы скорости динамометра. В случае использования измерительного цилиндра h и измерительного сосуда Н: для I режима

измерения (I диапазона напряжений и скоростей сдвига)  $Z=57.7$  дин/см<sup>2</sup>·1/skt, для II режима –  $Z=291.8$  дин/см<sup>2</sup>·1/skt.

**Расчет скорости сдвига.** Скорость сдвига зависит от размеров цилиндрической системы и пропорционален числу оборотов вращающего цилиндра. Скорость сдвига  $\dot{\gamma}$  указана в табл. 4 для всех скоростей вращения (1в → 12а) измерительного цилиндра (рис.16, 4). Скорость сдвига, приведенная в табл. 4, относится к частоте электрической сети  $\nu=50$  Гц. Поправка  $\dot{\gamma}_\nu$  на частоту сети рассчитывается по соотношению:

$$\dot{\gamma}_\nu = \dot{\gamma} \cdot \nu/50, \quad (6)$$

где  $\dot{\gamma}_\nu$  – уточненное значение скорости сдвига (с<sup>-1</sup>),  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига из табл. 4 (с<sup>-1</sup>),  $\nu$  – частота сети (Гц).

**Расчет динамической вязкости:**

$$\begin{aligned} \eta &= \tau \cdot f \\ &\text{или} \\ \eta &= \dot{\gamma}_\nu \cdot f, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\eta$  – вязкость (спуаз),  $f$  – фактор пересчета, указан в табл. 4 для всех скоростей вращения (1в → 12а) измерительного цилиндра (рис.16, 4).

## **Работа №1. Изучение реологических свойств прядильных растворов ацетатов целлюлозы**

**Цель работы:** определение вязкости концентрированного ( $C=25\%$ ) раствора диацетата целлюлозы (ДАЦ) в технологическом растворителе (ацетон:вода в соотношении компонентов 95:05) при различных напряжениях (скоростях) сдвига и разных температурах, построение реологических кривых (реограмм вязкости) и расчет энергии активации вязкого течения.

**Реактивы:** ДАЦ (порошок), ацетон, дистиллированная вода.

**Приборы и посуда:** ротационный вискозиметр с коаксиальной цилиндрической системой «Reotest-I», ультра-термостат U10, весы аналитические, мешалка с глицериновым затвором, ЛАТР, моторчик, круглодонная колба с притертой пробкой на 100 мл, цилиндр на 100 мл, ланцет, 2 бюкса на 25 мл.

### **Методика работы**

**Приготовление раствора полимера.** Приготовить 50 г 25% раствора ДАЦ в технологическом растворителе (ацетон:вода (95:05)). Для этого навеску ДАЦ массой 12.5 г взвесить на аналитических весах

с точностью до четвертого знака после запятой. Необходимый объем растворителя ( $V$ ) рассчитать, учитывая его плотность ( $\rho_{(20^{\circ}\text{C})}=0.8023$  г/см<sup>3</sup>):

$$V = \frac{37.5 \text{ г растворителя}}{0.8023 \text{ г/см}^3} \approx 48 \text{ мл}.$$

Рассчитанный объем растворителя налить в цилиндр. Затем приступить к приготовлению раствора. Для этого в колбу с притертой пробкой налить  $\sim 1/3$  часть растворителя, затем аккуратно высыпать  $\sim 1/2$  часть ДАЦ, стараясь не попадать на стенки колбы. Затем сверху налить еще  $\sim 1/3$  часть растворителя. После этого в колбу можно высыпать вторую, оставшуюся часть полимера, и добавить последнюю порцию растворителя.

Полученный раствор необходимо плотно закрыть пробкой и оставить на сутки для набухания. На следующий день добиться полного растворения полимера. Для этого необходимо перемешивать раствор ДАЦ стеклянной мешалкой *1* с масляным затвором (рис.18) в течение  $\sim 1-2$  часов при температуре  $25-30^{\circ}\text{C}$ . Колбу с раствором одеть на штифт *2* масляного затвора *3*. Необходимо сохранять горизонтальное положение колбы и всех частей прибора. Поставить стрелку *4* ЛАТР-а *5* в нулевое положение и включить мешалку в сеть на  $\sim 220\text{В}$ . Затем установить необходимую скорость вращения мешалки, поворотом стрелки *4* ЛАТР-а *5* до показаний  $40-100 \text{ В}$ .

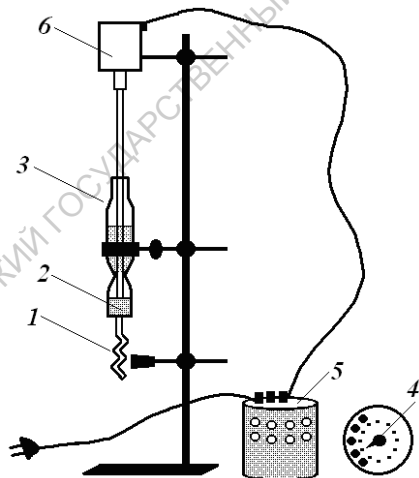


Рис.18. Мешалка с масляным затвором: *1* – лопасти стеклянной мешалки, *2* – штифт, *3* – масляный затвор, *4* – стрелка, *5* – ЛАТР, *6* – моторчик.

При получении гомогенного прядильного раствора полимера выключить мешалку (поворотом стрелки 4 ЛАТР-а 5 в нулевое положение), вынуть штепсельную вилку из сети переменного тока и оставить полученный раствор в покое на 10-15 мин.

**Измерение реологических характеристик.** Снять колбу с приготовленным раствором полимера со штифта 2 (рис.18) и заполнить исследуемой системой измерительный сосуд Н (рис.16, 5). Затем привести все рабочие узлы вискозиметра в рабочее состояние, провести измерения при температурах 20, 30 и 40°C по описанной выше методике.

**Определение концентрации раствора по сухому остатку.** Поскольку ацетон относится к классу летучих жидкостей, точную концентрацию раствора ДАЦ определить по сухому остатку.

Два бюкса (№1 и №2) на 25 мл вместе с крышками поместить в сушильный шкаф и выдержать при температуре  $T=105^{\circ}\text{C}$  в течение 4-х часов. Затем бюксы перенести в эксикатор с хлористым кальцием и оставить на 40 минут. Далее взвесить массу прокаленных бюксов на аналитических весах. Затем вновь прокалить бюксы в течение 1 часа, дать остыть и взвесить. Повторять всю процедуру до тех пор, пока масса бюксов перестанет изменяться (расхождения допустимы лишь в четвертом знаке после запятой).

В доведенные до постоянного веса бюксы с помощью ланцета внести небольшое количество раствора ДАЦ и взвесить на аналитических весах. Для удаления ацетона бюксы с раствором сначала поместить под тягу, а затем в сушильный шкаф с  $T=105^{\circ}\text{C}$ . Бюксы с пленкой полимера довести до постоянного веса и определить точную концентрацию ( $C$ , %) раствора полимера по формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m_0}, \quad (8)$$

где  $m_1$  – масса пустого бюкса с крышкой (г);  $m_2$  – масса бюкса с сухим полимером (г);  $m_0 = m_3 - m_1$  – масса раствора полимера, взятого для определения концентрации (г),  $m_3$  – масса бюкса с раствором полимера (г). Определить среднюю концентрацию раствора ДАЦ из данных двух параллельных опытов.

**Расчет параметров и оформление результатов.** Расчет сдвиговой вязкости и напряжения сдвига провести по формулам (5)-(7). Величину вязкости и напряжения сдвига выразить в единицах



системы СИ:  $\eta$  в Па·с (1 пуаз=0.1 Па·с),  $\tau$  в Па. Скорость сдвига определить по табл. 4 ( $\dot{\gamma}$  – число оборотов (1в → 12а)). Результаты измерений оформить в виде таблицы 5.

Таблица 5

Протокол выполнения работы №1

| 1                   | 2     |     | 3        | 4     | 5                 | 6                       | 7                               | 8                                     | 7 | 10                             | 11                                   |
|---------------------|-------|-----|----------|-------|-------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | Режим |     | $\alpha$ | Z     | $\tau, \text{Па}$ | $\lg \tau, [\text{Па}]$ | $\dot{\gamma}_v, \text{с}^{-1}$ | $\lg \dot{\gamma}_v, [\text{с}^{-1}]$ | f | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$ | $\lg \eta, [\text{Па}\cdot\text{с}]$ |
| 20 $^\circ\text{C}$ | I     | 1в  |          | 57.7  |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     |       | 2в  |          |       |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     |       | 1а  |          |       |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     |       | 3в  |          |       |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     |       | 2а  |          |       |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     |       | ... |          |       |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     | II    | ... |          | 291.8 |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
| 30 $^\circ\text{C}$ | I     | ... |          | 57.7  |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     | II    | ... |          | 291.8 |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
| 40 $^\circ\text{C}$ | I     | ... |          | 57.7  |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |
|                     | II    | ... |          | 291.8 |                   |                         |                                 |                                       |   |                                |                                      |

По данным 11 и 6, 11 и 8, а также 8 и 6 столбцов табл. 5 построить кривые течения (зависимости  $\lg \eta = f(\lg \tau)$ ,  $\lg \eta = f(\lg \dot{\gamma}_v)$  и  $\lg \dot{\gamma}_v = f(\lg \tau)$ ) раствора ДАЦ в ацетоне с водой (95:05) при разных температурах.

По зависимости  $\lg \eta = f(\lg \tau)$  определить значение наибольшей ньютоновской вязкости ( $\eta_0$ ) для каждой температуры эксперимента. Выразить температуру в градусах Кельвина и построить графическую зависимость  $\lg \eta_0 = f(T^{-1})$ . Определить тангенс угла наклона прямой  $\Delta \lg \eta / \Delta T^{-1}$  и рассчитать энергию активации вязкого течения  $\Delta H_a$  (кДж/моль) (см. уравнение (2), рис.6;  $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$  – универсальная газовая постоянная).

Сделать вывод о характере течения прядильного раствора ДАЦ. При оформлении результатов работы написать структурную формулу элементарного звена ДАЦ и химические реакции получения ДАЦ (реакции полимераналогичного превращения целлюлоза → триацетат целлюлозы → диацетат целлюлозы).

## Работа №2. Изучение реологических свойств растворов метилцеллюлозы

**Цель работы:** определение вязкости водного раствора метилцеллюлозы (МЦ) при различных напряжениях (скоростях) сдвига и разных температурах, построение реограмм вязкости (кривых течения).

**Реактивы:** МЦ (порошок), дистиллированная вода.

**Приборы и посуда:** ротационный вискозиметр с коаксиальной цилиндрической системой «Reotest-I», ультра-термостат U10, весы аналитические, мешалка с глицериновым затвором, ЛАТР, моторчик, круглодонная колба с притертой пробкой на 100 мл, цилиндр на 100 мл.

### Методика работы

**Приготовление раствора полимера.** Приготовить 50 мл водного раствора МЦ концентрации 2.3 г/дл. Навеску воздушно-сухой МЦ взвесить на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой, необходимый объем растворителя налить в цилиндр. В колбу налить  $\sim 1/3$  часть объема дистиллированной воды, затем аккуратно высыпать  $\sim 1/2$  часть порошка МЦ, стараясь не попадать на стенки колбы. Затем сверху налить еще  $\sim 1/3$  часть растворителя. После этого в колбу можно высыпать вторую, оставшуюся часть полимера, и добавить последнюю порцию растворителя. Полученный раствор необходимо плотно закрыть пробкой и оставить на сутки для набухания. На следующий день добиться полного растворения полимера путем перемешивания системы стеклянной мешалкой с масляным затвором (рис.18) в течение 1-2 часов при комнатной температуре (см. работу №1).

**Измерение реологических характеристик.** Снять колбу с приготовленным раствором полимера со штифта 2 (рис.18) и заполнить исследуемой системой измерительный сосуд Н (рис.16, 5). Затем привести все рабочие узлы вискозиметра в рабочее состояние, провести измерения при температурах 10, 25, 50 и 70°C по описанной выше методике.

**Расчет параметров и оформление результатов.** Расчет сдвиговой вязкости и напряжения сдвига провести по формулам (5)-(7). Величину вязкости и напряжения сдвига выразить в единицах системы СИ:  $\eta$  в Па·с (1 пуаз=0.1 Па·с),  $\tau$  в Па. Скорость сдвига определить по табл. 4 ( $\dot{\gamma}$  – число оборотов (1в  $\rightarrow$  12а)). Результаты измерений оформить в виде таблицы 6.

Таблица 6

## Протокол выполнения работы №2

| 1                   | 2     |     | 3        | 4     | 5                 | 6                      | 7                               | 8                                     | 7   | 10                             | 11                                  |
|---------------------|-------|-----|----------|-------|-------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----|--------------------------------|-------------------------------------|
| $T, ^\circ\text{C}$ | Режим |     | $\alpha$ | $Z$   | $\tau, \text{Па}$ | $\lg\tau, [\text{Па}]$ | $\dot{\gamma}_v, \text{c}^{-1}$ | $\lg \dot{\gamma}_v, [\text{c}^{-1}]$ | $f$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{c}$ | $\lg\eta, [\text{Па}\cdot\text{c}]$ |
| 10 $^\circ\text{C}$ | I     | 1в  |          | 57.7  |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     |       | 2в  |          |       |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     |       | 1а  |          |       |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     |       | 3в  |          |       |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     |       | 2а  |          |       |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     |       | ... |          |       |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     | II    | ... |          | 291.8 |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
| 25 $^\circ\text{C}$ | I     | ... |          | 57.7  |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     | II    | ... |          | 291.8 |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
| 50 $^\circ\text{C}$ | I     | ... |          | 57.7  |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     | II    | ... |          | 291.8 |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
| 70 $^\circ\text{C}$ | I     | ... |          | 57.7  |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |
|                     | II    | ... |          | 291.8 |                   |                        |                                 |                                       |     |                                |                                     |

По данным 11 и 6, 11 и 8, а также 8 и 6 столбцов табл. 6 построить кривые течения (зависимости  $\lg\eta = f(\lg\tau)$ ,  $\lg\eta = f(\lg \dot{\gamma}_v)$  и  $\lg \dot{\gamma}_v = f(\lg\tau)$ ) водного раствора МЦ при разных температурах. Сделать вывод.

При оформлении результатов работы написать структурную формулу элементарного звена МЦ и химическую реакцию получения МЦ (реакция полимераналогичного превращения целлюлоза  $\rightarrow$  метил целлюлоза).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Пер. с англ. СПб.: Профессия. 2007. 560 с.
2. Шиповская А.Б., Кленин В.И., Сударушкин Ю.К. Реология полимерных систем: Учеб. пособие. 2-е изд., пер. и доп. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та. 2004. 68 с.
3. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. Пер. с англ. И.А. Лавыгина. Под ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС. 2003. 312 с.
4. Папков С.П. Теоретические основы производства химических волокон. М.: Химия. 1990. 272 с.
5. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон. М.: Химия. 1987. 304 с.
6. Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон. 2-е изд. М.: Химия. 1985. 304 с.
7. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия. 1985. 240 с.
8. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977. 440 с.
9. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. 4-е изд. М.: Химия. 1974. Т.2. 344 с.
10. Гётце К. Производство вискозного волокна. Пер. с нем. Под ред. А.Т. Серкова. М.: Химия. 1972. 600 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

|   | стр. |
|---|------|
| 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРАХ   | 3    |
| 2. ФОРМОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН  | 5    |
| 3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ                 | 12   |
| 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ  | 25   |
| ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА РОТАЦИОННОМ ВИСКОЗИМЕТРЕ «RHEOTEST-1» | 25   |
| Порядок работы на ротационном вискозиметре «Reotest-1»                                      | 25   |
| Подготовка вискозиметра к измерениям  | 26   |
| Термостатирование   | 27   |
| Проведение эксперимента   | 28   |
| Пересчет показаний прибора в реологические параметры  | 29   |
| Работа №1. Изучение реологических свойств прядильных растворов ацетатов целлюлозы           | 30   |
| Работа №2. Изучение реологических свойств растворов метилцеллюлозы                          | 34   |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ   | 36   |