

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.183

СКАНИРОВАНИЕ ПВС СОДЕРЖАЩЕЙ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ БЕНЗОЛ – ВОДА НЕПОДВИЖНЫМ И ВИБРИРУЮЩИМ ЗОНДОМ

А.В. Богословский, И.С. Кожевников

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

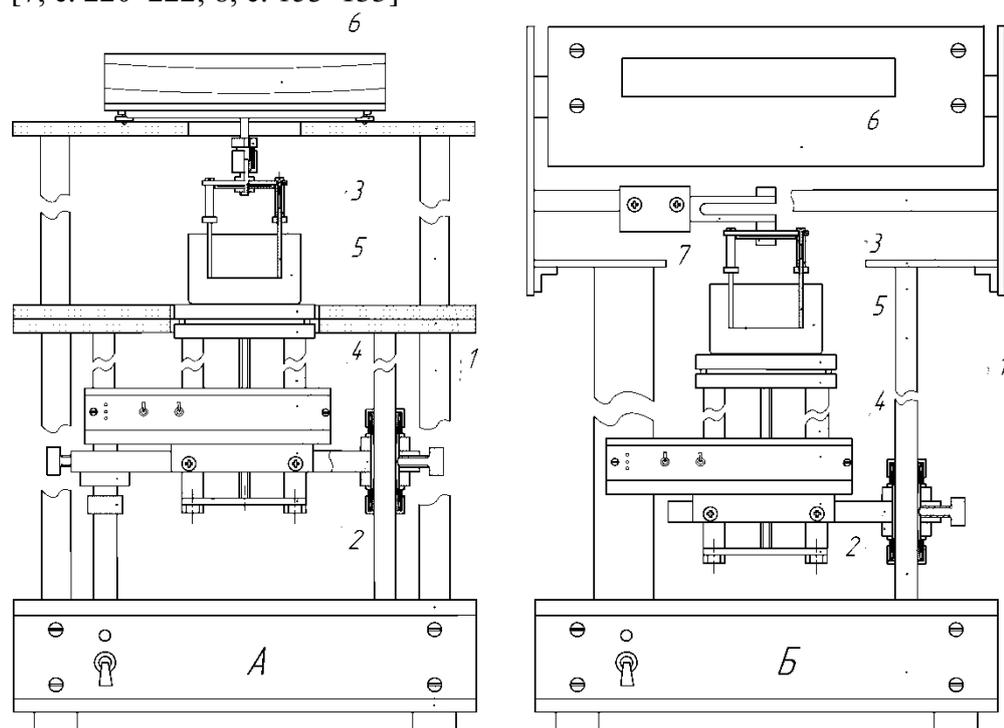
С помощью методов сканирующей вискозиметрии и тензиометрии измерено механическое сопротивление поверхности раздела фаз в ПВС содержащей системе бензол – вода. Выявлена сложная структура соответствующего сигнала вискозиметрического датчика, составляющие которого по-разному изменяются при изменении содержания полимера. Фрагмент, возникающий при прикосновении зонда к поверхности раздела фаз с увеличением концентрации возрастает. При этом наблюдается уменьшение части сигнала, связанной с последующим вытягиванием мениска.

Ключевые слова: сканирующая вискозиметрия, сканирующая тензиометрия, поливиниловый спирт, структурно-механический барьер.

Поверхностное натяжение является фундаментальной термодинамической характеристикой поверхности раздела фаз и определяет многие технологические процессы, однако в некоторых случаях, для характеристики области контакта жидкостей сложного состава, значения межфазного натяжения недостаточно, необходимо учитывать реологию поверхности. В полной мере это относится к растворам поливинилового спирта.

Эти растворы склонны к формированию на границе раздела фаз структурно-механического барьера – адсорбционного слоя, обладающего повышенной вязкостью и даже твердообразными свойствами [1, с. 190–198]. Такие слои возникают, в частности, при контакте нефтей с повышенным содержанием смолисто-асфальтовых веществ с жидкостью противоположной полярности [2, с. 344–349; 3, с. 242; 4, с. 240]. Образование вязких промежуточных фаз характерно также для систем, содержащих склонные к образованию микроэмульсий концентрированные растворы ПАВ. В этих случаях граница имеет значительную толщину и ее нельзя рассматривать как двумерную поверхность. По мере увеличения концентрации высокомолекулярного ПАВ в межфазной области возникает простирающаяся внутрь контактирующих объемов зона «хвостов» и «петель» [5, с. 640–641]. В работах [1, с. 190-198; 6, с. 6-8] исследовались межфазные слои поливинилового спирта ПВС и его производных методом крутильного маятника и сканирующей вибрацион-

ной вискозиметрии низкого разрешения. Было показано [6, с. 6-8], что перемещение вибрирующего пробного тела через границу раздела водных растворов ПВС с бензолом приводит к появлению на зависимости механического сопротивления Z от положения пробного тела в измерительном сосуде, связанного с межфазным слоем экстремального фрагмента. Авторы использовали относительно короткое пробное тело (≈ 12 мм). С целью более подробного изучения указанного явления в предлагаемой работе использован изображенный на рис. 1 сканирующий комплекс, состоящий из вискозиметра высокого разрешения «Виброскан», (пробное тело ≈ 50 мм) и ассоциированного с ним тензиометра [7, с. 220–222; 8, с. 153–155]



Р и с . 1. Сканирующий комплекс «тензиометр (А) + виброскан (Б)»: 1 – штатив; 2 – подвижная платформа; 3 – зонд; 4 – сканер; 5 – измерительная ячейка; 6А – аналитические весы; 6Б - блок управления датчика; 7 – вибратор-камертон

Оба устройства имеют в составе штатив с массивным основанием и функциональные блоки – подвижные платформы для образца, сканеры, блоки управления – сбора информации (6А – аналитические весы, 6Б – блок управления вибратора) и одинаковые зонды, соединенные с вибратором (Б) или весами (А). Вибратор-камертон использован в качестве датчика динамической (зависящей от скорости движения) силы.

Весы использованы в качестве датчика статической силы. В основаниях расположены стабилизированные источники электрического питания.

Величина выходного сигнала вибрационного датчика в сплошной среде пропорциональна механическому сопротивлению Z вмещающей фазы [9]:

$$U \sim Z \sim F/\xi \sim (\rho\eta)^{0.5},$$

где F – тормозящая сила; ξ – смещение; ρ , η – плотность и вязкость.

При колебаниях пробного тела в воздухе определяют U_0 , соответствующее внутреннему трению измерительной установки. Его потом вычитают из текущего значения сигнала и используют $\Delta U_i = U_i - U_0$. Относительное механическое сопротивление определяется с использованием эталона:

$$Z_{\text{отн}} = (\eta^*\rho)^{0.5}/(\eta_{\text{эт}}^*\rho_{\text{эт}})^{0.5} = \Delta U/\Delta U_{\text{эт}},$$

где $\rho_{\text{эт}}$, $\eta_{\text{эт}}$ – плотность и вязкость эталона.

Для измерения вязкости объема используют пробное тело в виде шарика или пластины на конце вертикально ориентированного стержня – подвеса. Связь характеристик жидкости с измеряемой величиной демонстрирует рис. 2.

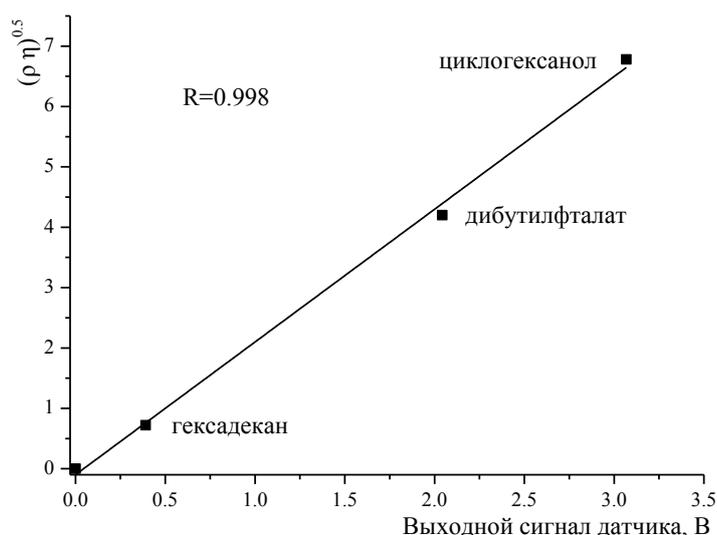


Рис. 2. Зависимость $(\eta^*\rho)^{0.5}$ объема жидкости от выходного сигнала датчика вискозиметра для ряда эталонных жидкостей

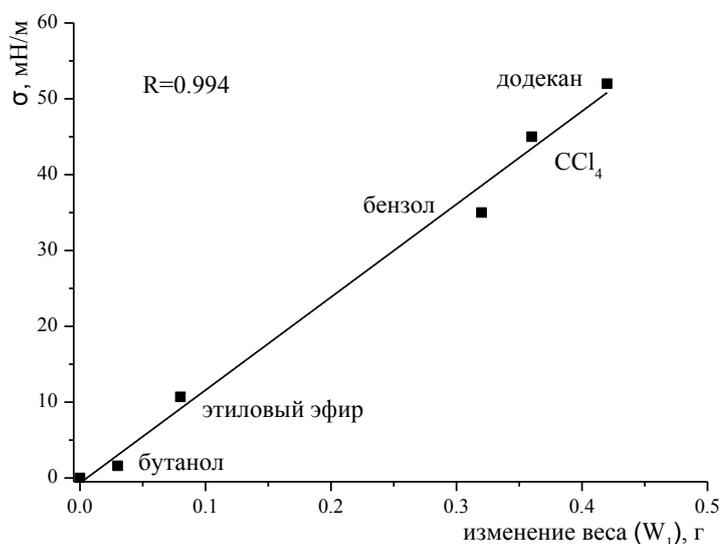
Сопротивления, испытываемые в ньютоновской жидкости пробными телами разной геометрической формы и ориентации, пропорциональны друг другу, а в соответствующие коэффициенты пропорциональности входят площади трущихся о жидкость поверхностей и константы лобового сопротивления.

Для измерения межфазного натяжения и вискозиметрического сканирования мы использовали пробное тело в виде горизонтально натянутого на вертикальных стойках отрезка проволоки. Изменение веса пробного тела при переходе его через поверхность раздела фаз пропорционально значению поверхностного натяжения σ [10, с. 53–58]. При этом межфазное натяжение вычисляется по формуле

$$\sigma = \sigma_{\text{эт}} * \Delta W / \Delta W_{\text{эт}},$$

где $\sigma_{\text{эт}}$ – межфазное натяжение эталона; ΔW и $\Delta W_{\text{эт}}$ – соответствующее изменение веса для исследуемой и эталонных систем.

Связь характеристик жидкости с измеряемой величиной демонстрирует рис. 3.



Р
и с. 3. Зависимость величины межфазного натяжения от изменения веса пробного тела для ряда эталонных жидкостей

В качестве объектов исследования были выбраны двухфазные системы, содержащие растворы ПВС и наслоенный бензол. Применяли ПВС марки 1399, ММ=75000. Раствор 5 % масс готовили путем растворения навески водой при 80 – 90 °С на водяной бане при постоянном перемешивании в течение 1.5 – 2 часов. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением 5% раствора, при постоянном перемешивании в течение 30 минут. В две идентичные измерительные ячейки прямоугольной формы на 50 мл раствора настилали 10 мл бензола и выдерживали в течение 1.5 – 2 часов в закрытом состоянии. Затем ячейки помещали на подъемные столики двух вертикальных сканеров и перемещали вертикально с заданной скоростью (0.1 мм/с). При этом пробное

тело проходило по маршруту воздух – бензол – раствор полимера, происходило сканирование двухфазного образца условно неподвижным (тензиометр) и вибрирующим (вискозиметр) пробным телом.

Вес пробного тела W и механическое сопротивление $Z \sim U$ непрерывно регистрировали с помощью присоединенного ПК в режиме реального времени. В результате получали стратификационные зависимости указанных величин от положения зонда, типичный вид которых приведен на рис. 4 и 5. На зависимости изменения веса неподвижного пробного тела от положения зонда (W – зависимости) (рис. 4) переходу через рассматриваемую границу раздела в прямом направлении соответствует экстремальный фрагмент, высота которого обозначена W_1 .

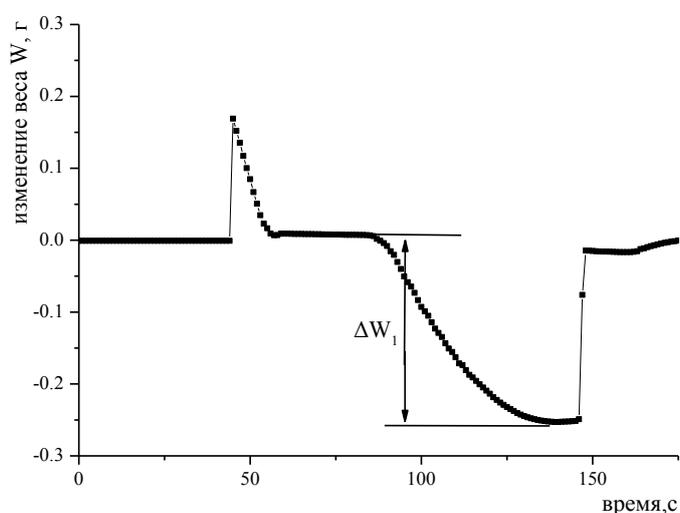


Рис. 4. Вид зависимости изменения веса пробного тела от времени при его непрерывном и равномерном движении вдоль вертикальной оси измерительного сосуда

Использование вискозиметра высокого разрешения дало возможность выявить внутри соответствующего фрагмента Z – зависимости (рис. 5) два экстремума – α и β . Первый, α , наблюдается сразу при прикосновении пробного тела к поверхности раздела жидкость – жидкость. По мере продвижения пробного тела в глубь нижней фазы начинает вытягиваться мениск, синхронно с появлением которого на стратификационной зависимости наблюдается второй экстремальный фрагмент β . Причем последний имеет достаточно выраженную несимметричную форму и резко обрывается справа одновременно с отрывом мениска от пробного тела. Очевидно, что α -фрагмент непосредственно

связан с диссипацией энергии в процессе мелкомасштабного колебательного движения (амплитуда $< 0,5\text{мм}$), а β -фрагмент связан с крупномасштабным (амплитуда $> 5\text{мм}$) растяжением поверхности в процессе сканирования.

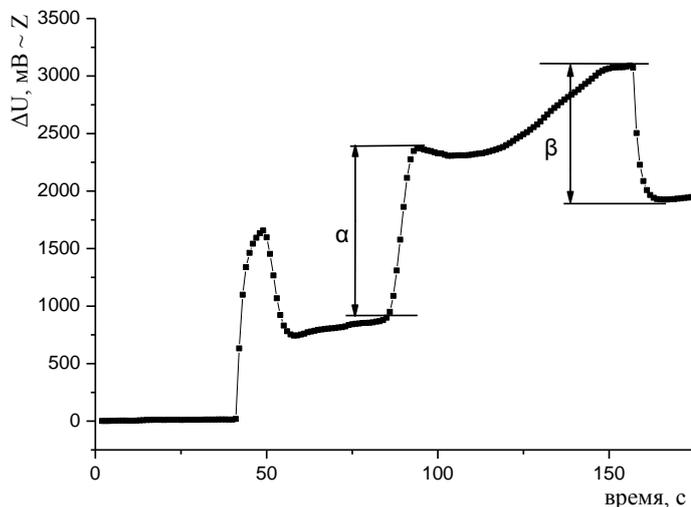
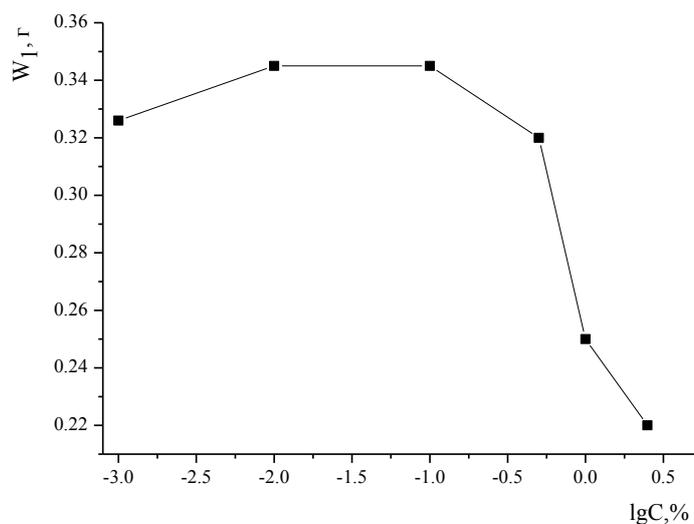
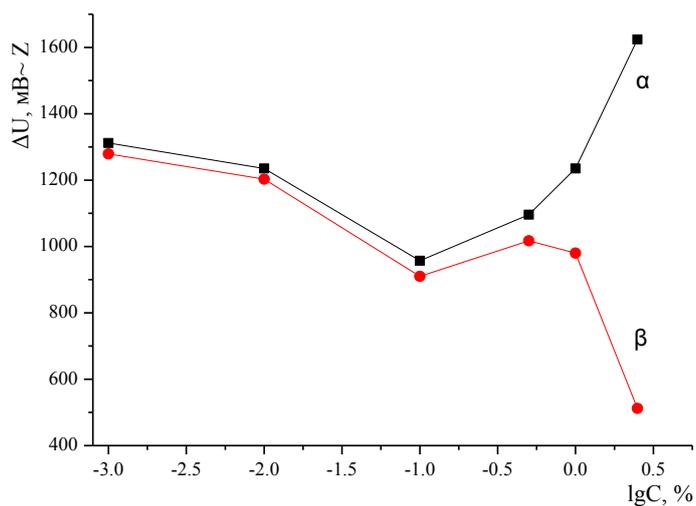


Рис. 5. Вид зависимости текущего значения механического сопротивления от времени при непрерывном и равномерном движении пробного тела вдоль вертикальной оси измерительного сосуда

На рис. 6 и 7 показано поведение рассматриваемых особенностей графиков при изменении концентрации полимера. Увеличение содержания ПВС в растворе приводит к изменению обеих составляющих сигнала, которые, однако, ведут себя по-разному. Изменение β -фрагмента коррелирует с изменением веса пробного тела (рис. 6), в свою очередь связанного с уменьшением величины межфазного натяжения. Полимер проявляет поверхностную активность. Одновременно наблюдается увеличение α , что вполне соответствует известным представлениям о возникновении в указанной системе структурно-механического барьера [1, с. 190–198; 6, с. 6–8]. Вязкость межфазного слоя возрастает с ростом концентрации полимера.



Р и с . 6. Зависимость изменения веса W_1 от концентрации полимера



Р и с . 7. Зависимость амплитуды фрагментов Z-стратификационной зависимости от концентрации полимера

Таким образом, использование указанного экспериментального комплекса, по-видимому, дает возможность измерять и поверхностную активность, и вязкость формирующегося структурно-механического барьера.

Список литературы

1. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. 268 с.
2. Глушченко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М.: Наука, 2008. 725 с.
3. Ахмадиева А.Ш. и др // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т 16, № 11, С. 242 – 244
4. Пак Ю. А., и др. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т 16, № 18, С.240 – 243.
5. Носков Б. А., Быков А. Г. // Успехи химии. 2015. №84(6), С. 634 – 652.
6. Богословский А.В., Алтунина Л.К. // Структура растворов и дисперсий: свойства коллоидных систем и нефтяных растворов полимеров. Новосибирск: Наука, 1988, С6–8.
7. Богословский А.В., Алексеев В.Н. Сканирующий вискозиметр высокого разрешения // материалы конференции «Химия нефти и газа». Томск, 2003,С. 220 – 222.
8. Богословский А.В., Кожевников И.С., Кувшинов И.В. // материалы 5-й Всерос. науч.-практ. конф. «Добыча, подготовка и транспорт нефти и газа». Томск, 2010. С.153–155.
9. Крутин В.Н. Колебательные реометры. М.: Машиностроение, 1985,160 с.
10. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984, 269 с.

SCANNING OF TWO-PHASE WATER-BENZOLE SYSTEM CONTAINING PVA BY OSCILLATE AND NON-OSCILLATE MEASURING DEVICES

A.V. Bogoslovsky¹, I.S. Kozhevnikov¹

Institute of petroleum chemistry SB RAS

Mechanical impedance of system's interfaces of PVA water solutions and benzene was measured by scanning viscometry and tensiometry methods. Complex structure of viscometry sensor signal is determined. The signal consists of two components, which vary differently with changing polymer concentration. Fragment of signal, appearing at the time when the probe touches interface, is increases with increasing concentration. Second fragment conditioned by meniscus growth decreases at these circumstances.

Keywords: scanning viscometry, scanning tensiometry, PVA.

Об авторах:

БОГОСЛОВСКИЙ Андрей Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник института химии нефти СО РАН, e-mail: bav@ipc.tsc.ru

КОЖЕВНИКОВ Иван Сергеевич – инженер-исследователь, Институт химии нефти СО РАН, e-mail: www.tsu@gmail.com