

FİZİKA

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ВЯЗКОСТИ
ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АГАРОЗЫ

Э.А.МАСИМОВ, В.В.ПРУДЬКО, Р.Н.ИСМАИЛОВА
Бакинский Государственный Университет
ismailova_r@rambler.ru

Получены реологические кривые течения для водных растворов агарозы. Проведен анализ реологических кривых, полученных при температурах ниже и выше $t_{\text{сгуд}}$. Определены величины напряжений, при которых наблюдаются наибольшая и наименьшая ньютоновские вязкости, и интервалы значений напряжений, в котором растворы агарозы ведут себя как аномально-вязкие среды.

Реологические характеристики растворов чувствительны к их структурам и тесно связаны с фазовым состоянием исследуемого объекта. Одной из таких реологических характеристик является вязкость [1, 2].

Вязкость (η) растворов полимеров (как и самих полимеров в вязкотекучем состоянии) зависит не только от температуры, молекулярной массы, концентрации полимеров, но и от режима деформирования (скорости деформации и напряжения) [1, 3, 4]. Влияние режима деформирования определяется видом зависимости скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига τ . Обычно графическое представление зависимости $\dot{\gamma}$ от τ , называемое кривой течения, имеет S-образную форму и состоит из трех участков (рис. 1) [3]. При достаточно малых (участок I) и достаточно больших (участок III) значениях скоростей сдвига и напряжений эти величины связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью (т.е. наблюдается ньютоновское течение $\tau = \eta \dot{\gamma}$), что соответствует наибольшей

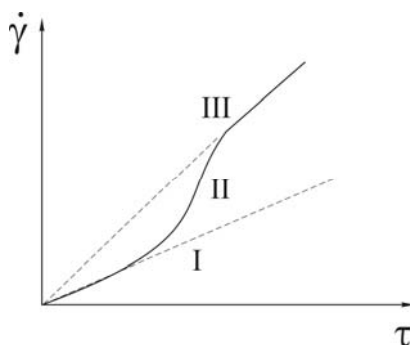


Рис. 1. Кривая течения аномально-вязкой жидкости

(η_o) и наименьшей (η_{\min}) ньютоновским вязкостям, причем постоянные значения вязкостей $\left(\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}\right)$ удовлетворяют условию $\eta_o > \eta_{\min}$. В зависимости от

природы полимерной системы и температуры отношение η_o/η_{\min} может изменяться от значений близких к единице до нескольких порядков. В средах, для которых (при постоянных температуре и давлении) отношение $\tau/\dot{\gamma}$ не зависит от условий деформирования, изменения структуры не происходит, поскольку эти изменения восстанавливаются тепловым движением так быстро, что внешнее воздействие оказывает пренебрежимо малое влияние на этот процесс.

Средний – криволинейный участок кривой течения (II) – называется структурной ветвью, так как при переходе от одних значений τ и $\dot{\gamma}$ к другим в интервале их значений соответствующих η_o и η_{\min} , совершается легко обнаруживаемое при измерениях вязкости изменение структуры под влиянием сдвига [5]. Это проявляется в зависимости отношения $\tau/\dot{\gamma}$ от напряжений и скоростей сдвига, т.е. в непропорциональности значений τ и $\dot{\gamma}$. Вязкость, соответствующая этому участку, называется эффективной вязкостью, а растворы, для которых τ не пропорционально $\dot{\gamma}$, называются неньютоновскими или аномально-вязкими.

Кривые течения можно представить и в других координатах, а именно в виде зависимостей коэффициента вязкости от напряжения сдвига или от скорости сдвига. Эти кривые эквивалентно описывают свойства полимерных систем [3].

Явление аномалии вязкости полимерных систем связано с комплексом структурных изменений [1, 5], происходящих при деформировании, когда влияние теплового движения на изменение структуры оказывается более слабым, чем действие сдвига. К числу таких изменений относятся: 1) более или менее глубокое механическое разрушение пространственной сетки и 2) ориентация и деформация макромолекул и их ассоциатов.

Малые напряжения не могут разрушить существующие в растворах структуры, следовательно, ньютоновская вязкость при малых скоростях сдвига характеризует течение раствора с неразрушенной структурой. С этой точки зрения изучение ньютоновской вязкости растворов полимеров имеет большое значение как метод оценки их структуры. Максимальная ньютоновская вязкость – величина, имеющая фундаментальное значение, так как она может быть использована как нормирующий фактор для многих реологических характеристик.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования служили водные растворы агарозы с концентрациями 0,5 вес. % и 10 вес. %.

Растворы готовили после предварительного набухания (примерно в течение суток) путем нагревания до ≈ 100 °С в течение 1-1,5 часов, не доводя раствор до кипения.

Измерения проводили с помощью ротационного вискозиметра, представляющего собой два коаксиальных цилиндра, один из которых неподвижен и снабжен термостатируемой рубашкой, а другой может вращаться. Исследуемый раствор в количестве 15-17 см³ помещали в зазор между цилиндрами. Принцип работы данного вискозиметра основан на измерении скорости вращения внутреннего цилиндра (при неподвижном внешнем) в испытуемом материале под действием определенных грузов.

Для температурных измерений термостатируемую рубашку внешнего цилиндра подсоединяли к ультратермостату U-10. Точность термостатирования $\pm 0,5$ °С. Температуру образца определяли с помощью термомпары. Измерения проводили через 20-30 минут после установления нужной температуры. Этого достаточно для установления в системе равновесного состояния.

Для калибровки прибора использовали глицерин, как вещество с известной вязкостью. Температурные измерения с глицерином проводили через 5 °С от 15 °С до 40 °С. Для установления равновесного состояния в этой системе требовалось меньше времени, чем для растворов агарозы.

Температурные измерения с водными растворами агарозы начинали с высокой температуры, а затем температуру понижали. Это связано с тем, что агароза – студнеобразующий полимер, и при высоких температурах мы имеем дело с растворами, а при низких, т.е. при температурах ниже температуры студнеобразования, - со студнем.

Полученные результаты и их обсуждение

Предварительно были проведены опыты с низкомолекулярным соединением – глицерином. На рис. 2 представлены зависимости вязкости от напряжения сдвига при разных температурах. Как видно из графика при всех температурах вязкость остается величиной постоянной и не зависит от напряжения сдвига. С ростом температуры вязкость плавно понижается. Прямолинейный характер зависимости вязкости от напряжения сдвига говорит о ньютоновском характере течения жидкости. Полученные данные совпали с табличными результатами в справочнике, что показало на возможность использования данного вискозиметра для таких измерений.

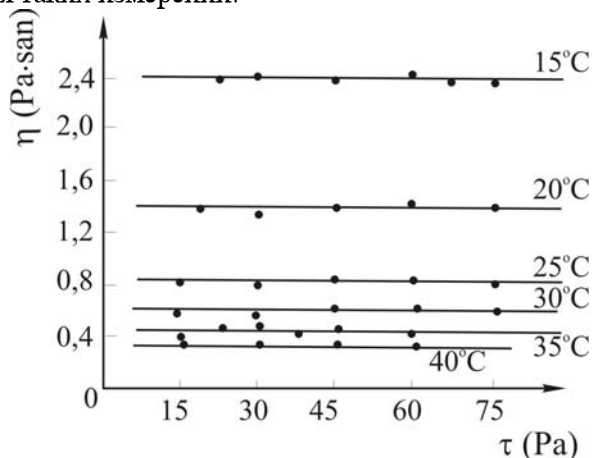


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для глицерина при разных температурах.

При изучении водных растворов агарозы были получены разные зависимости вязкости от напряжения сдвига. Конечные результаты опытов представлены на рис. 3 и 4. Исследование растворов при разных температурах показало, что при высоких температурах они ведут себя как ньютоновские жидкости (например, как в случае с глицерином), а ниже некоторой температуры, а именно,

ниже температуры начала студнеобразования ($t_{\text{студ}}$), растворы ведут себя неоднозначно; в определенной области значений τ они становятся аномально вязкими и не подчиняются закону Ньютона ($\tau = \eta \dot{\gamma}$).

Проведенные ранее исследования [6] показали, что для 0,5%-ого раствора агарозы $t_{\text{студ}} = 34,5$ °С, а для 10%-ого – $t_{\text{студ}} = 45$ °С. Как видно из рис. 3 и 4, при температуре выше $t_{\text{студ}}$ вязкость не зависит от напряжения сдвига и, следовательно, при этих температурах (при 40 и 50 °С для 0,5%-ого раствора, при 70 °С для 10%-ого) оба раствора ведут себя как ньютоновские жидкости.

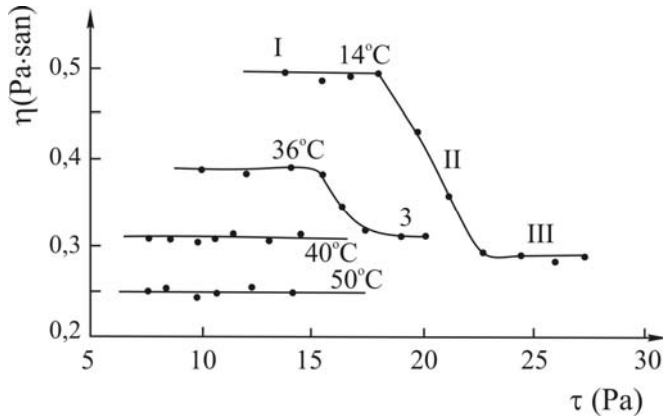


Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для 0,5%-ого водного раствора агарозы.

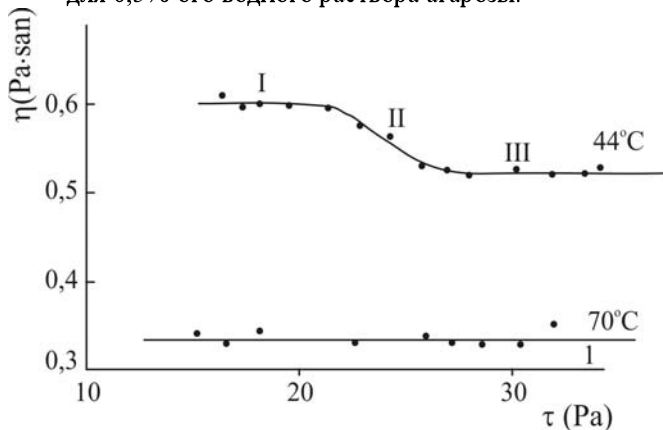


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для 10%-ого водного раствора агарозы.

Совершенно иные зависимости вязкости от напряжения сдвига получаются при температурах ниже $t_{\text{студ}}$. Для 0,5%-ого раствора агарозы при 33 °С и 17 °С были получены кривые течения, представленные на рис. 3. Верхние прямолинейные участки этих кривых, параллельные оси абсцисс, соответствуют наибольшей ньютоновской вязкости; нижние прямолинейные участки, параллель-

ные оси абсцисс, соответствуют наименьшей ньютоновской вязкости; средний участок соответствует эффективной вязкости.

Таким образом, для 0,5%-ого раствора агарозы при 33 °С до $\tau = 15$ Па, а при 17 °С до $\tau = 18$ Па определяемая вязкость является наибольшей ньютоновской вязкостью. Начиная с напряжения приблизительно большего 18 Па при 33 °С и 23 Па при 17 °С, определяемая вязкость становится минимальной, т.е. наименьшей ньютоновской вязкостью. Структура раствора при этих напряжениях сдвига практически не меняется. А на участках $15\text{Па} < \tau < 18$ Па при 33 °С и $18\text{Па} < \tau < 23$ Па при 17 °С происходит постепенное разрушение структуры (а именно, той, которая наблюдается при наибольшей ньютоновской вязкости) до полного ее разрушения, что соответствует уже наименьшей ньютоновской вязкости.

Для 10%-ого раствора агарозы (график 4) при 70 °С вязкость не зависит от напряжения сдвига, а при 44 °С до напряжения сдвига равного ≈ 20 Па и при $\tau > 28$ Па определяемая вязкость не зависит от напряжения сдвига и является, соответственно, наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкостью, т.е. структура раствора при этих значениях τ практически не меняется. Но она меняется на участке $20\text{Па} < \tau < 28$ Па, который соответствует эффективной вязкости.

Полученные зависимости вязкости от напряжения сдвига объясняются следующим образом. Независимость вязкости от напряжения сдвига (прямолинейные зависимости η от τ) означает, что скорость деформации строго пропорциональна напряжению сдвига, согласно уравнению Ньютона ($\tau = \eta\dot{\gamma}$), и следовательно, определяемая вязкость является наибольшей ньютоновской вязкостью.

При $t^\circ > t_{\text{смыв}}$ и $t^\circ = \text{const}$ под действием теплового движения могут изменяться конформации макромолекул, могут возникать какие-то надмолекулярные образования (ассоциаты), но все это носит флуктуационный характер и поэтому не сказывается на зависимостях вязкости от напряжения сдвига, которые в этом случае представляют прямые линии, параллельные оси абсцисс, т.е. зависимость $\eta = f(\tau)$ имеет линейный характер.

Когда надмолекулярные структуры становятся значительными и между ними начинают возникать связи, что происходит при $t^\circ \leq t_{\text{смыв}}$, то характер течения меняется, вязкость увеличивается и это отражается на кривой течения. Как видно из графиков (рис. 3, кривые 3 и 4; рис. 4, кривая 2), при малых напряжениях сдвига мы имеем участок I с наибольшей вязкостью ($\eta = \text{const}$). В этом случае величины напряжения сдвига недостаточно для разрушения уже имеющейся в растворе структуры. При определенном значении τ (соответствующем излому на структурной ветви II кривых течения) начинается разрушение структуры раствора или студня и это продолжается с ростом напряжения сдвига до ее полного разрушения, что подтверждается постоянством значения η при дальнейшем росте τ (участок III). Вязкость, соответствующая участку III, является наименьшей ньютоновской вязкостью. При этом, чем ниже температура, тем при большем значении τ начинается разрушение структуры. Надо отметить, что кривая 4 на графике 3 соответствует переходу студня с полностью сформированной пространственной структурой в вязкотекучее состояние

с полностью разрушенной структурой. И как видно из графика для разрушения полностью сформированной структуры пришлось приложить более значительные усилия.

Таким образом, для растворов агарозы при температурах ниже t_{cmyd} определены значения напряжений сдвига, при которых структура этих растворов практически не меняется и найдены соответствующие им значения вязкости: наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости. Для исследуемых температур установлен интервал напряжений сдвига, в котором водные растворы агарозы ведут себя как неньютоновские аномально-вязкие среды. При температурах выше t_{cmyd} растворы агарозы характеризуются наибольшей ньютоновской вязкостью и ведут себя как ньютоновские жидкости; в этом случае η не зависит от τ при $t^{\circ} = const$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энци., 1972, т. I, 1224 с.
2. Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П. ВМС, 1984, т. 26, № 3, с. 451-454.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, 544 с.
4. Урьев Н.Б., Трофимов Л.Е. // Коллоид. ж., 2003, т.65, № 3, с. 411-415.
5. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А., Петренко А.Г., Федосеев Р.А. // Коллоид. ж., 2006, т. 68, № 1, с. 114-118.
6. Гаджиев С.А., Прудько В.В., Масимов Э.А. Студнеобразование в водных растворах агарозы // Изв. вузов Физика, 1979, № 79, с. 9.

AQAROZANIN SULU MƏHLULLARININ REOLOJİ ƏYRİLƏRİ

E.Ə.MƏSİMOV, V.V.PRUDKO, R.N.İSMAYILOVA

XÜLASƏ

Aqarozanın sulu məhlullarında axımın reoloji əyriləri gələmələgəlmə temperaturundan yuxarı və aşağı temperaturlarda ölçülmüş və təhlil edilmişdir. Ən böyük Nyuton və ən kiçik Nyuton və struktur özlülükləri müşahidə olunan gərginliklər təyin edilmişdir.

THE RHEOLOGICAL CURVES OF VISCOSITY FOR AQUEOUS SOLUTIONS OF AGAROSE

E.A.MASIMOV, V.V.PRUDKO, R.N.ISMAYILOVA

SUMMARY

The rheological curves of flow for agarose aqueous solutions have been obtained. The rheological curves in temperature intervals above and below gelation temperature (t_{gel}°) have been analyzed. The values of shear stress at which the most and least Newtonian viscosities are observed and the values of stress at which the agarose solutions behave as anomaly-viscous mediums have been determined.