



CENTRAAL LABORATORIUM
MEDEDELING NO. 227

REOMETRIE AAN POLYMEEROPLOSSINGEN

door

J. A. DUISER

Overdruk uit
TNO-Nieuws **20** (1965) 935-940

CENTRAAL LABORATORIUM TNO, POSTBUS 217, DELFT

Reometrie aan polymeeroplossingen ¹⁾

Bibliotheek Hoofdkantoor TN
's-Gravenhage

Dr. J. A. DUISER

CENTRAAL LABORATORIUM TNO

Samenvatting

Ter bepaling van het visco-elastische gedrag van geconcentreerde polymeeroplossingen is een torsietrilling-reometer ontwikkeld voor metingen bij lage frequentie. Hierin zijn oplossingen van polyacrylzuur (P.A.A.) en polymethacrylzuur (P.M.A.) in water onderzocht. P.A.A. en geneutraliseerd P.M.A. gedragen zich als een niet-polair polymeer; onge-neutraliseerd P.M.A. daarentegen vertoont bij een zekere concentratie een opmerkelijke verandering in reologische eigenschappen: Met toenemende concentratie stijgt de viscositeit zeer snel en er ontstaat een plateaugebied in de dynamische moduli. Deze verandering in eigenschappen wordt toegeschreven aan de vorming van een netwerk.

Inleiding

In de laatste tientallen jaren is de belangstelling voor de reologie sterk toegenomen. Dit is de wetenschap, die een verband tracht te leggen tussen de op een materiaal werkzame krachten en de hierdoor veroorzaakte deformaties. Soms is dit verband eenvoudig: Ondergaat een materiaal een duidelijk waarneembare onmiddellijke vervorming, die te allen tijde evenredig is met de erop werkzame kracht (en dus bij het wegvallen van deze kracht weer te niet wordt gedaan), dan noemt men dit materiaal elastisch. Wordt daarentegen door de stof een zodanige weerstand tegen vervorming uitgeoefend, dat de *snelheid* van vervorming (d.w.z. de stroming) evenredig is met de kracht, dan spreekt men van een viskeuze stof.

In het algemeen is het verband tussen kracht en deformatie tamelijk ingewikkeld. Wanneer beide aspecten van reologisch gedrag, het viskeuze en het elastische, een merkbare rol spelen, spreekt men van een visco-elastisch gedrag.

De visco-elastische eigenschappen van een stof zijn bijna altijd afhankelijk van de tijdsduur, waarin een kracht wordt uitgeoefend. Vandaar ook, dat het van belang is, om het visco-elastische gedrag in een meetbare tijd-afhankelijke functie te kunnen uitdrukken. Zo'n functie kan nu worden gedefinieerd aan de hand van een bepaald type van meting. Het meest in zwang is wel die, waarbij de stof wordt onderworpen aan een periodieke (sinusvormige) afschuiving, die wordt teweeggebracht door een eveneens sinusvormige afschuifkracht. De elasticiteit van de stof bepaalt de verhouding tussen de maximale waarden van de afschuifkracht en de afschui-

Summary

Rheometry of polymer solutions.

A low-frequency torsion pendulum rheometer has been developed for measuring the viscoelastic behaviour of concentrated polymer solutions. In this rheometer solutions of polyacrylic acid (P.A.A.) and polymethacrylic acid (P.M.A.) in water have been studied. P.A.A. and neutralized P.M.A. behave like a non-polar polymer; unneutralized P.M.A. however shows a marked change in rheological properties at a certain concentration: With increasing concentration its viscosity rises very sharply and plateau zone is developing in the dynamic moduli. This change in properties is attributed to the formation of a network.

ving (d.w.z. hun amplitudes); de achterstand van de afschuiving op de afschuifkracht (d.w.z. het faseverschil) komt op rekening van de viskeuze eigenschappen. Wordt de afschuiving γ gegeven als functie van de tijd t en de frequentie ω door

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1a)$$

en is de schuifkracht σ een fasehoek δ op de afschuiving voor:

$$\sigma = \sigma_0 \sin (\omega t + \delta) \quad (1b)$$

$$= \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \cdot \gamma_0 \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \cdot \frac{1}{\omega} \frac{d}{dt} (\gamma_0 \sin \omega t)$$

dan beschrijven de termen in het rechterlid van (1b) achtereenvolgens de componenten van de kracht die met de deformatie en die met de deformatiesnelheid in fase zijn d.w.z. de elastische en de viskeuze component. Men definieert nu de opslagmodulus

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2a)$$

en de verliesmodulus

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2b)$$

De voorvoegsels opslag- en verlies- geven aan, wat er gebeurt met de op de stof verrichte arbeid. Het elastische deel wordt (tijdelijk) opgeslagen, terwijl het viskeuze deel in warmte wordt omgezet.

G' en G'' vormen een stel functies, waarmee het visco-elastische gedrag van een stof kan worden beschreven. Zij zijn afhankelijk van de frequentie en moeten dus gegeven zijn als functie van ω . In twee gevallen bestaat bij lage frequentie een eenvoudig

¹⁾ Het hier beschreven onderzoek werd uitgevoerd als onderdeel van het programma van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (F.O.M.), werkgemeenschap voor moleculuifysica.

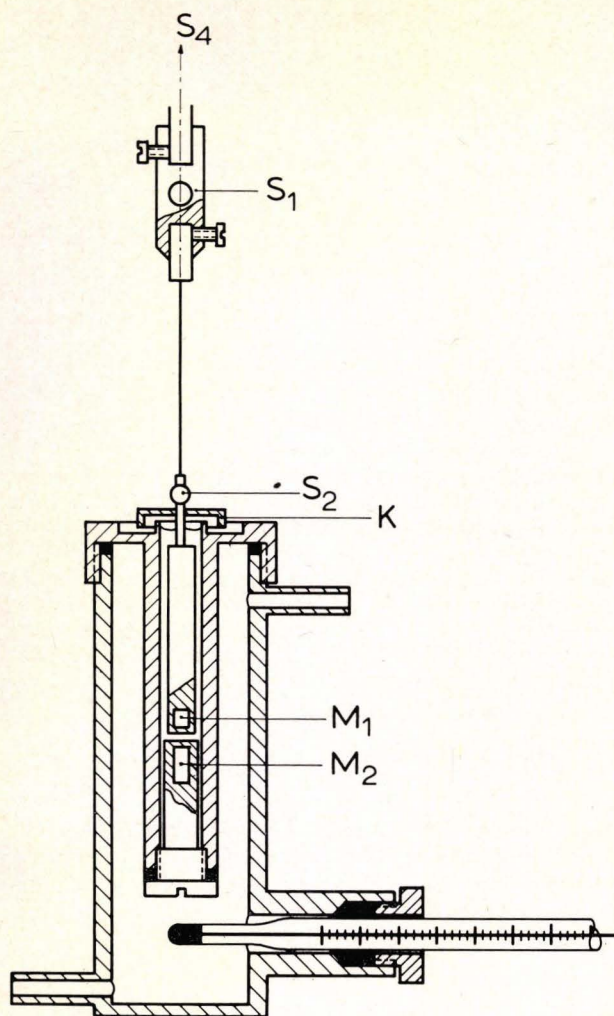


Fig. 1. De reometer.

verband nl. resp. met de schuifmodulus G van een rubberelastisch materiaal en met de viscositeit η van een Newtonse vloeistof:

$$G' = G \quad (3a)$$

$$G'' = \eta\omega \quad (3b)$$

De reometer

Principe

De reometer, waarin de dynamische moduli G' en G'' van vloeistoffen — stoffen, waarvan de moduli bij zeer lage frequentie tot nul naderen — kunnen worden bepaald, werkt volgens een methode, die al verscheidene jaren geleden voor het eerst op het Centraal Laboratorium TNO werd toegepast [1]; de nieuwste versie van het apparaat bevindt zich thans op de fysische afdeling. De te onderzoeken stof bevindt zich tussen de binnenwand van een cilindrisch vaatje en de buitenzijde van een hierbinnen opgehangen cylinder. Deze cylinder is door middel van een dunne staaldraad bevestigd aan een verticale as. De hartlijnen van het vat, de cylinder, de staaldraad en de as vallen samen (figuur 1). Terwijl het vaatje vastgeklemd is, wordt aan de as een rotatietrilling opgelegd. De frequentie van deze trilling kan worden ingesteld.

Is ten opzichte van de rusttoestand de as gedraaid over een hoek ε_a en de cylinder over een hoek ε_c ,

dan werkt op de cylinder een torsiekoppel. Dit koppel is evenredig met het verschil tussen de hoek waarover de bovenzijde van de torsiedraad ten opzichte van de onderzijde is gedraaid ($\varepsilon_a - \varepsilon_c$) en wordt tegengewerkt door de visco-elastische kracht, die evenredig is met de hoek, waarover de cylinder is gedraaid ten opzichte van het vaatje (ε_c). Het resulterende koppel geeft de cylinder een hoekversnelling $d^2\varepsilon_c/dt^2$:

$$D_1(\varepsilon_a - \varepsilon_c) - D_2(G'\varepsilon_c + \frac{G''}{\omega} \cdot \frac{d\varepsilon_c}{dt}) = I \frac{d^2\varepsilon_c}{dt^2} \quad (4)$$

waarin D_1 en D_2 constanten zijn, die afhangen van de elasticiteit van de draad resp. de geometrie van het systeem cylinder-vat. I is het traagheidsmoment van de cylinder met een bijdrage van de omringende vloeistof. De rotatietrillingen van de as en de cylinder kunnen nu worden gegeven door

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{a0} \sin \omega t$$

en

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{c0} \sin(\omega t - \varphi)$$

Hierin stellen ε_{a0} en ε_{c0} achtereenvolgens de amplitudes der trillingen van de as en van de cylinder voor; de laatste is een fasehoek φ achter op de eerste. De dynamische moduli kunnen dan worden berekend uit

$$G' = \frac{D_1}{D_2} \left(\frac{\varepsilon_{a0} \cos \varphi}{\varepsilon_{c0}} - 1 \right) + \frac{I}{D_2} \omega^2 \quad (5a)$$

$$G'' = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{\varepsilon_{a0} \sin \varphi}{\varepsilon_{c0}} \quad (5b)$$

wanneer ε_{a0} , ε_{c0} en $\varepsilon_{a0} \sin \varphi$ uit metingen bekend zijn.

Uitvoering

Figuur 1 geeft een overlansdoorsnede van het gehele meetsysteem. De volgende voorzieningen zijn hierin aangebracht:

- Een doorstroomthermostaat: Het vaatje is geschroefd in een vat, waardoorheen vloeistof van een gewenste temperatuur wordt rondgepompt.
- Een centreerinrichting: Beneden in de schroefdop, waarmee het vat aan de onderzijde is afgesloten, zijn axiaal permanent gemagnetiseerde staafjes (M_1 en M_2) ingebouwd. Dit stel magneetjes draagt zorg voor de centrering van de cylinder.
- Een vloeistofafsluiting: Aan de bovenzijde van de cylinder is een kapje K bevestigd, dat men in een afsluitende vloeistof kan doen dalen. Op deze wijze wordt indamping tegengegaan.
- Een versmalling aan de bovenzijde van de cylinder: Indien het vloeistofoppervlak in het vat tot deze versmalling reikt, hebben verschillen in vulhoogte geen noemenswaardige invloed op de constante D_2 .
- Verwisselbare torsiedraden van verschillende diameter: 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,7 mm. Hierdoor kan de constante D_1 worden afgestemd op de te bepalen moduli.

- f. Een aantal spiegeltjes (S). Deze zijn aangebracht voor een optische meting van de amplitudes ε_{ao} en ε_{co} benevens het produkt $\varepsilon_{ao} \sin \varphi$.

Bepaling der dynamische moduli

Hiertoe worden gemeten:

- a. ε_{ao} en ε_{co} :

Aan de as is een galvanometerspiegeltje S_1 bevestigd. Hierdoor wordt het licht, afkomstig van een lampje met een rechte gloeidraad, op een schaal weerkaatst. De positie van het lampje en een hiervoor geplaatste convergerende lens is zodanig gekozen, dat een verticale afbeelding van de gloeidraad op de schaal wordt gevormd. Op deze wijze wordt de beweging van de as weergegeven; de afstand tussen de keerpunten van het heen en weer gaande beeld is evenredig met ε_{ao} . De meting van ε_{co} is geheel analoog; hierbij wordt een tweede lampje met lens benevens een tweede spiegeltje S_2 gebruikt, het laatste is boven het kapje aan de cylinder bevestigd.

- b. $\varepsilon_{ao} \sin \varphi$ (zie figuur 2).

Op de schaal en wel op de plaats, waar het van de spiegel S_2 afkomstige beeld terecht komt indien $\varepsilon_c = 0$, is een derde spiegeltje (S_3) geplakt. De dimensies ervan zijn zodanig gekozen, dat het gehele beeld weerkaatst wordt. Men geeft de schaal een kleine helling, waardoor de gereflecteerde lichtbundel juist op een vierde spiegel (S_4) valt, die aan de top van de as is bevestigd. Tenslotte wordt — doordat nog een positieve lens voor S_4 is geplaatst om de divergerende bundel weer te convergeren — voor de tweede maal een afbeelding van de gloeidraad gevormd, nu op een transparante schaal. Tweemaal per trillingsperiode is $\varepsilon_{co} = 0$ en wordt de gloeidraad op S_4 afgebeeld op plaatsen, die overeenkomen met $\varepsilon_a = \pm \varepsilon_{ao} \sin \varphi$; hun onderlinge afstand levert $\varepsilon_{ao} \sin \varphi$.

Zijn ε_{ao} , ε_{co} en $\varepsilon_{ao} \sin \varphi$ gemeten, dan kunnen $\varepsilon_{ao} \cos \varphi$ en — aangenomen dat D_1/D_2 en I/D_2 uit ijkking bekend zijn — de dynamische moduli worden berekend volgens (5a) en (5b).

Bereik

De meetcel is gemaakt uit „Plexiglas”. Het gebruik ervan is dan ook beperkt tot stoffen, die dit materiaal niet aantasten, zoals zwakke zuren en basen, alkanen en oliën; bovendien tot temperaturen beneden 60°C .

De rotatietrilling van de as wordt verkregen door deze met een roterende as via een arm excentrisch te verbinden. De constructie hiervan en van het raamwerk waaraan de reometer is bevestigd, staan geen hogere frequentie dan 30 Hz toe. Aan de andere kant werden door middel van een verdragingskast frequenties tot 0,001 Hz verkregen; het is echter mogelijk, nog lagere frequenties te bereiken.

Met de reometer kunnen in principe moduli van elke grootte worden bepaald. Het inbrengen van stoffen met zeer grote moduli zal echter een tijdrovende bezigheid zijn. In de praktijk wordt de begrenzing gevormd door de nauwkeurigheid, die men van de bepaling eist. Staat men geen grotere

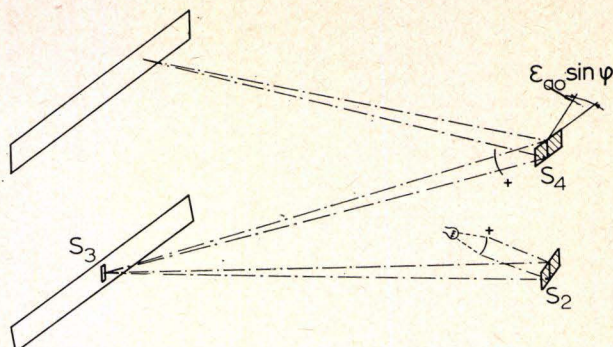


Fig. 2. Stralengang op het ogenblik, dat $\varepsilon_c = 0$. De spiegel S_4 is dan gedraaid over een hoek $\varepsilon_{ao} \sin \varphi$.

fout dan 2% toe, dan kan men met de beschikbare draden moduli meten van 0,2 tot 2.10^5 dyne/cm². Dit houdt in, dat viscositeiten van $1-10^6$ Poise kunnen worden bepaald, d.w.z. van dunne paraffineoliën tot materialen, die een rubberachtig of plastisch voorkomen hebben.

Metingen aan oplossingen van polyacrylzuur en polymethacrylzuur in water

Met de reometer werd het visco-elastisch gedrag van twee polycarbonzuren onderzocht, n.l. polyacrylzuur (P.A.A.) en polymethacrylzuur (P.M.A.). Gezien de extra methylgroep zal het laatste een meer starre keten bezitten dan het eerste polycarbonzuur. Toch geven de resultaten van experimenten aan verdunde oplossingen aanleiding om te veronderstellen, dat binnen het P.M.A.-molecule ringvorming optreedt tengevolge van intramoleculaire banden (waterstofbruggen), terwijl dit bij P.A.A. in mindere mate of niet gebeurt [2].

De aanwezigheid van zulke banden zal vermoedelijk mede worden beïnvloed door ladingen op het molecule, ontstaan door een gedeeltelijke of gehele neutralisatie van het zuur. Door de onderlinge afstoting van deze ladingen expandeert het molecule, hetgeen o.a. blijkt uit een met toenemende neutralisatie stijgende viscositeit [3]. Het is nu interessant om na te gaan, in hoeverre deze verschijnselen in geconcentreerde oplossingen optreden en wat hiervan te constateren valt in het visco-elastische gedrag van deze systemen.

De oplossingen werden bereid door afgewogen hoeveelheden polymeer en water bijeen te brengen; na enkele dagen waren zij homogeen. Een uitzondering vormden de ongeneutraliseerde oplossingen van P.M.A. Wanneer water op het polymeer wordt geschonken, ontstaat een laagje geconcentreerde oplossing, die bij P.M.A. zo sterk visco-elastisch is, dat diffusie slechts zeer langzaam kan plaats vinden. Om deze reden werd water van bijna 100°C toegevoegd: P.M.A. is hierin slecht oplosbaar en kan door schudden worden gedispergeerd; vanuit deze toestand wordt bij afkoeling op snellere wijze een homogene oplossing gevormd.

De met de reometer bepaalde dynamische moduli zijn logaritmisches uitgezet tegen de hoekfrequentie. Zij zijn gepresenteerd in gereduceerde vorm, d.w.z. vermenigvuldigd met M/cRT , waarin c de concentratie en M het (viscosimetrisch bepaalde) gemid-

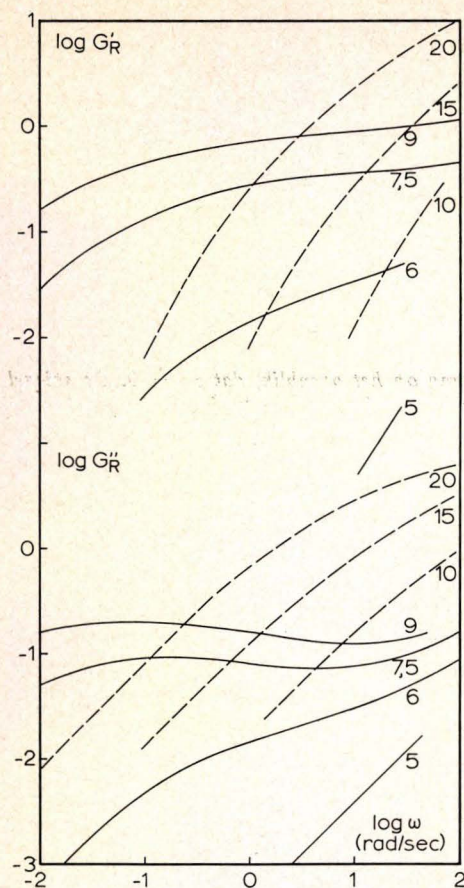


Fig. 3. Gereduceerde dynamische moduli van ongeneutraliseerd P.A.A. ($M = 1,7 \cdot 10^6$) en P.M.A. ($M = 1,4 \cdot 10^6$) in water. De concentraties (in g/100 ml) zijn in de figuur aangegeven. ---- P.A.A. — P.M.A.

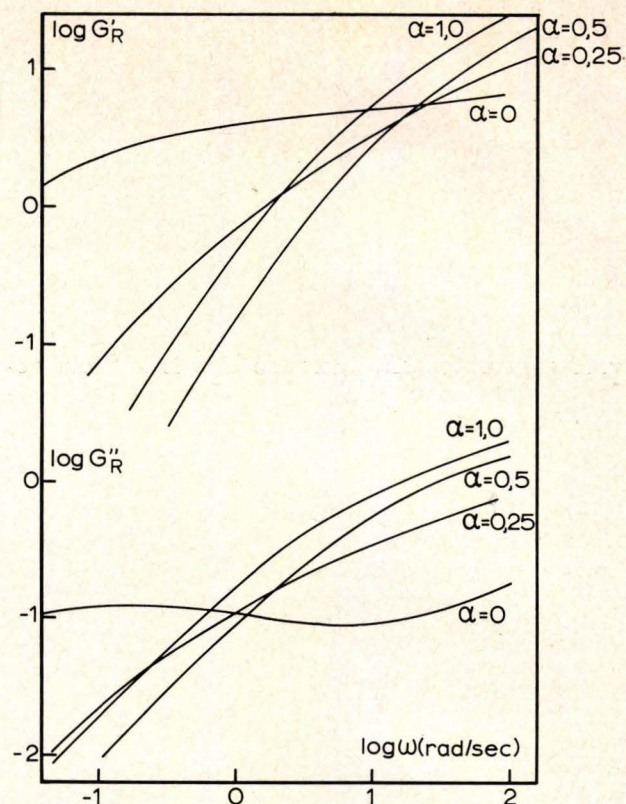


Fig. 4. Gereduceerde dynamische moduli van P.M.A. ($M = 1,4 \cdot 10^6$, concentratie 8 g/100 ml) in water bij verschillende neutralisatiegraden α (aangegeven in de figuur).

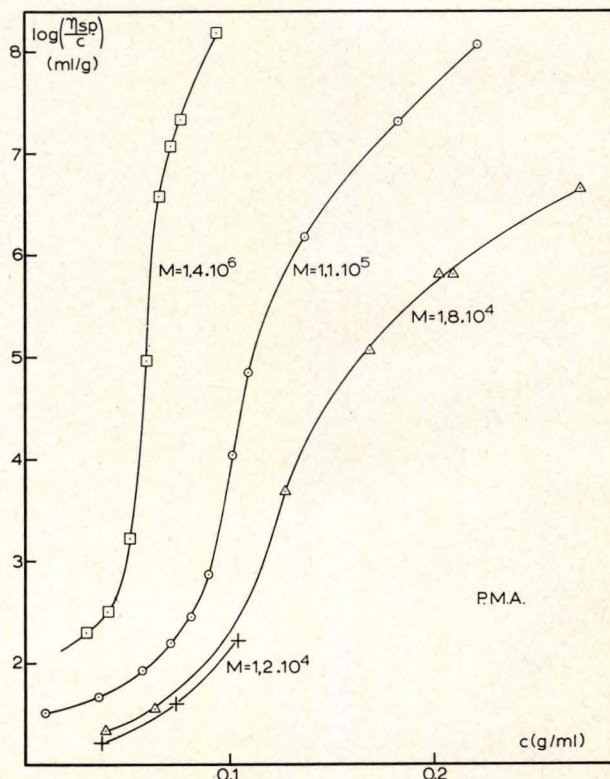
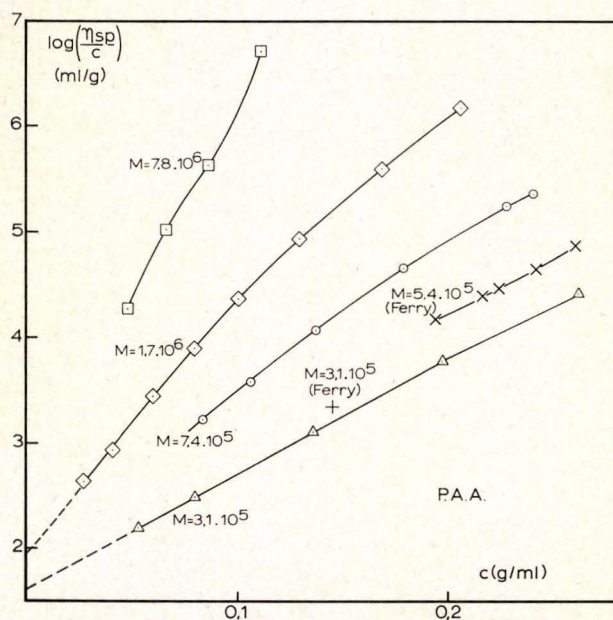


Fig. 5. Viscositeiten van ongeneutraliseerd P.A.A. en P.M.A. (uitgedrukt in η_{sp}/c als functie van de concentratie c) bij 25 °C en verschillende moleculairgewichten M (aangegeven in de figuur).

delde moleculairgewicht van het polymeer is, R de gasconstante en T de absolute temperatuur. De gereduceerde moduli zijn dimensieloos en onderling vergelijkbaar [4].

Van oplossingen met verschillende concentraties P.A.A. en P.M.A., waarvan de moleculairgewichten vrijwel gelijk waren, werden de moduli bij 25 °C bepaald [5]. Uit interpolatie werden de moduli verkregen, die zijn weergegeven in figuur 3. Het kenmerkende verschil tussen beide polyzuren bestaat hierin, dat bij P.M.A. een plateaugebied optreedt en bij P.A.A. niet. In zo'n plateaugebied is de opslagmodulus weinig afhankelijk van de frequentie, terwijl de verliesmodulus bij toenemende frequentie achtereenvolgens een maximum en een minimum doorloopt. Dit gebied verdwijnt met toenemende neutralisatie (figuur 4).

De limietwaarde van de verhouding G''/ω voor $\omega \rightarrow 0$ komt overeen met de viscositeit bij stationaire stroming; deze kan dus door middel van een extrapolatie worden bepaald. Figuur 5 — waarin ook enkele door Ferry e.a. verkregen resultaten [6] zijn opgenomen — toont de viscositeiten van ongeneutraliseerd P.A.A. en P.M.A. als functie van de concentratie. P.A.A. heeft een voor polymeren normaal verlopende viscositeit, bij P.M.A. echter neemt deze snel toe in hetzelfde concentratiegebied, als waarin het plateau te voorschijn komt. Uit figuur 4 is ook af te lezen, dat bij toenemende neutralisatie de viscositeit van geconcentreerde P.M.A.-oplossingen daalt, zulks in tegenstelling met hetgeen in verdunde oplossingen wordt waargenomen.

Discussie

De dynamische moduli geven informatie over de relaxatiemechanismen, die in de stof een rol spelen. Men kan zich een dergelijk mechanisme aanschouwelijk voorstellen door een zuiger en een veer in serie te plaatsen. De karakteristieke tijd, waarin het mechanisme een relaxatieproces uitvoert (de z.g. relaxatietijd), wordt dan weergegeven door de verhouding tussen de viskeuze wrijving in de zuiger en de elastische constante van de veer. Is deze verhouding groot, dan zal na een plotselinge rek van het model een ontspanning langzaam tot stand komen; omgekeerd zal het systeem snel ontspannen wanneer de verhouding klein is. De verdeling van de relaxatiemechanismen wat betreft hun relaxatietijden bepaalt nu het verloop van de dynamische moduli als functie van de frequentie [7]. Een verloop zoals bij P.A.A. en ook bij geneutraliseerd P.M.A. voorkomt, is vrij gebruikelijk voor een geconcentreerde polymeeroplossing. De verdeling van de relaxatiemechanismen over de karakteristieke tijden, die hieruit — bij benadering — kan worden afgeleid, komt in grote trekken overeen met hetgeen verschillende theorieën hierover voorspellen [8].

Het verklaren van het plateaugebied in de dynamische moduli van ongeneutraliseerd P.M.A. vereist echter een andere aanpak. Een dergelijk plateaugebied wordt nu verklaard door aan te nemen, dat de polymeermoleculen tezamen een netwerk vormen. Wanneer dit netwerk ontstaat door een permanente verknoping of bandvorming van de moleculen, behoudt de opslagmodulus ook bij zeer lage

frequentie een eindige waarde; uit deze waarde kan het aantal knooppunten per volume-eenheid worden berekend. De opslagmodulus van P.M.A.-oplossingen nadert bij zeer lage frequentie tot nul; daarom moet worden verondersteld dat eventueel aanwezige knooppunten van tijdelijke aard zijn. Het aantal ervan kan dan worden berekend uit de waarde van de opslagmodulus bij die frequentie, waar de verliesmodulus maximaal is. Uit de frequentie kan ook de gemiddelde levensduur van de knooppunten worden afgeleid; bij P.M.A. van 25 °C en een moleculairgewicht van $1,4 \cdot 10^6$ wordt hiervoor ongeveer 25 seconden gevonden. Door ook bij andere temperaturen te meten kan men zich informatie verschaffen over de energie, die gemoeid is met het bestaan van een knooppunt. Bij P.M.A. werd deze bepaald op ongeveer 25 Kcal per $6 \cdot 10^{23}$ knooppunten, hetgeen overeenkomt met ongeveer 5 waterstofbruggen per knooppunt.

De wijze, waarop P.M.A. zich van het chemisch verwante P.A.A. onderscheidt, past in het moleculaire beeld, dat eerder is ontworpen. Indien het juist is om te onderstellen, dat P.M.A. in verdunde oplossingen intermoleculaire ringen vormt, moet worden verwacht dat in geconcentreerde oplossingen dergelijke ringen, behorend tot verschillende moleculen, zullen ineenhaken en aldus intermoleculaire banden tot stand brengen. Zijn hiervan per molecuul een voldoende aantal aanwezig, dan zal een netwerk worden gevormd. Dat zoiets blijkbaar niet gebeurt bij geneutraliseerd P.M.A. moet worden toegeschreven aan de onderlinge afstoting der ladingen. De segmenten kunnen elkaar dan moeilijk naderen en een verknoping zal achterwege blijven. Omdat ook bij ongeneutraliseerd P.A.A. geen ringvorming wordt waargenomen is het duidelijk, dat de mogelijkheid tot waterstofbrugbinding niet de enige voorwaarde is voor het optreden van een plateaugebied. De extra methylgroep, die P.M.A. bezit, speelt kennelijk een essentiële rol. In de keten, die daardoor veel minder beweeglijk is, dan bij P.A.A., zullen eenmaal ingenomen conformaties stabiel zijn. Het is daarom zeer goed denkbaar, dat eventueel aanwezige knooppunten in P.A.A.-oplossingen een te korte levensduur bezitten om langs reometrische weg te worden opgemerkt.

Besluit

Ontwikkelingen in de laatste jaren wijzen erop, dat er een verband bestaat tussen de dynamische moduli en andere vloeieigenschappen, zoals het stromingsgedrag bij grote afschuifkrachten [9] en het draadtrend vermogen, beide van niet te onderschatten praktische betekenis. Het is daarom belangrijk de beschikking te hebben over apparatuur, waarmee deze elementaire reologische functies kunnen worden bepaald. De beschreven torsietrilling-reometer kan in vele gevallen goede diensten bewijzen.

Literatuur

- [1] Dekking, P., Proefschrift Leiden (1961).
- [2] Silberberg, A., J. Eliassaf en A. Katchalsky, J. Polymer Sci. 23 (1957), 259.
- [3] Katchalsky, A., en H. Eisenberg, J. Polymer Sci. 6 (1951), 145.

- [4] Ferry, J. D., J. Am. Chem. Soc. **72** (1950), 3746.
- [5] Duiser, J. A., Proefschrift Leiden (1965).
- [6] Heckler, G. E., T. E. Newlin, D. M. Stern, J. R. Witt en J. D. Ferry, J. Colloid Sci., **15** (1960), 294.
- [7] Staverman, A. J. en F. R. Schwarzl, in H. A. Stuart (Ed.) „Die Physik der Hochpolymeren” (Springer-Verlag, 1956). DI IV, p. 30-48.
- [8] Ferry, J. D., „Viscoelastic properties of polymers” (J. Wiley & Sons, 1961), p. 151.
- [9] Den Otter, J. L. en J. L. S. Wales „Dynamic mechanical stationary flow measurements on two polystyrene melts” (Rapport Centraal Laboratorium TNO t.b.v. IUPAC - Working Party on Plastics).
-