

**ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОПЛАВКА**

М. Козлер, Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов

Плотность является одной из важнейших физических характеристик полимеров. Практически измерены плотности почти всех известных нам полимеров.

В отличие от жидкостей измерение плотности твердых тел и, в частности, волокнистых материалов является довольно трудоемким и сложным, особенно если требуется высокая точность измерений. В тех случаях, где значения плотностей используются при исследовании структуры полимеров, требования к точности измерений резко повышаются, так как при этом важны не столько абсолютные значения плотностей, сколько разности между их значениями.

Изучение особенностей структуры полимеров на основании данных измерения плотностей нам кажется очень перспективным, особенно в случае новых типов гидратцеллюлозных волокон. Как известно, новые типы высокопрочных гидратцеллюлозных волокон, имеющие идентичное фазовое состояние, тем не менее существенно различаются по своим физико-механическим свойствам. В частности, можно иметь волокна с одинаковой прочностью, но с резко различными разрывными удлинениями и соответственно иными эластическими характеристиками. Следует предположить, что подобные отличия должны объясняться тонкими особенностями полимерной структуры волокон, для исследования которых обычные классические методы структурного анализа неприменимы. В этом отношении заслуживает внимания применение метода измерения плотностей.

Для измерения плотности полимеров обычно используются следующие методы: пикнометрический, флотационный и метод градиентной трубы.

Наиболее простым, но наименее точным методом измерения плотности твердых тел и особенно волокнистых материалов является пикнометрический метод. Однако он не получил большого распространения. Более точными методами являются флотационный и метод градиентной трубы.

Флотационный метод измерения плотности заключается в погружении исследуемого образца в жидкость, плотность которой близка к плотности образца. Путем титрования данной жидкости другой жидкостью можно найти такое положение, когда плотность жидкости будет точно соответствовать плотности исследуемого образца и он будет находиться в равновесии с жидкостью.

Метод градиентной трубы принципиально ничем не отличается от флотационного.

Плотность жидкости, точнее смеси жидкостей по высоте градиентной трубы, строго калибруется по распределению стеклянных шариков, взвешенных в этой трубе. По расположению навески в трубе можно определить плотность полимера. При этом необходимо, чтобы используемая жидкость ни в коем случае не взаимодействовала с полимерами, а значение ее плотности примерно отвечало плотности полимера. Эти два требования существенно ограничивают выбор жидкостей для измерения плотности. В слу-

чае применения метода градиентной трубы необходимо достижение равномерного распределения плотности по высоте трубы. Поскольку перемешивание слоев жидкости здесь недопустимо, равновесие достигается за очень большой промежуток времени. Помимо этого возможности термостатирования жидкости в градиентной трубе очень затруднены, точность измерения заметно снижается.

Максимальная относительная точность измерения обычно составляет несколько единиц в третьем знаке.

Важно отметить, что значения плотностей, полученных по обоим методам, являются относительными. В случае флотационного метода для определения плотности образца необходимо предварительно измерить плотность жидкости, с которой он находится в равновесии, при данной температуре. Для измерения плотности образца методом градиентной трубы необходимо знать плотность стеклянных шариков, чаще всего определяемых при помощи пикнометра.

Одной из разновидностей флотационного метода является метод, впервые предложенный Моллем [1] и очень подробно разработанный Германском [2]. Сущность метода заключается в следующем: исследуемый объект помещается в четыреххлористый углерод, изменением температуры которого достигают положения, при котором плотность жидкости соответствует плотности образца. Значения плотности четыреххлористого углерода при различных температурах находят из таблиц. Поскольку в пределах температур от 20 до 70° плотность изменяется от 1,594 до 1,496, этот метод может быть пригоден прежде всего для гидратцеллюозных волокон или других близких по плотности волокон. Существенным недостатком этого метода является то, что измерения различных по плотности объектов должны проводиться при различных температурах. Поскольку температурный коэффициент плотности для различных объектов неодинаков, приведение значений плотности различных образцов к одной температуре должно быть сопряжено с ошибками. Точность этого метода также порядка нескольких единиц в третьем знаке. Несмотря на отмеченные недостатки, эти методы вполне отвечают задаче сравнительной оценки плотности полимеров, главным образом в сухом состоянии.

Однако данных по измерению плотности волокон в сухом состоянии недостаточно для однозначного заключения об особенностях структуры волокна. Например, на основании рассмотрения значений плотности сухих гидратцеллюозных волокон некоторые исследователи приходят к выводу, что повышенными физико-механическими свойствами могут обладать волокна, имеющие низкое значение плотности [3]. Легко показать ошибочность таких заключений, ибо известны различные волокна, в том числе и целлюозные, с относительно высокой плотностью (например, хлопок, рами) и достаточно хорошими физико-механическими свойствами. Тем более это необоснованно, ибо в общем случае понижение плотности должно быть связано с разрывлением молекулярной структуры. По-видимому, очень важно знать изменение плотности по мере перехода от сухого состояния к мокрому, поскольку такое изменение должно зависеть от молекулярной структуры полимера.

Для решения этой задачи, строго говоря, ни один из вышеприведенных методов измерения плотности неприемлем.

Экспериментальная часть

Для определения плотности волокон в сухом и (главное) во влажном состоянии был использован с частичными изменениями метод электромагнитного поплавка, разработанный Метри и Престоном [4]. Принципиально метод заключается в следующем (рис. 1): в поплавок (1) впаяна стальная проволока (7), на конце которой прикреплена чашечка (2) для помещения испытуемого вещества.

Всю систему опускают в трубку, наполненную жидкостью с известной плотностью (3). Наружная стеклянная оболочка (5), внутри которой циркулирует жидкость, поступаемая из ультратермостата типа ТС-15, обеспечивает терmostатирование всей системы. Температуру циркулируемой жидкости, которую поддерживали с точностью $\pm 0,01^\circ$, измеряли термометром Бекмана [6]. Наружная оболочка (4) помещается в катушку соленоида (5). На катушку было намотано 1800 витков медной проволоки сечением 0,8 мм. Общее сопротивление соленоида ~ 25 ом. При пропускании тока через катушку поплавок под действием магнитного поля соленоида мог (в зависимости от силы тока) всплывать или погружаться в жидкости. Силу тока, пропущенного через соленоид, измеряли компенсационным методом при помощи высокомного потенциометра (рис. 2). Предварительно задача заключалась в построении калибровочной кривой, выражющей зависимость между силой тока и натяжением, производимым магнитным полем соленоида на поплавок. С этой целью в чашечку, подвешенную к поплавку, помещали платиновые разновесы, номинальный вес которых был определен (с учетом всех поправок) на микроаналитических весах с точностью до пятого знака. Силу тока измеряли с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ А.

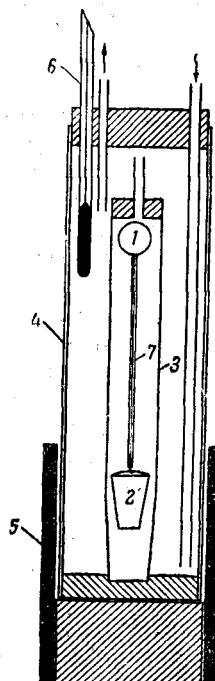


Рис. 1. Схема установки для измерения плотности методом электромагнитного поплавка. Обозначения даны в тексте

На основании данных измерений были построены калибровочные кривые для *n*-ксилола и воды (рис. 3, а, б). Стого линейный характер калибровочных кривых указывает на надежность методики. Полученные из рис. 3, а и б значения констант (*K*), используемых при пересчете силы тока на значения натяжения, производимого магнитным полем соленоида, оказались для параксилола и воды соответственно равными, $K = 0,09885$ мг/мА и $0,10221$ мг/мА.

Практически первые два знака определялись значением платиновых разновесов, а остальные три — значениями натяжения, производимого магнитным полем соленоида. Путем комбинации веса платиновых разновесов и пропущенной через катушку соленоида силы тока можно было производить взвешивание с точностью до пятого знака в достаточно широких пределах навесок. Пределы взвешивания в основном зависят от подъемной силы поплавка, определяемой его объемом, и плотности жидкости, в которую погружен поплавок.

Отсюда следует, что значение объема поплавка с чашечкой также является константой прибора. Определение объема поплавка производили по следующей формуле:

$$- K_1 = \frac{w_1 + w_2 + w_3 - w_1}{d} \quad (1)$$

где K_1 — объем поплавка с чашечкой, см³; w_1 — вес платиновых разновесов в чашечке, г; w_2 — натяжение магнитного поля соленоида, г; w_3 —

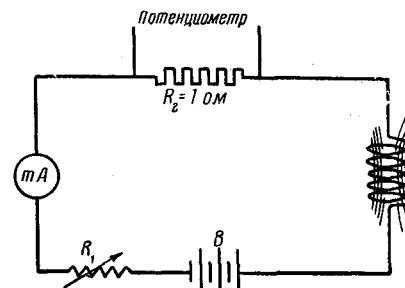


Рис. 2. Потенциометрическая схема для измерения силы тока

вес поплавка с чашечкой, g ; d — плотность жидкости, в которую погружен поплавок, g/cm^3 ; d_1 — плотность платины.

Выражение $(w_1 + w_2 + w_3)/d$ называется объемом системы. Обозначив ее через V , имеем

$$K_1 = V - V_1,$$

где V_1 — объем платиновых разновесов $= w_1/d_1$. Значения объема поплавка с чашечкой определяли как среднее из нескольких параллельных опытов. Интересно отметить, что объемы поплавка с чашечкой в n -ксилоле и воде несколько отличаются между собой ($9,16342$ и $9,16420\text{ см}^3$ соответственно). Тщательной проверкой было показано, что это расхождение в значениях объема поплавка с чашечкой не является ошибкой опыта. Очевидно, имеет место незначительное поглощение воды стеклом, что приводит к увеличению объема поплавка \sim на $0,01\%$.

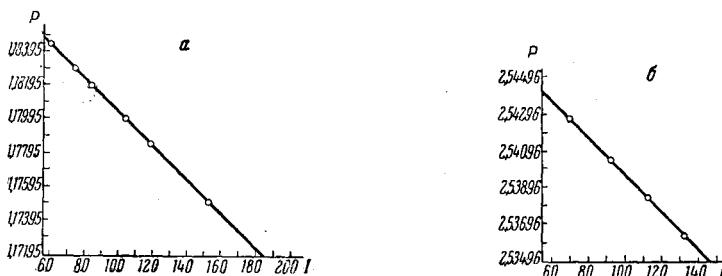


Рис. 3. Калибровочная кривая: *a*—для n -ксилола; *b*—для воды.
 P — вес разновесов, g ; I — сила тока, mA

Поскольку силу тока определяли очень точно, что видно из данных калибровочной кривой, определение плотности с точностью до пятого знака вполне возможно, если не допущены ошибки на других стадиях проведения опыта и прежде всего в препартивной части, о которой будет сказано несколько ниже.

Другими непосредственными источниками ошибок могут являться ошибки в определении веса разновесов, точнее их объема и плотности жидкости, залитой в трубку.

Как отмечалось, вся работа была проведена на платиновых разновесах, что исключало какую-либо возможность их корродирования в жидкости. Удельный вес платины при температуре проведения опыта (25°) на основании ряда справочников был принят равным $21,37$. Более сложным являлось определение плотности жидкости, в которую погружался поплавок. Использование пикнометрического метода для определения плотности (хотя он и является для жидкостей достаточно точным) все же нежелательно, когда требуется получение значений с точностью до пятого знака.

Более целесообразно определить плотность жидкости непосредственно в приборе, используемом для определения плотности волокна.

С этой целью вначале определяли константы прибора (K и K_1) по данным измерений, производимых в воде, для которой плотность известна при любой температуре с точностью до шестого знака. После этого можно определить плотность любой жидкости в указанном приборе. Не останавливаясь на принципах расчета, рассмотренных в цитированной статье [4], приведем формулу для расчета плотности жидкости:

$$d_2 = \frac{w + w_2 + x_2}{w + w_2 + x_1 + \frac{w_2 - w_1}{d_3}}, \quad (2)$$

где w — вес поплавка с чашечкой в воздухе; w_1 — вес платиновых разновесов при измерении в воде; w_2 — вес платиновых разновесов при изме-

рении в испытуемой жидкости; x_1 — натяжение магнитного поля соленоида при измерении в воде; x_2 — натяжение магнитного поля соленоида при измерении в испытуемой жидкости; d_1 — плотность воды; d_2 — плотность испытуемой жидкости; d_3 — плотность платины.

В качестве примера приведены результаты двух параллельных опытов по определению плотности *n*-ксилола при 25°:

1) $w = 6,70550 \text{ г}$	2) $w = 6,70550 \text{ г}$
$w_1 = 2,54053 \text{ »}$	$w_1 = 2,54281 \text{ »}$
$w_2 = 1,18139 \text{ »}$	$w_2 = 1,18265 \text{ »}$
$x_1 = 0,00954 \text{ »}$	$x_1 = 0,00720 \text{ »}$
$d_1 = 0,99704 \text{ г/см}^3$	$d_1 = 0,99704 \text{ г/см}^3$
$x_2 = 0,00972 \text{ г}$	$x_2 = 0,00823 \text{ г}$
$d_3 = 21,37 \text{ г/см}^3$	$d_3 = 21,37 \text{ г/см}^3$
<hr/>	<hr/>
$d_2 = 0,856510 \text{ г/см}^3$	$d_2 = 0,856502 \text{ г/см}^3$

Значение плотности *n*-ксилола, определенное пикнометрическим методом, оказалось равным 0,85681 г/см³.

Таким образом, все возможные источники ошибок могут быть сведены к минимуму. Непосредственно проведение опыта заключается в нахождении момента, когда поплавок начинает опускаться на дно. Достаточно точно это положение можно было фиксировать при помощи зрительной трубы.

Наиболее серьезным источником ошибок являлась препартивная часть, заключающаяся в подготовке объектов.

Метод работы, описанный Метри и Престоном, пригоден лишь для определения плотности волокон в воде, т. е. их задача заключалась только в обезвоздушивании образцов, что достигалось кипячением воды, в которую помещен объект. Вес сухой навески определяли на основании параллельных опытов по сушке образца до постоянного веса при 100—110°. Поскольку целью нашей работы являлось определение плотности гидратцеллюзовых волокон (как сухих, так и особенно содержащих заданное количество влаги), нами была использована другая методика.

Сушку объектов и их последующее кондиционирование до заданного содержания влаги проводили на вакуумной сорбционной установке, что позволяло непосредственно определять вес сухой навески и количество влаги, содержащейся в ней.

При выборе жидкости, используемой для измерения плотности, мы учитывали, чтобы волокно не взаимодействовало с жидкостью, а растворимость воды в жидкости равнялась или была очень близкой к нулю.

Исходя из этого, мы использовали *n*-ксилол. Во избежание проникновения воздуха в навеску при ее перенесении из ампулы в чашечку поплавка ампулу разбивали под слоем ксилола, который затем вместе с волокном переносили в чашечку, подвешиваемую к поплавку. При этом важно было, чтобы мельчайшие осколки стекла не попадали в чашечку. Поскольку вес сухой навески и особенно содержание влаги в волокне определяли на основании данных сорбционных весов, позволяющих производить взвешивание с точностью до $2 \cdot 10^{-4} \text{ г}$, несмотря на принятые меры предосторожности, измерение объема или плотности волокна могло быть произведено с точностью до двух-трех единиц в четвертом знаке.

Фактически задача измерения плотности сводилась к непосредственному нахождению объема волокна, из которого уже вычисляли плотность волокна.

Выражение для расчета объема волокна формально имеет такой же вид, как и для расчета объема поплавка с чашечкой, т. е. константы K_1 ,

$$V' = V - (K + V_1), \quad (3)$$

где V' — объем волокна; V — объем системы; K_1 — объем поплавка с чашечкой (константа прибора), V_1 — объем платиновых разновесов в

чашечке при измерении объема волокна; V — объем системы, который равен частному от деления суммы всех навесок, производящих натяжение на поплавок, на удельный вес жидкости, в которую погружен поплавок, как и ранее (см. уравнение (1)):

$$K_1 = \frac{w_1 + w_2 + w_3}{d} - \frac{w_1}{d_1},$$

где w_1 — вес платиновых разновесов в чашечке; w_2 — натяжение магнитного поля соленоида, выраженное в г; w_3 — вес поплавка с чашечкой; d — плотность жидкости, в которую погружен поплавок; d_1 — плотность платины.

Для уравнения (3) объем системы (V) равен:

$$V = \frac{w'_1 + w'_2 + w'_3 + w'_4}{d}, \quad (4)$$

где w'_1 — вес платиновых разновесов в чашечке при измерении объема волокна; w'_2 — натяжение магнитного поля соленоида при измерении объема волокна; w'_3 — вес поплавка с чашечкой; w'_4 — вес волокна в чашечке.

В то же время

$$V' = \frac{w_1}{d_1}. \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (3) значения K_1 , V и V_1 , получаем:

$$V' = \frac{w'_1 + w'_2 + w'_3 + w'_4}{d} - \left[\left(\frac{w_1 + w_2 + w_3}{d} - \frac{w_1}{d_1} \right) + \frac{w'_1}{d_1} \right] \quad (6)$$

и окончательно

$$V' = \frac{(w'_1 - w) + (w'_2 - w_2) + w_4}{d} + \frac{w_1 - w'_1}{d_1}. \quad (7)$$

Расчет можно производить другим путем, последовательно определяя значения V (по уравнению (4)) и V_1 . Значение K_1 — заранее известно.

Подставляя в уравнение (3) значения V и V_1 , найдем V' . В этом случае можно будет пользоваться средним значением K_1 , полученным из нескольких опытов. В значение w_4 может входить как вес сухого волокна, так и влажного, когда определяется плотность волокна, содержащего заданное количество влаги. Для определения плотности влажного волокна следует вес волокна с поглощенной влагой разделить на объем V' , т. е.:

$$d_1 = \frac{a_1}{V'}, \quad (8)$$

где a_1 — вес волокна с водой.

Очень важным является возможность пересчета плотности влажного волокна на сухое.

Для этого необходимо вычесть из объема влажного волокна V' объем сорбированной волокном влаги V_0 и отнести к сухой навеске a .

Следовательно, имеем:

$$V'_0 = V' - V_0, \quad (9)$$

где V'_0 — объем сухого волокна. Отсюда следует, что

$$d = \frac{a}{V' - V_0} = \frac{a}{V'_0}, \quad (10)$$

где d — плотность сухого волокна.

При определении плотности волокна в воде содержание влаги в волокне не играет никакой роли, ибо все расчеты относятся только к сухому волокну, поэтому важно знать только вес сухой навески, и, следовательно, пересчет значений плотности по формуле (10) здесь не требуется.

Выводы

Подробно рассмотрены особенности измерения плотности при помощи электромагнитного поплавка. Разработана методика измерения плотности полимеров во влажном состоянии.

Показано, что в отличие от других методов значения плотности, измеренные при помощи метода электромагнитного поплавка, являются более достоверными, так как показания прибора калибруются по значениям плотности воды, которые определены с достаточно высокой степенью точности при различных температурах.

Применение метода электромагнитного поплавка позволяет производить измерения плотности как жидкостей, так и твердых тел в достаточно широком интервале температур. Показано, что для определения плотности можно использовать жидкость любого удельного веса, что существенно расширяет возможности метода и, в частности, позволило провести измерение плотности гидратцеллюозных волокон, содержащих заданное количество влаги.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
Институт химических волокон
Чехословакии

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Moll, Цитируется по [2].
2. P. H. Negmans, Contribution to the Physics of Cellulose fibers, 1946.
3. А. Т. Серков, А. А. Конкин, И. Н. Котомина, Химические волокна, 1959, № 1, 15
4. S. H. Mhatre, J. M. Preston, J. of the Textile Institute, 40, 831, 1949.

MEASUREMENT OF THE DENSITY OF POLYMERS BY THE ELECTROMAGNETIC FLOAT METHOD

M. Kozler, E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov

S u m m a r y

In the paper a detailed examination has been made of the characteristic features of measuring the density of liquids and solids by means of the electromagnetic float method.

The method has been shown to be applicable to polymers both in the dry and moist states.