

ИЗУЧЕНИЕ ВИСКОЗИМЕРИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

I. КАПИЛЛЯРНЫЙ ВИСКОЗИМЕТР С ЭЛЕКТРОННОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ
ВРЕМЕНИ ИСТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ*М. Кричевский, Б. Палчинский¹*

За последнее время выполнено большое число исследований, посвященных изучению вязкости полимеров и растворов электролитов. В целях достижения высокой точности измерений вязкости были разработаны различные типы капиллярных вискозиметров с использованием различных методов измерения времени [1—3].

Точные измерения вязкости жидкостей посредством капиллярных вискозиметров типа Уббелоде требуют прежде всего соблюдения следующих условий: 1) поддержания постоянного внешнего давления, вызывающего течение; 2) поддержания в ходе измерения постоянной температуры исследуемой жидкости; 3) обеспечения точного измерения времени истечения известного объема жидкости. Значение других факторов будет обсуждено ниже.

Современная техника позволяет выполнить изложенные выше три условия. Удается: 1) поддерживать с точностью до 0,2 мм вод. столба постоянное значение избыточного давления порядка 1000 мм вод. столба; 2) поддерживать постоянную температуру с точностью 0,005°; 3) измерять время истечения с точностью 0,001 сек., что, несомненно, представляет наибольшую трудность.

В настоящее время разработаны следующие методы измерения времени истечения: фотоэлектрический [1], фотографический [2] и электрический, основанный на изменении электрической емкости той части вискозиметра, через которую протекает жидкость. Этот новый простой метод измерения времени истечения жидкости осуществляется с точностью 1 мсек. Одна из деталей вискозиметра, используемого в этом методе, показана на рис. 1.

Электронная регистрирующая система вискозиметра измеряет время истечения жидкости от верхней пары электродов до нижней. Электронная система реагирует на изменение электросопротивления между электродами, возникающее в момент, когда жидкость течет вниз (для жидкостей с удельным сопротивлением, не превышающим 6 Мом·см), или на изменение в пробивном напряжении (для жидкостей с удельным сопротивлением выше 6 Мом/см). Блок-схемы для регистрирующих систем, используемых в этих случаях, приведены на рис. 2 и 3, соответственно.

Импульс напряжения, который возникает на входе 1 импульсобразующей системы в случае изменения сопротивления или при пробивании между электродами, распространяется амплитуду сигналов от генератора G_2 у выхода через порог дискриминации дискриминатора D и поступает в счетчик, где регистрируется. Аналогичный импульс на входе 3 вызывает амплитуду сигналов из генератора G_2 , уменьшается у выхода импульсобразующей системы ниже порога дискриминации и таким образом счетчик прекращает регистрацию импульсов. Число импульсов, зареги-

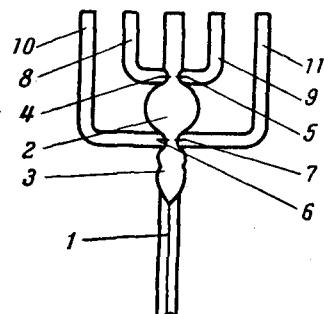
¹ Статья представлена авторами на английском языке. Перевод А. П. Супрун.

стрированных счетчиком, представляет в миллисекундах время перемещения мениска жидкости от верхней пары электродов до нижней. Для того чтобы предотвратить испарение жидкости в результате соприкосновения с искрой, генераторы G_1 и G_3 (рис. 3) снабжены автоматическими прерывателями, срабатывающими через 0,1 сек. после появления дуги.

Для того чтобы обеспечить постоянную температуру, вискозиметр погружали в термостат с зеркальными стенками. Термостат нагревали электрической лампой в 500 вт. Автоматическая регулировка температуры производилась мостиковой системой [4]. Наружную часть термостата покрывали пластиком Pianizol слоем в 10 см.

Рис. 1. Схема вискозиметра с электродами:

1 — капилляр; 2 — шарик для измерения; 3 — дополнительный шарик, предотвращающий влияние электрического поля и изменения температуры на электроды; 4, 5, 6, 7 — платиновые электроды; 8, 9, 10, 11 — трубы, наполненные ртутью



Давление, вызывающее течение, было получено по системе, описанной Валеттом [5], являющейся модификацией системы Ван-дер-Уика и Мейера [6]. При измерении вязкости жидкости при помощи искры вискозиметр

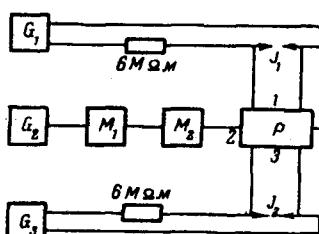


Рис. 2

Рис. 2. G_1 , G_3 — генераторы синусоидальных импульсов с частотой 10 кгц. G_2 — генератор с частотой 1 Мгц с кварцевой стабилизацией; M_1 , M_2 — мультивибраторы, уменьшающие частоту до 1 кгц; P — образующая импульс система; D — амплитудный дискриминатор; S — счетчик; J_1 , J_2 — системы электродов вискозиметра

Рис. 3. G_1 , G_2 — высоковольтные генераторы (15 кв) с частотой 10 кгц; L_1 , L_2 — ионные трубы; остальное, как на рис. 2.

и резервуар давления заполняют азотом для предотвращения воспламенения жидкости.

Измерение времени с точностью 0,001 сек. имеет смысл лишь в том случае, когда такая точность обоснована тщательным анализом, доказывающим применимость вискозиметра с введением всех необходимых поправок.

При вискозиметрических измерениях поправки связаны: 1) с так называемой «кинетической энергией» 2) с изменениями температуры; 3) с поверхностным натяжением; 4) с адсорбцией растворимого вещества на стенах капилляра, что вызывает уменьшение объема капилляра; 5) с адгезией жидкости к стенкам вискозиметра; 6) с изменением давления; 7) с изменением концентрации раствора; 8) с установкой (регулировкой) вискозиметра; 9) с теплом, возникающим вследствие трения жидкости в капилляре; 10) с изменением атмосферного давления.

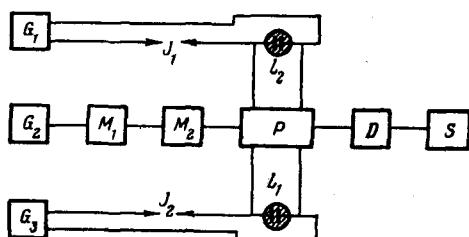


Рис. 3

Точность измерения времени истечения была уже обсуждена.

Теперь мы хотим обсудить значение упомянутых поправок. На некоторые несистематические ошибки мы обратим внимание в конце статьи.

1. Так называемая «кинетическая энергия». Вязкость раствора, измеренная капиллярным вискозиметром, связана с другими параметрами следующим уравнением:

$$\eta = \frac{\pi R^4 p}{8LV} t, \quad (1)$$

где R — радиус капилляра; p — перепад давления, который заставляет жидкость течь; V — объем текущей жидкости (объем жидкости, содержащейся между электродами); L — длина капилляра; t — время.

В результате разности давлений истечение жидкости несколько ускоряется, что, в свою очередь, делает необходимым внесение поправки на потери в форме кинетической энергии, приобретаемой жидкостью. Эта поправка может быть введена в выражение для давления в виде $p - \Delta p$, где $\Delta p = Cqv^2$, C — численный коэффициент; q — плотность жидкости; v — средняя скорость жидкости в капилляре $V/\pi R^2 \cdot t$.

Подставляя это выражение в уравнение (1), получим:

$$\eta = \frac{\pi R^4 \cdot p \cdot t}{8LV} - \frac{CqV}{8\pi Lt}. \quad (2)$$

Следовательно,

$$p = \frac{A}{t} + \frac{B}{t^2}, \quad (3)$$

где

$$A = \frac{8\eta VL}{\pi R^4}; \quad B = \frac{CqV^2}{\pi^2 R^4}$$

Коэффициент C зависит от конструкции вискозиметра и числа Рейнольдса. Многие авторы принимают в соответствии с данными Эрка [7], что $C = 1,12$. Эта поправка может быть точно определена экспериментально измерением вязкости двух или трех чистых жидкостей с известным коэффициентом вязкости. Давление p , заставляющее жидкость двигаться, состоит из внешнего давления p_1 и гидростатического давления $p_2 = -\rho h_0 g$, где h_0 — расстояние между электродами; g — ускорение силы тяжести. В случае, когда нет внешнего давления, т. е. когда $p_1 = 0$:

$$p = p_2 = \frac{A}{t_0} + \frac{B}{t_0^2}, \quad (4)$$

где t_0 — время истечения жидкости для $p_1 = 0$.

Из уравнений (3) и (4) можно рассчитать константу B и, следовательно, величину константы C , принимая, что $p_2 = -\rho h_0 g$ из условий эксперимента. Возможен также и иной путь. Исключив константу B из уравнений (3) и (4), имеем:

$$\frac{p_1 t^2}{t_0 - t} = p_2 (t_0 + t) - A \quad (5)$$

Построив графическую зависимость $p_1 t^2 / (t_0 - t)$ от $(t_0 + t)$, мы получим прямую, наклон которой позволяет вычислить p_2 и константу A , а затем из уравнения (3) — константы B и C .

Значения величин, полученных таким образом, могут быть легко проверены. Так, для двух жидкостей с известными плотностями и коэффициентами вязкости, например для воды и бензола, справедливо следующее уравнение:

$$\frac{p_{2\text{воды}}}{p_{2\text{бензола}}} = \frac{\sigma_{\text{воды}}}{\sigma_{\text{бензола}}}.$$

Таким же образом можно проверить и значение константы A , так как A пропорциональна коэффициентам вязкости двух исследуемых жидкостей.

стей. A определяют проведением измерений для двух жидкостей в одинаковых условиях и в одном и том же вискозиметре. Для этого случая

$$\frac{A_{\text{воды}}}{A_{\text{бензола}}} = \frac{\eta_{\text{воды}}}{\eta_{\text{бензола}}}.$$

Величина B может быть легко определена аналогичным образом из условия

$$\frac{B_{\text{воды}}}{\sigma_{\text{воды}}} = \frac{B_{\text{бензола}}}{\sigma_{\text{бензола}}}.$$

Следует отметить, что Шульц [8] предлагал упрощенное уравнение, содержащее поправку для кинетической энергии в следующем виде:

$$\eta_{sp} = \{\eta_{sp}\} \left(1 + \frac{2B'}{t_0^2}\right), \quad (6)$$

где η_{sp} — исправленное значение удельной вязкости; $\{\eta_{sp}\}$ — неисправленное значение удельной вязкости; t_0 — время истечения растворителя; B' — постоянная величина, характерная для данного вискозиметра. Это уравнение особенно полезно, когда мы находим $[\eta]$ графически, построив зависимость η_{sp}/c от c . Легко видеть, что полученная прямая должна быть сдвинута для того, чтобы получить исправленное значение $[\eta]$.

Величина константы B' может быть определена из измерений времени истечения двух чистых жидкостей с известными коэффициентами вязкостей. Принимая, что $p = \sigma hg$ и $hg = \text{const}$, уравнение (2) может быть представлено также в виде

$$\eta = q \cdot A' \left(t - \frac{B'}{t}\right). \quad (7)$$

Вводя индекс 1 для одной жидкости и индекс 2 для другой, получим:

$$B' = \frac{t_1 t_2 \left(\frac{\eta_2}{\rho_2} t_1 - \frac{\eta_1}{\rho_1} t_2\right)}{\frac{\eta_2}{\rho_2} t_2 - \frac{\eta_1}{\rho_1} t_1} \quad (8)$$

2. Изменение температуры. Влияние температуры сказывается на: а) изменении вязкости (порядка 2% на градус); б) изменении плотности (порядка 0,1% на градус); в) изменении линейных размеров вискозиметра (очень слабое влияние).

Этими факторами можно пренебречь, если температура в термостате поддерживается постоянной с точностью 0,001°, как указано при описании вискозиметра. Изменение температуры, вызванное выделением теплоты при трении движущейся в вискозиметре жидкости, незначительно, если термостат достаточно велик, жидкость хорошо перемешивается и измерения следуют одно за другим не очень быстро.

3. Поверхностное напряжение. Хотя поправки, связанные с поверхностным напряжением, при вискозиметрических измерениях теоретически влияют на вязкость и учитываются в ряде эмпирических уравнений (9), (10), (11), их применение практически затруднено.

Так как мы используем в своей работе вискозиметр с висящим уровнем, то две поправки, связанные с поверхностным напряжением, имеют противоположные знаки. Если при этом соблюдаены еще условия идентичности частей трубки вблизи электродов и у выхода, то можно вообще пренебречь этими поправками для органических растворителей (это, очевидно, в том случае, когда раствор поверхностью не активен).

4. Адсорбция раствора стенками капилляра. В результате адсорбции раствора стенками капилляра сечение последне-

го становится меньше. Эта проблема изучена различными авторами (Эрн [12], Умштеттер [13]). По Эрну, выражение, связывающее истинное значение η_{sp}/c с кажущимся значением η_{sp}^*/c , определенным из измерений, проведенных для растворов полимеров, имеет вид:

$$\frac{\eta_{sp}^*}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{4a}{R} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} + \frac{1}{c} \right), \quad (9)$$

где a — толщина слоя, адсорбированного на стенках капилляра; R — радиус капилляра.

Для данной концентрации толщина a постоянна. Если мы проведем измерение вязкости, используя раствор постоянной концентрации и вискозиметр с капиллярами разных радиусов, то, изобразив графически зависимость η_{sp}/c от $1/T$, мы можем найти истинное значение η_{sp}/c для $r = \infty$, когда влияние адсорбированного слоя на стенках капилляра исключается. Метод расчета значения a дан также Эрном [12] и обсужден Клесоном [16].

5. Адгезия жидкости к стенкам вискозиметра. Определение уменьшения объема ΔV жидкости, протекающей через вискозиметр, за счет адгезии (по отношению к объему V жидкости, содержащейся между электродами) было предметом исследований Джонса [14]. Он доказал, что $\Delta V \approx \eta/\sigma t$. Если жидкость течет под влиянием гидростатического давления (разница в уровнях), то время истечения пропорционально η/σ и, следовательно, ΔV не зависит от η , σ . Когда жидкость течет под влиянием внешнего давления, ΔV может быть рассчитано по методу Фуоса и Казэрса [15].

По данным вышеупомянутых авторов, ΔV пропорционально объему V жидкости, содержащейся между электродами, коэффициенту вязкости η жидкости и обратно пропорционально плотности σ и времени t истечения:

$$\Delta V = \beta \frac{V \cdot \eta}{\sigma \cdot t}, \quad (10)$$

где β — коэффициент пропорциональности.

В первом приближении уравнение (4) справедливо также, если мы подставим вместо B

$$\text{или } B' = B - \frac{\beta \cdot A \eta}{\sigma} \quad (11)$$

$$\frac{B_1}{\sigma} = \frac{B}{\sigma} - \beta \frac{A}{\eta} \left(\frac{\eta}{\sigma} \right)^2. \quad (12)$$

Если $B \sim q$ и $A \sim \eta$, то, построив графическую зависимость B'/q от $(\eta/\sigma)^2$, мы можем найти значение коэффициента β и рассчитать величину ΔV .

6. Изменение давления. Течение жидкости обусловлено внешним давлением p_1 и гидростатическим давлением p_2 . Мы можем исключить влияние гидростатического давления, если возьмем вискозиметр типа Убелодэ с двумя симметричными шарами и проведем измерение как для жидкости, текущей вниз, так и для поднимающейся вверх, принимая среднее значение соответствующих времен.

При применении вискозиметра с одним шариком и при использовании висячего уровня Германс и Винд показали, что относительная ошибка, связанная с изменением гидростатического давления, имеет порядок

$$\frac{1}{12} \left(\frac{b\sigma V}{p_1 + p_2} \right)^2,$$

где b — удвоенное значение величины, обратной поперечному сечению резервуара.

Применяя приведенное уравнение, мы можем легко ввести поправку для $p_1 = 0$.

7. Изменение концентрации раствора. Изменение концентрации раствора может быть также следствием адсорбции раствора на стенках вискозиметра. Этот вопрос был изучен Катлером и Кимбеллом [18]. Ошибка вследствие изменения концентрации может быть снижена до нуля, если перед проведением измерений вискозиметр тщательно промыть исследуемым раствором.

8. Установка вискозиметра. Отклонение вискозиметра от вертикального положения оказывается в большой мере, когда жидкость течет под влиянием гидростатического давления. В случае избыточного давления влияние невертикального положения вискозиметра на точность измерений меньше. Вертикальное положение вискозиметра достигается применением специальных зажимов, зафиксированных на термостате.

9. Теплота, возникающая в результате трения жидкости в капилляре. Теплота, выделяющаяся в результате трения жидкости, протекающей через капилляр, зависит от градиента скорости. Теплота, выделившаяся в капилляре в процессе истечения единицы объема жидкости в единицу времени, пропорциональна ηq^2 , где q — градиент скорости. Градиент скорости зависит от геометрических размеров данного вискозиметра и от давления. Когда время истечения жидкости, коэффициент вязкости и средний градиент скорости известны, то выделившаяся теплота может быть вычислена как функция избыточного давления.

Для избыточных давлений p_1 порядка 100 см вод. столба теплота, выделенная 1 см³ жидкости, составляет величину порядка 0,001 кал (см. выше п. 2).

10. Изменения в атмосферном давлении. Влияние изменения атмосферного давления не очень важно [19] и может даже не учитываться при больших временах истечения, если применяются соответствующие приемы для поддержания избыточного давления. Но длительное время истечения не является необходимым условием для достижения требуемой точности измерений вязкости, если используется приспособление для измерения вязкости, предложенное нами. Можно применять полностью закрытые вискозиметры, и в этом случае изменение давления насыщенного пара зависит лишь от температуры, в свою очередь, стабильной, если вискозиметр хорошо термостатируется.

Необходимо заметить, что жидкость, используемая для калибрования вискозиметра, должна быть особенно чистой (так же как при определении физических констант жидкостей), а заполнение и промывка вискозиметра исследуемой жидкостью должны производиться с большой тщательностью. Исходный раствор и все растворы, полученные разбавлением, должны быть приготовлены с использованием длительного встряхивания, чтобы исключить временные факторы.

Если учтены вышеприведенные поправки, то целесообразно проводить измерение времени истечения с большой точностью. В принципе при использовании описанной выше системы можно даже увеличить точность измерения времени, поскольку это зависит только от частоты генераторов, которую можно регулировать. Однако в этом случае будет иметь место очень большой разброс результатов, связанный с нестабильностью других факторов, так же как и с рассмотренными выше поправками¹.

Таким образом данная система может быть применена при измерениях вязкости разбавленных растворов полимеров, электролитов и для изуче-

¹ Следует заметить, что некоторые из этих поправок применимы как к растворам, так и к растворителям. Когда раствор разбавлен, поправки будут почти совпадать с поправками для растворителя, поэтому точное значение численных значений этих поправок не существенно, так как рассматриваются только относительные вязкости.

ния не-ньютоновского течения разбавленных растворов полимеров. Эти проблемы продолжают оставаться интересными и актуальными.

Выводы

1. Описан вискозиметр для измерения вязкости разбавленных растворов с электронной регистрацией времени истечения с точностью до 0,001 сек.
2. Описанная система позволяет даже в случае разбавленных растворов производить измерения вязкости при малых временах истечения.
3. Дано описание аппаратуры и подробное обсуждение ошибок, связанных с измерениями вязкости.

Политехнический институт
Лодзь

Поступила в редакцию
17 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Riley, G. W. Seymour, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed., 18, 387, 1946.
2. J. Kooy, J. J. Hermans, J. Polymer Sci., 16, 417, 1955.
3. S. Claesson, I.V.A., 25, 186, 1954.
4. O. E. Öhrn, Arkiv f. Kemi, 12, 397, 1958.
5. G. Valett, These, Strasbourg, 1952.
6. A. Van der Wijk, K. H. Meyer, J. Chem. Phys., 32, 549, 1935.
7. S. Erk, Hand. Exp. Phys., Bd. IV, Leipzig, 1932.
8. G. V. Schulz, Z. Elektrochem., 43, 479, 1937.
9. G. Jones, H. J. Fornwalt, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1683, 1938.
10. W. Philipoff, Viscosität der Kolloide, Steinkopf, Dresden—Leipzig, 1942.
11. H. Umstätter, Einführung in die Viscometrie und Rheometrie, Springer, Berlin, 1952.
12. O. E. Öhrn, Acta Chim. Scand., 8, 1303, 1959; J. Polymer Sci., 17, 137, 1955; 19, 199, 1956; Makromolek. Chem., 25, 205, 1958.
13. H. Umstätter, Makromolek. Chem., 17, 94, 1954; 25, 199, 1958.
14. G. Jones, R. E. Stauffer, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1630, 1937; G. Jones, E. Ferrel, J. Chem. Soc., 325, 1939.
15. R. M. Fuoss, G. J. Cathers, J. Polymer Sci., 4, 97, 1949.
16. S. Claesson, Makromolek. Chem., 18/19, 310, 1956.
17. G. de Wind, J. J. Hermans, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 70, 521, 1951.
18. M. Catler, G. E. Kimball, J. Polymer Sci., 7, 445, 1951.
19. G. Barr, Monograph on Viscometry, Oxford, Univ. Press, 1931.

VISCOMETRY OF POLYMER SOLUTIONS. I. CAPILLARY VISCOMETER WITH ELECTRONIC RECORDING OF THE FLOW TIME

M. Kryszewski, B. Palczynski

Summary

A viscometer for measuring the viscosity of dilute solutions has been described. The flow time is recorded electronically with an accuracy up to 0.001 sec. The system allows to measure viscosity of dilute solutions without necessity of employing viscometer with large flow time. In addition to a description of the apparatus a detailed discussion has been presented of the errors arising in viscosity measurements.