

УДК 678.01:53

ОБ ИЗМЕРЕНИЯХ ВЯЗКОСТИ ПОЛИМЕРОВ
В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ НА РОТАЦИОННЫХ
И КАПИЛЛЯРНЫХ ПРИБОРАХ

Г. В. Виноградов, М. П. Забугина, А. А. Константинов,
И. В. Конюх, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская

Реологические свойства полимерных систем в вязко-текучем состоянии важны как для их физико-химической характеристики, так и для определения особенностей их переработки. В настоящее время для изучения этих свойств применяется большое число приборов, различающихся по принципу действия, конструктивному оформлению и методам их использования, однако не всегда ясно, являются ли получаемые в результате экспериментов и их обработки данные истинными физическими характеристиками полимеров или речь идет о некоторых условных показателях.

Цель настоящей работы — сопоставление результатов опытов на капиллярных и ротационных приборах по простейшему определяемому на них параметру — эффективной вязкости.

Опыты проводили при номинальной температуре 150° на стабилизированном полиэтилене высокого давления с индексом расплава 2,0 и плотностью при 20° 0,919 г/см³.

В таблице представлены особенности конструкции использованных приборов и их основные параметры. Здесь приняты следующие обозначения. Для капиллярных приборов R и L — длина и радиус капилляра, а для прибора АКВ-5 (вариант с коаксиальными цилиндром и штоком) R_2 и R_1 — радиусы цилиндра и перемещающегося в нем штока; для ротационных приборов R и α — радиус измерительных поверхностей и угол между образующей конуса и плоскостью.

На капиллярных вискозиметрах МВ-2, КВПД-1 и АКВ-5 экспериментально получают зависимость расходов (Q) от перепада давлений (P). Напряжение сдвига (на стенке капилляра) в этом случае рассчитывают по формуле:

$$\tau = PR / 2(L + nR), \quad (1)$$

если опыты проводят на одном капилляре, или по формуле

$$\tau = R / 2[(P_1 - P_2) / (L_1 - L_2)], \quad (2)$$

когда используется метод двух капилляров одного радиуса, но разной длины; n — поправка, учитывающая концевые эффекты.

Скорости деформации $\dot{\gamma}$ (также на стенке капилляра) рассчитывают по формуле:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{cp} [3 + (d \lg \dot{\gamma}_{cp} / d \lg \tau)], \quad (3)$$

где $\dot{\gamma}_{cp} = Q / \pi R^3$.

Для второго варианта прибора АКВ-5 расчет проводят по формулам:

$$\tau = \frac{F (R_2^2 - R_1^2)}{2\pi R_1 L_{\Pi} (R_2^2 + R_1^2)}, \quad (4)$$

$$\dot{\gamma} = U \frac{(R_2^2/R_1) - R_1}{[(R_2^2 + R_1^2) \ln (R_2/R_1) - (R_2^2 - R_1^2)]}, \quad (5)$$

Основные технические параметры и особенности использованных приборов

Название прибора	Тип прибора и особенности эксперимента	Размеры измерительных поверхностей, мм	Обогрев и точность термостатирования	Система регистрации	Общая продолжительность работ для определения кривой течения, часы	Расход материала на определение кривой течения и способ его подготовки	Исследованная область скоростей деформации, сек ⁻¹	Литературные ссылки на описание прибора
Микровискометр МВ-2	Капиллярный гравировочный со сменными капиллярами; опыты проводились на одном капилляре	$R = 0,583 \pm 0,001$ $L_1 = 9,00 \pm 0,05$	Электрический $\pm 0,5^\circ$	Без автоматической записи	1,5—2	До 1 г, в виде таблетки	$4 \cdot 10^{-2} \pm 4,4$	[1, 2]
Вискозиметр постоянных давлений КВПД-1	Капиллярный со сменными капиллярами, опыты проводились на двух капиллярах	$R = 0,989 \pm 0,001$ $L_1 = 47,45 \pm 0,05$ $L_2 = 19,30 \pm 0,05$	Электрический $\pm 1,0^\circ$	То же	до 18	До 100 г, в виде гранул	$4 \cdot 10^{-3} \div 6,4 \cdot 10^3$	[3]
Автоматический вискозиметр АКВ-5	Давление меняется непрерывно в течение опыта от больших значений к меньшим I. Капиллярный со сменными капиллярами $R = 1,05 \pm 0,001$ $L_1 = 58,60 \pm 0,05$ $L_2 = 19,00 \pm 0,05$ II. Течение осуществляется между coaxialными цилиндром и штоком в осевом направлении	$R = 1,05 \pm 0,001$ $L_1 = 58,60 \pm 0,05$ $L_2 = 19,00 \pm 0,05$ $R_2 = 5,77 \pm 0,01$ $R_1 = 4,75 \pm 0,01$	Электрический $\pm 1,0^\circ$	Автоматическая запись при помощи механического устройства	4—6	До 7 г, в виде таблеток	$2,88 \div 10^3$	AKV-5 является усовершенствованным вариантом приборов, описанных в [4, 5]
Эластовискозиметр РЭВ-1	Ротационный, типа конус-плоскость	$R = 35,00 \pm 0,05$ $\alpha = 4^\circ 35' \pm 5'$	Электрический или жидкостной $\pm 1,0^\circ$	Автоматическая регистрация при помощи электронных схем	3	8÷9 г, в виде таблетки	$1,32 \cdot 10^{-2} \div 4 \cdot 10^2$	[6]
Эластовискозиметр РЭВ-2	Ротационный, типа конус-плоскость	$R = 35,00 \pm 0,05$ $\alpha = 3^\circ 10' \pm 5'$	Жидкостной $\pm 0,5^\circ$	То же	4	4,5÷5,0 г, в виде таблетки	$1,15 \cdot 10^{-2} \div 3,4 \cdot 10$	[6]

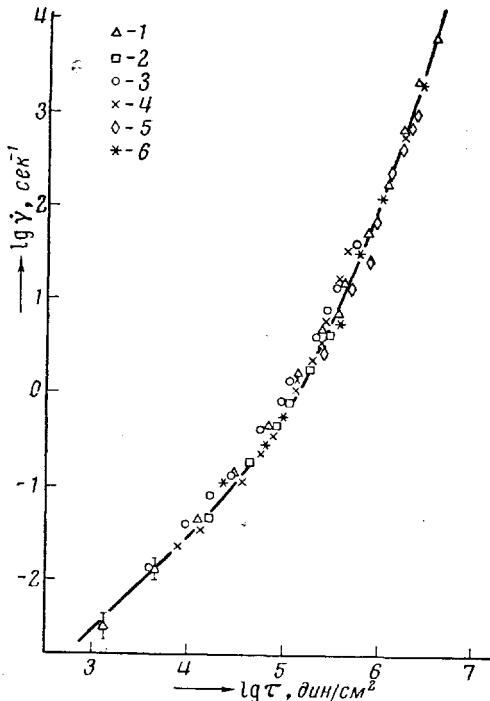
где F — сила давления на шток ($\kappa\Gamma$); L_p и U — глубина (см) и скорость погружения штока (см/сек).

На ротационных приборах экспериментально получают зависимости крутящих моментов (M) от угловой скорости вращения (ω) измерительной поверхности. В этом случае напряжение сдвига и скорости деформации находят по формулам:

$$\tau = 3M / 2\pi R^3, \quad (6)$$

$$\dot{\gamma} = \omega/\alpha. \quad (7)$$

На указанных в таблице приборах экспериментально осуществляются принципиально различные типы течения. В капиллярных вискозиметрах измерения проводят в существенно неоднородном поле скоростей деформаций и напряжений, причем время пребывания полимера в капиллярах является ограниченным. В приборе АКВ-5 режимы течения в ходе одного опыта непрерывно изменяются. В ротационных приборах, напротив, течение происходит в поле напряжений высокой степени однородности и может продолжаться неограниченное время.



Кривая течения полиэтилена высокого давления при 150°. В области малых скоростей деформаций показаны доверительные интервалы:

1 — КВПД-1, 2 — МВ-2, 3 — РЭВ-1, 4 — РЭВ-2,
5 — АКВ-5 (1-й вариант), 6 — АКВ-5 (2-й вариант)

результатам Филиппова по исследованию растворов [7] и несколько превосходят его же данные по расплавам полимеров [8].

Как видно из рисунка, результаты всех экспериментов с удовлетворительной точностью описываются инвариантной по отношению к различным приборам кривой течения, которая является истинной характеристикой вязкостных свойств исследуемого полимера. Отсюда следует, что в случае полимерных систем типа расплавов полиэтилена установившиеся режимы течения достигаются с высокой скоростью. Это легко реализуется не только в капиллярных приборах, работающих на заведомо постоянных режимах течения, но даже в приборе АКВ-5 с непрерывно изменяющейся скоростью течения.

Как указывалось выше, функциональная связь τ и $\dot{\gamma}$ экспериментально получалась в различных условиях деформирования, поскольку опыты проводились в приборах с различной геометрией измерительных поверхностей. Тем не менее, как показывают данные, представленные на рисунке,

Как известно, вязкостные свойства полимерных систем на установившихся режимах их течения однозначно характеризуются зависимостью скоростей деформации от напряжений сдвига, которая графически дает кривую течения. Так как описываемые здесь измерения охватывают очень широкий диапазон изменения скоростей деформаций и напряжений сдвига, то кривая течения изображается в двойных логарифмических координатах. Представленные на рисунке данные охватывают интервалы скоростей деформации более шести десятичных порядков и напряжений сдвига более трех порядков. По широте охваченного диапазона скоростей деформации и напряжений сдвига эти данные уступают только ре-

вне зависимости от типа прибора удалось получить физически инвариантную характеристику вязкостных свойств исследованной системы. Это доказывает, что принятый метод обработки данных капиллярной вискозиметрии (уравнения (1) — (3)) действительно позволяет получить данные, эквивалентные наблюдаемым в условиях однородного поля напряжений (ротационные приборы). Следовательно, этот метод получения кривой течения, вообще говоря, не зависит от конкретных реологических свойств исследуемой системы. Таким образом, и ротационная вискозиметрия, в которой опыт проводится в условиях однородного поля напряжений, и капиллярная вискозиметрия, в которой нас интересуют максимальные значения τ и γ (на стенке капилляра), действительно позволяют получить абсолютную (физическую), а не условную характеристику вязкостных свойств полимеров в конденсированном состоянии.

Полученная кривая течения имеет отчетливо выраженную ньютоновскую ветвь, соответствующую условиям деформирования, при которых вязкость расплава сохраняет свое наибольшее постоянное значение, и структурную ветвь, отвечающую режимам течения с вязкостью, уменьшающейся по мере увеличения скорости деформации. Хотя в отдельных опытах скорость деформации достигала $6,3 \cdot 10^3$ сек $^{-1}$, режима течения с постоянной наименьшей вязкостью не наблюдалось.

Из всех приборов, приведенных в таблице, весь диапазон определяемых величин может быть охвачен на капиллярном вискозиметре постоянных давлений. Хотя его недостатком является низкая производительность, тем не менее он может быть рекомендован как стандартный прибор для измерений вязкости полимерных систем, особенно с учетом того, что на этом приборе часто удается надежно определять наибольшую постоянную ньютоновскую вязкость — одну из важнейших характеристик полимерных систем (полимеров в конденсированном состоянии и их концентрированных растворов). Для производственных целей, особенно когда важное значение имеет определение вязкости при высоких скоростях сдвига, нужно рекомендовать прибор АКВ-5. При работе с малыми количествами полимеров (опытные образцы) весьма полезен микровискозиметр, который может быть также широко использован как в исследовательских лабораториях, так и в производственных условиях.

Авторы выражают благодарность В. А. Каргину за ценные советы и участие в обсуждении работы.

Выводы

1. Дано характеристика пяти различных капиллярных и ротационных приборов для измерения в широком диапазоне температур и скоростей и их концентрационных растворов.

2. Сопоставлены измерения вязкости расплава полиэтилена высокого давления на этих приборах и даны рекомендации выбора приборов для измерения вязкости термопластичных полимеров в различных условиях.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
30 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, И. В. Конюх, ЖВХО им. Менделеева, 1961, № 4, 417.
- И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
- Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
- В. В. Синицын, А. А. Константинов, Г. В. Виноградов, Тр. III Всес. конф. по коллоидн. химии, Изд. АН СССР, М., 1956, 113.

5. А. И. Корецкая, А. А. Константинов, Г. В. Виноградов, Хим. волокна, 1960, № 2, 36.
 6. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, А. А. Константинов, Б. А. Рогов, С. К. Крашенинников, А. Я. Малкин, И. В. Конюх, Заводск. лаб., 30, 364, 1964.
 7. I. G. Brodnyan, F. H. Gaskins, W. Philippoff, Trans. Soc. Rheol., 1, 109, 1957.
 8. W. Philippoff, F. H. Gaskins, J. Polymer Sci., 21, 201, 1956.
-

VISCOSITY MEASUREMENTS OF POLYMERS IN THE CONDENSED STATE BY ROTATORY AND CAPILLARY VISCOMETERS

*G. V. Vinogradov, M. P. Zabugina, A. A. Konstantinov,
I. V. Konyukh, A. Ya. Malkin, N. V. Prozorovskaya*

Summary

The characteristics of five different capillary and rotatory instruments for measuring viscosity of polymers and their concentrated solutions over a wide range of temperatures and velocities have been presented. The results of measurements of high pressure polyethylene melts on these instruments have been compared. Recommendations have been made for selecting an instrument for viscosity measurements under various conditions.