

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА

Паламарчук А.А., Шишакина О.А., Кочуров Д.В.

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87)

Аннотация: Данная статья посвящена вопросам вискозиметрии и её роли в изучении характеристик полимерных материалов. Приведена классификация вискозиметров, описаны принципы работы, а также преимущества и недостатки различных конструкций. Рассматриваются физические закономерности, позволяющие использовать вискозиметрию для определения молекулярной массы полимеров. В наиболее часто используемом методе капиллярной вискозиметрии вязкость определяется по скорости течения жидкости в капилляре. В вибрационном методе измерения вязкости — по сопротивлению колебательному движению тела в среде или, что применяется реже, по интенсивности поглощения колебаний, а в ротационном — по изменению крутящего момента при заданной угловой скорости. В лабораторной практике также широко применяются еще три метода вискозиметрии: падающего шарика, пенетрационный (проникающий) и пластометрия. В методе падающего шарика вязкость определяют по скорости равномерного падения шарика в вязкой среде, используя формулу Стокса. Методы пенетрации и пластометрии используют для исследования сред с большой вязкостью: в первом случае в среду вдавливают твердое тело (чаще всего правильной геометрической формы, например, цилиндр, конус или сферу) и по скорости его движения или по величине приложенного усилия судят о величине вязкости. В случае пластометрии исследуют либо сдвиговое течение жидкости между смещающимися друг относительно друга плоскопараллельными пластинками, либо, что менее точно, растекание вещества при их сдавливании.

Ключевые слова: вискозиметрия, полимеры, молекулярная масса, растворы, расплавы, вязкость.

VISCOSYMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE MOLECULAR MASS OF POLYMER

Palamarchuk A.A., Shishakina O.A., Kochurov D.V.

Vladimir State University. A.G. and N.G. Stoletovs (600000, Vladimir, Gorky St., 87)

Annotation: this article is devoted to issues of viscometry and its role in the study of the characteristics of polymeric materials. A classification of viscometers is given, the principles of operation are described, as well as the advantages and disadvantages of various designs. The physical laws that allow the use of viscometry to determine the molecular weight of polymers are considered. In the most commonly used method of capillary viscometry, viscosity is determined by the flow rate of the liquid in the capillary. In the vibration method of measuring viscosity, by resistance to the oscillatory movement of a body in a medium or, less commonly, by the intensity of vibration absorption, and in rotational by a change in torque at a given angular velocity. Three other methods of viscometry are also widely used in laboratory practice: the falling ball, penetration (penetrating) and plastometry. In the falling ball method, the viscosity is determined from the speed of a uniform ball falling in a viscous medium using the Stokes formula. The methods of penetration and plastometry are used to study media with high viscosity: in the first case, a solid is pressed into the medium (most often of a regular geometric shape, for example, a cylinder, a cone or a sphere) and by its velocity or magnitude of the applied force, the viscosity is judged. In the case of plastometry, either the shear flow of a fluid between plane-parallel plates moving relative to each other, or, less accurately, the spreading of a substance when squeezed, are examined.

Keywords: viscometry, polymers, molecular weight, solutions, melts, viscosity.

В современном мире полимерные материалы играют огромную роль. Активное использование полимеров в строительной, авиационной, текстильной и других областях промышленности ведёт к увеличению методов исследования и анализа различных полимерных материалов. Одним из таких методов является вискозиметрия.

Вискозиметрия, используемая для определения значения вязкости, позволяет оценить не только молекулярную массу, но и другие разнообразные характеристики различных материалов в растворе или расплаве, такие как степень диспергирования наполнителя, существование полимерных связующих между его частицами и т. д [3].

Вязкостью (динамической вязкостью) η называют коэффициент пропорциональности между скоростью сдвига $\dot{\epsilon}$ и напряжением сдвига σ в уравнении Ньютона $\sigma = \eta \dot{\epsilon}$, описывающем так называемые ньютоновские системы — системы, в которых напряжение сдвига σ линейно зависит от скорости сдвига $\dot{\epsilon}$. В неньютоновских системах определяют эффективную вязкость — отношение напряжения сдвига σ к скорости сдвига $\dot{\epsilon}$, которая зависит от η и $\dot{\epsilon}$. В системе СИ вязкость измеряется в паскаль-секундах (Па·с). Используется также единица измерения пуаз (1 П = 0,1 Па·с).

Наиболее распространены три метода измерения вязкости: капиллярный, вибрационный и ротационный. В наиболее часто используемом методе капиллярной вискозиметрии вязкость определяется по скорости течения жидкости в капилляре. В вибрационном методе измерения вязкости — по сопротивлению колебательному движению тела в среде или, что применяется реже, по интенсивности поглощения колебаний, а в ротационном — по изменению крутящего момента при заданной угловой скорости. В лабораторной практике также широко применяются еще три метода вискозиметрии: падающего шарика, пенетрационный (проникающий) и пластометрия. В методе падающего шарика вязкость определяют по скорости равномерного падения шарика в вязкой среде, используя формулу Стокса. Методы пенетрации и пластометрии используют для исследования сред с большой вязкостью: в первом случае в среду вдавливают твердое тело (чаще всего правильной геометрической формы, например, цилиндр, конус или сферу) и по скорости его движения или по величине приложенного усилия судят о величине вязкости. В случае пластометрии исследуют либо сдвиговое течение жидкости между смещающимися друг относительно друга плоскопараллельными пластинками, либо, что менее точно, растекание вещества при их сдавливании [1].

При прецизионных измерениях вязкости погрешность может составлять 0,1%; в большинстве случаев погрешность ~ 1%; в технических приложениях допускаются еще более грубые измерения. Поверку вискозиметров (т.е. установление правильности градуировочных характеристик или их возобновление) обычно проводят с помощью относит. измерений с использованием стандартных жидкостей известной вязкости. наиб.

точный эталон в вискозиметрии - дистиллированная вода, вязкость которой при 20 °С составляет 1,002 мПа*с.

В настоящее время разработано и используется большое число разнообразных конструкций вискозиметров, предназначенных для измерения вязкости в широком диапазоне: от 10^{-5} Па·с для газов до 10^{12} Па·с для полимерных систем [2].

Состав и строение макромолекул зависят не только от химического состава и строения молекул мономера, но и от способа синтеза полимеров. При этом как в цепных, так и в ступенчатых процессах синтеза невозможно представить себе случай, когда все образующиеся макромолекулы имели бы одинаковую степень полимеризации, т. е. одинаковую молекулярную массу. Полимеры обычно состоят из молекул различной величины, поэтому значение молекулярной массы полимера, определенное с помощью того или иного метода, является средней величиной. Различают среднечисловую и среднемассовую молекулярную массу [4].

Растворы полимеров имеют значительную вязкость по сравнению с исходным растворителем. Поэтому полимеры используют для загущения различных растворов, например масел или моющих средств. Этот эффект значительного увеличения вязкости раствора можно использовать для определения молекулярной массы растворённого полимера. Так как молекулы полимера имеют большую молекулярную массу и разветвленное строение, то двигаться они будут очень медленно, или, по крайней мере, гораздо медленнее, чем маленькие молекулы растворителя. Это логично, ведь чем быстрее будут двигаться молекулы в жидкости, тем легче будет течь сама жидкость. Поэтому нет ничего удивительного, что при растворении полимера в растворителе, то их медленное движение делает весь раствор в целом значительно более вязким.

Однако молекулы полимера также заставляют молекулы растворителя течь медленно. Так как молекулы полимера имеют значительно больший размер и сложное строение по сравнению с молекулами растворителя, то при течении раствора эти молекулы создают «пробку» из-за своих размеров и сил межмолекулярного притяжения. Это значительно замедляет молекулы растворителя, в результате чего они начинают двигаться с такой же скоростью, как и молекулы полимера. Это увеличение вязкости позволяет измерить молекулярную массу полимера, так как чем больше молекулярная масса, тем больше становится вязкость раствора. Обладая большим размером, полимер может блокировать движения большего числа молекул растворителя. Кроме того, чем больше молекула полимера, тем сильнее вторичные взаимодействия. Чем больше молекулярная масса, тем сильнее молекулы растворителя будут притягиваться к полимеру. Это усиливает замедление молекул растворителя. Для большинства полимеров существует вполне

определенное соотношение между молекулярной массой и вязкостью. Поэтому по измеренному значению вязкости можно определить молекулярную массу [4].

Классификация вискозиметров

Вискозиметры, это приборы, для измерения вязкости в жидких средах. Их можно разделить на 2 большие категории: цифровые электронные вискозиметры, а также капиллярные вискозиметры Уббелоде и Канон-Фенски. Хотя принципы их действия таких приборов могут совпадать – удобство и точность агрегатов не сопоставима.

Вискозиметры имеют 5 основных принципов действия, и соответственно по конструкции делятся на 5 типов приборов: капиллярные, с падающим шариком (вискозиметр Гепплера), ротационные, вибрационные и ультразвуковые. Каждый из методов обладает некоторыми отличительными чертами, и поэтому их подбирают, в зависимости от среды, которая будет преимущественно измеряться [3].

Преимущества электронных вискозиметров, для измерения вязкости неоспорима, по сравнению с вискозиметрами Уббелоде. Последние служат, для определения вязкости в прозрачных жидкостях. Такой прибор не изолирован от факторов внешней среды, и как следствие константа вязкости жидкости будет изменяться в зависимости от температуры окружающей среды.

Принципы действия электронных вискозиметров:

1) Автоматические капиллярные вискозиметры. Принцип действия таких вискозиметров основывается, на законе Пуазейля, который применим при ламинарном течении в капиллярах прибора, при создаваемом прибором перепаде давления [10].



Рис. 1. Автоматический капиллярный вискозиметр

2) Вискозиметры с падающим шариком (вискозиметры Гепплера). Трубка прибора заполняется исследуемой жидкостью, по которой пускают шарик заданной массы и объема. Под действием силы тяжести и потоков, в замкнутой трубке шарик опускается вниз по трубке. Зная расстояние, которое должен пройти шар, прибор рассчитывает вязкость жидкости. Этот метод подходит, для относительно прозрачных жидкостей.



Рис. 2. Вискозиметр Гепплера

3) Вискозиметры с надавливающим шариком (вискозиметры Гепплера). При работе образцы помещаются, на предметный столик прибора, и насадка, расположенная на приборе начинает вдавливаться в образец. Зная массу насадки, к примеру шарика, легко определить сравнительную вязкость образца. Знание принцип действия прибора управление прибором становится интуитивно понятным [6].

4) Ротационные вискозиметры. Метод измерения прибора, заключается в измерении крутящего момента образца, при круговом сдвиговом течении между коаксиально расположенными цилиндрами. Одно из тел на протяжении всего опыта остаётся неподвижным. Другое, называемое ротором ротационного вискозиметра, совершает вращение с постоянной скоростью. Очевидно, что вращательное движение ротора вискозиметра передается к другой поверхности (посредством движения вязкой среды; отсутствие проскальзывания среды у поверхностей тела предполагается, таким образом рассматриваются). Отсюда следует тезис: момент вращения ротора ротационного вискозиметра является мерой вязкости. Данный метод отлично подходит, для измерения вязкости каучука и резины, поскольку дает наиболее приближенные к действительности результаты [9].



Рис. 3. Ротационный вискозиметр

5) Вибрационные вискозиметры. Принцип действия данного вискозиметра заключается в погружении зонда вискозиметра в вязкую среду и замеры показателей изменения вибрации, согласно теории метода вибрационной вискозиметрии. Преимуществами данного вида вискозиметров является значительно большая чувствительность по сравнению с ротационными. Также, такие электронные вискозиметры способны измерять вязкость расплава при температурах до 2000 градусов Цельсия, что способствовало активному использованию подобных приборов в металлургической промышленности [8].



Рис. 4. Вибрационный вискозиметр

6) Вискозиметры Муни. Являются видом ротационных приборов. Эти агрегаты имеют тот же принцип работы, что и ротационные, и применяются, для динамического анализа каучуков и подобных полимерных расплавов, однако измерительную систему

можно довольно просто сменить с конус - плоскость, на плоскость - плоскость, или цилиндр в цилиндре [5].



Рис. 5. Вискозиметр Муни

7) Ультразвуковые вискозиметры. Подобные приборы отлично подходят при измерении динамической вязкости. Их принцип действия основан на явлении затухания ультразвуковых волн, в исследуемой среде. Благодаря записывающему прибору, они могут быть использованы для непрерывного контроля вязких жидкостей непосредственно в технологических потоках, что значительно расширяет сферу их применения. Основными недостатками ультразвуковых вискозиметров является достаточно узкий диапазон измерений вязкости, а также удручающе низкая точность подобных приборов при высоких температурах, что вызвано применяемыми в конструкции материалами [7].

Вискозиметрия по сравнению с другими методами исследования растворов и расплавов имеет такие важные преимущества как дешевизна, простота работы и возможность исследования растворов с широким диапазоном плотностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1) Л.И. Бондалетова, В.М. Сутягин «Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера», Томск, 2003 – 12 с.

2) Виноградов Г.В., Малкин А.Я. «Реология полимеров», Москва, «Химия», 1977, - 440 с.

3) Коваленко А.Н. «Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимера», <http://www.scienceforum.ru/2017/2273/31133>

4) Кольцов Л.В., Лосева М.А. «Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений». Метод. указания. /Сам. гос. техн. ун-т. Самара, 2017. 7 с.

5) А. Я. Малкин. «Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения», М., 1979.

6) Патент. Автор(ы): Пожбелко Владимир Иванович (RU), Стерликов Петр Валентинович (RU), Ханкин Константин Михайлович (RU), «Шариковый вискозиметр», http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1513631535574

7) Патент. Автор(ы): Смирных Александр Александрович (RU), Провоторова Светлана Ильинична (RU), Бобракова Людмила Александровна (RU), «Устройство для измерения вязкости материала», http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1513658078404

8) Патент. Автор(ы): Богословский Андрей Владимирович (RU), Алексеев Александр Николаевич (RU), Полуэктов Михаил Алексеевич (RU), Алтунина Любовь Константиновна (RU)), «Вибрационный вискозиметр», опубликовано: 20.09.08. http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#docNumber=6&docId=e0a4758b999b43c2da057b7cda88ad83

9) Патент. Автор(ы): Водяков Владимир Николаевич (RU), Пяткин Петр Николаевич (RU), Кузнецов Вячеслав Викторович (RU), Сысуев Сергей Борисович (RU), «Ротационный вискозиметр» http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1513627381845

10) Патент. Автор(ы): Певзнер Александр Абрамович (RU), Муравьев Алексей Васильевич (RU), Вдовин Вадим Александрович (RU), «Капиллярный вискозиметр» http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#docNumber=33&docId=345d45a4d4e15692836629c86dbcdc25