

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 532.14+532.61

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ  
И ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

П. П. ПУГАЧЕВИЧ, А. Г. ТОКАЕВ и Р. М. КАМАЛЯН

Московский автомобильно-дорожный институт  
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 3 X 1969

Описаны прецизионные методики измерения поверхностного натяжения и плотности различных жидкостей, включая полимерные растворы.

Изучена температурная зависимость поверхностного натяжения и плотности полиэфирной смолы ПН-1. Найдено, что эти величины уменьшаются с увеличением температуры.

Рис. 3. табл. 1, библиографических ссылок 12.

Полимерные материалы, наряду с металлами, находят все более широкое применение в различных областях науки и техники. Практически нет ни одной области народного хозяйства, где бы не использовались полимеры.

Эффективность использования полимеров во многом зависит от того, насколько хорошо известны их физико-химические свойства. В настоящее время известны многочисленные методы исследования физико-химических свойств полимерных материалов. Однако редко встречаются работы по поверхностному натяжению полимерных веществ, что объясняется экспериментальными трудностями, связанными, прежде всего, со значительной вязкостью ( $\eta$ ) полимерных растворов. Тем не менее, сведения о поверхностном натяжении ( $\sigma$ ) полимерных жидкостей могут быть использованы при решении целого ряда практических задач [1, 2], так как поверхностное натяжение определяет многие физико-химические свойства полимерного вещества не только в жидкой, но и в твердой фазе.

Одним из авторов была разработана новая методика измерения поверхностного натяжения, основанная на использовании метода максимального давления в газовом пузырьке (метод Кантора [3]), и созданы различные конструкции усовершенствованных газовых приборов с одной калиброванной трубкой [4, 5, 6]. С помощью этих приборов была изучена температурная зависимость  $\sigma$  полимерных жидкостей, используемых для защитных покрытий, а именно, лаков ЭП-544, ЭП-540 и ХСЛ [7], а также сложного полиэфира адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (ПАКДГ) и растворов жирных кислот в ПАКДГ [8].

Однако эти приборы нельзя использовать в том случае, если вязкость изучаемой жидкости значительна или она увеличивается с течением времени.

В связи с этим Пугачевичем и Токаевым [9] была разработана новая конструкция усовершенствованного газового прибора со съемной калиброванной трубкой (УГАЗП-1 СКТ).

В верхней части трубки (см. рис. 1) имелось отверстие над шлифом для создания гидрозатвора из исследуемой жидкости, а для выравнивания давления в разных частях прибора в процессе измерения  $\sigma$  использовался трехходовой кран. УГАЗП-1СКТ позволяет измерять  $\sigma$  полимеризующихся жидкостей, полимерных расплавов и других жидкостей в широком диапазоне поверхностного натяжения, температур и концентраций изучаемых растворов.

*Измерение поверхностного натяжения.* В тщательно вымытый и высушенный прибор через резервуар 13, сняв колпачок 14 (рис. 1), заливают порцию жидкости. В случае высоковязкой жидкости заполнение прибора производят без калиброванной трубки 11 и лишь последнюю порцию жидкости вливают в прибор со вставленной калиброванной трубкой, чтобы создать в нижней части резервуара 13 гидрозатвор из исследуемой жидкости. Затем резервуар закрывают колпачком, трехходовой кран 4 ставят в положение, в котором баллон 1 соединяется с ловушкой 5, и измерительную часть прибора (на рис. 1 она обозначена пунктиром) помещают в воздушный термостат со смотровыми окнами [10]. Термостат имеет приспособление для перемешивания воздуха и электронное устройство для регулирования температуры с точностью выше  $0,05^\circ$ .

После тщательного термостатирования в течение 2—3 часов приступают к измерению поверхностного натяжения жидкости. Для этого включают электрическую печь 2 и с ее помощью медленно повышают температуру газа в баллоне 1. Нагреваемый газ из баллона перемещается в ловушку, принимает в ней температуру термостата и затем попадает в манометрический резервуар 6. Под действием избыточного давления жидкость 7 из резервуара 6 по трубке 8 начинает поступать в резервуар 10. Одновременно происходит вытеснение жидкости из калиброванной трубки 11 и на кончике, как только вся жидкость будет вытеснена, начинает формироваться газовый пузырек. По достижении в нем максимального давления пузырек начинает быстро расти, отрывается от кончика трубки и медленно всплывает наверх.

При высоковязкой жидкости начавшееся продавливание пузырьков газа продолжается до тех пор, пока давление в резервуарах 9 и 10 не достигнет значительной величины и лишь тогда продавливание

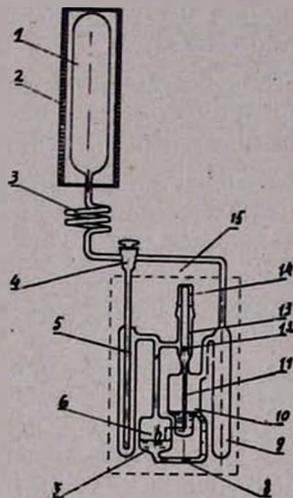


Рис. 1. Стеклоанный усовершенствованный газовый прибор с одной съемной калиброванной трубкой (УГАЗП-1СКТ) для измерения поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) жидкостей.

пузырьков прекращается. Чтобы этого не происходило, кран 4 поворачивают в положение, при котором ловушка 5 соединяется с резервуаром 9, как только проскочит первый пузырек, и продавливание газа прекращается.

Затем, поворачивая кран на  $180^\circ$ , снова соединяют баллон 1 с ловушкой 5, манометрическим резервуаром 6 и калиброванной трубкой. Это приводит к тому, что на срезе калиброванной трубки начинает формироваться второй пузырек и т. д. Регулируя давление газа в баллоне 1 путем плавного изменения напряжения на клеммах печи 2, добиваются того, чтобы время формирования газового пузырька на срезе калиброванной трубки равнялось нескольким минутам. С помощью катетометра производят измерения высот ( $h_1$ ), при которых происходит отрыв каждого первого пузырька газа от трубки 11 и которые равны расстояниям среза капиллярной трубки до нижней точки мениска жидкости в манометрическом резервуаре. Зная среднее значение этих высот, отвечающих максимальным давлениям в газовом пузырьке, плотность жидкости при температуре исследования и радиус калиброванной трубки, рассчитывают поверхностное натяжение по формуле

$$\sigma = \frac{1}{2} \rho g h_1 x, \quad (1)$$

где  $g$ —ускорение силы тяжести;  $x$ —эффективный радиус калиброванной трубки, который отыскивают по методу последовательных приближений с помощью таблицы Сагдена [11].

После 15—20 измерений  $h_1$  давление в резервуарах 9 и 10 сильно возрастает. Чтобы выравнять давление в разных частях прибора, кран ставят в положение, при котором ловушка, манометрический резервуар и калиброванная трубка будут сообщаться с баллоном. Затем печь выключают, а ее верхнюю крышку снимают. Это приводит к тому, что баллон быстро охлаждается, давление в системе уменьшается и выравнивается.

После этого продолжают измерения при данной температуре, а в противном случае температуру в термостате изменяют, производят термостатирование и затем начинают измерения при другой температуре.

При изучении  $\sigma$  полимеризующихся жидкостей их вязкость в процессе измерения возрастает, поэтому измерение  $\sigma$  целесообразно проводить до тех пор, пока полученные значения  $h_1$  не будут вызывать сомнений в их достоверности, что, как правило, имеет место в том случае, если вязкость изучаемой жидкости не превышает 200—300 мз. Как следует из наших наблюдений, проводить измерения  $\sigma$  полимерной жидкости при дальнейшем увеличении ее вязкости оказывается нецелесообразным, так как значения при этом становятся малодостоверными, а прибор может выйти из строя после затвердевания полимеризующегося раствора. В этом случае возникает необходимость использования других методик измерения  $\sigma$ .

Конструкция УГАЗП-1 СКТ такова, что позволяет после измерений  $\sigma$  быстро удалить изучаемую жидкость из прибора. Для удаления жидкости из прибора колпачок снимают, извлекают из прибора калиброванную трубку и в сужение резервуара 13 вставляют и-образную трубку 16 (рис. 2), на левом колене которой имеется резиновое или тефлоновое уплотнение 17. При создании разрежения в резервуаре 18 вся жидкость из резервуаров 6, 10 и трубки 8 протекает в резервуар 18. После этого трубку 16 вынимают и подготавливают прибор для последующих измерений.

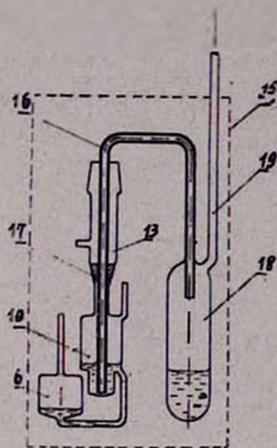


Рис. 2. Схема удаления исследуемой жидкости из прибора УГАЗП-1 СКТ.

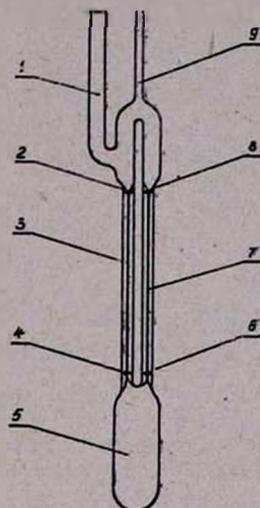


Рис. 3. Двухкапиллярный стеклянный пикнометр для измерения плотности ( $\rho$ ) жидкостей.

При измерении  $\sigma$  различных жидкостей с помощью прибора УГАЗП-1 СКТ в каждом конкретном случае (перед началом измерений  $\sigma$ ) калиброванную трубку подбирают такого радиуса, чтобы высота  $h_1$  (см. рис. 1) отвечала оптимальным условиям измерения  $\sigma$  данной жидкости.

*Измерение плотности полимерных жидкостей.* Так как для расчета  $\sigma$  жидкости по формуле (1) необходимо знать плотность  $\rho$  данной жидкости при температуре исследования и величина  $\rho$  для большинства полимерных жидкостей невелика, в случае прецизионных измерений их поверхностного натяжения плотность также должна быть измерена весьма точно, по крайней мере, до 3—4 знака после запятой.

Для измерения плотности вязких полимерных жидкостей нами был использован двухкапиллярный пикнометр, описанный в работе [12], который мы несколько видоизменили (рис. 3). Перед использованием пикнометр градуируют. Для этого вымытый пикнометр запол-

няют дистиллированной водой настолько, чтобы мениски жидкости в трубках 3 и 7 были на 2—3 мм выше нижних меток 4, 6; трубки 1 и 9 запаивают, помещают пикнометр в воздушный термостат со смотровыми окнами [10] и тщательно термостатируют. Затем с помощью катетометра находят расстояния  $h_1$  и  $h_2$  менисков жидкости в трубках 3 и 7 до меток 2 и 8 рассчитывают среднее значение  $h_{cp}$ . После нахождения  $h_{cp}$  при различных температурах пикнометр извлекают из термостата и взвешивают. Затем вскрывают трубки 1 и 9, воду из пикнометра удаляют, пикнометр высушивают и вновь взвешивают. По разности весов заполненного и пустого пикнометра определяют вес воды в пикнометре. Зная вес и плотность воды при данной температуре, находят объем пикнометра  $V$ , заполненный жидкостью при данной температуре.

На основании измерений  $h_{cp}$  и расчетов  $V$  для различных температур находят связь между  $V$  и  $h_{cp}$ , которую выражают либо графически, либо в виде уравнения:

$$V = f(h_{cp}) \quad (2)$$

Для капиллярных трубок практически одинакового сечения эта зависимость оказывается линейной и может быть представлена уравнением:

$$V = a - bh_{cp}, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  достаточно просто рассчитываются методом наименьших квадратов. Разумеется, для более точной градуировки следует употреблять ртуть, которую предварительно очищают от металлических примесей и подвергают тщательной дегазации.

Для определения плотности полимерной жидкости градуированный пикнометр заполняют этой жидкостью с таким расчетом, чтобы уровень ее в трубках 3 и 7 был немного выше меток 4, 6 и после термостатирования при данной температуре находят  $h_{cp}$  этих уровней от меток 2, 8. Зная  $h_{cp}$ , по уравнению (3) находят объем исследуемой жидкости, а зная ее вес — плотность.

Аналогичным способом рассчитывают плотность полимерной жидкости при других, более высоких температурах.

С помощью УГАЗП-1 СКТ и двухкапиллярного пикнометра мы определили поверхностное натяжение и плотность полиэфирной смолы ПН-1, представляющей собой стирольный раствор продукта конденсации диэтиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридами. Из таблицы видно, что значения этих величин уменьшаются с увеличением температуры и, как показывают расчеты, могут быть представлены квадратными уравнениями:

$$\sigma = 32,65 - 0,0730 t + 0,0000449 t^2, \quad (4)$$

$$\rho = 1,1678 - 0,0009465 t + 0,00000083 t^2, \quad (5)$$

в которых коэффициенты были найдены методом наименьших квадратов.

Таблица

Температурная зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и плотности ( $\rho$ ) полиэфирной смолы ПН-1

t, °C	Поверхностное натяжение, дин/см			П л о т н о с т ь, г/см <sup>3</sup>		
	$\sigma_{\text{эксп.}}$	$\sigma_{\text{по ур. (4)}}$	$\Delta\sigma = \sigma_{\text{эксп.}} - \sigma_{\text{ур. (4)}}$	$\rho_{\text{эксп.}}$	$\rho_{\text{по ур. (5)}}$	$\Delta\rho = \rho_{\text{эксп.}} - \rho_{\text{ур. (5)}}$
30	30,51	30,50	+0,01	1,1401	1,1401	0,0000
40	29,80	29,80	0,00	1,1312	1,1312	0,0000
50	29,11	29,12	0,01	1,1226	1,1225	+0,0001
60	28,43	28,43	0,00	1,1140	1,1140	0,0000
70	27,76	27,76	0,00	1,1054	1,1056	-0,0002
80	27,10	27,10	0,00	1,0974	1,0973	+0,0001
90	26,46	26,45	+0,01	1,0893	1,0893	0,0000
$\Delta\sigma_{\text{ср.}} < \pm 0,010$				$\Delta\rho_{\text{ср.}} < \pm 0,00010$		

ՊՈՒՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԼԱՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Պ. Պ. ՊՈՒԿԱՉԵՎԻՉ, Ա. Գ. ՏՈԿԱԵՎ և Ռ. Մ. ՔԱՄԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նկարագրված է տարբեր հեղուկների, ներառյալ նաև պոլիմերային լուծույթների, մակերևութային և խտության չափման ճշգրիտ մեթոդիկա:

Ոսումնասիրված է բազմաէսթերային 11[1]-1 խեժի մակերևութային լարվածության և խտության ջերմաստիճանային կախումը: Գտնված է, որ ջերմաստիճանի մեծանալու հետ այդ մեծությունները փոքրանում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Oyata, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, № 2, 212 (1960).
2. G. Marwedel, Deutsche Farben-Zeitschrift, 18, 3, 104 (1964).
3. M. Cantor, Ann. Phys., 47, 399 (1892).
4. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Ավտ. սվիդ. № 147023 07 7.8.1961 թ., Բյուլլ. իզոբրետ., № 9 (1962).
5. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, ՋՖՄ, 36, 1107 (1962).
6. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Յավ. լաբ., 29, 622 (1963).
7. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Վ. Մ. Յատկոճեցկիյ, Ի. Վ. Բուլգարովսկայ, Ա. Գ. Տոկաև, Վ. Ն. Եգորով. Վսոկոմոլ. սոեդ. (վ պեչատի).
8. Վ. Ա. Տազոնով, Վ. Մ. Յատկոճեցկիյ, Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Կոլլ. յ., 28, 866 (1966).
9. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Ա. Գ. Տոկաև, Ավտ. յայվկա № 1235723/2625 07 29.4.1968 թ.
10. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Վ. Ս. Բսչկով. Ավտ. սվիդ. № 147344, Բյուլլ. իզոբրետ. № 10 (1962).
11. S. Suqden, Am. Chem. Soc., 121, 858 (1922).
12. Ս. Ս. Սյուգաչևիչ, Վ. Մ. Յատկոճեցկիյ, Յավ. լաբ., 33, 837 (1967).