

## Ćwiczenie: „Pomiar lepkości tworzyw sztucznych”

### 1 Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się ze zjawiskiem lepkości tworzyw sztucznych, metodami jej pomiaru oraz określenie granicznej liczby lepkościowej wybranego polimeru poprzez pomiar lepkości roztworu w wiskozymetrze Ubbelohdego.

### 2 Określenie podstawowych zagadnień

Jedną z najbardziej charakterystycznych właściwości związków wielkocząsteczkowych, zwłaszcza zbudowanych z cząsteczek łańcuchowych, jest szczególnie duża lepkość ich roztworów, a także lepkość samych polimerów, gdy występują w postaci ciekłej, np. oligomery lub nieusieciowane żywice chemoutwardzalne. Właściwość ta wynikająca z budowy makrocząsteczek i ich stężenia, jest stosunkowo łatwa do oznaczenia, może więc być prostym parametrem do charakteryzowania polimerów ciekłych i ich roztworów, a ponadto może być wykorzystywana do oznaczania ciężaru cząsteczkowego. Określenie lepkości polimeru ma też istotne znaczenie dla jego przetwórstwa, bowiem wiąże się ono z wymuszeniem przepływu strugi tworzywa w stanie stopionym w różnych elementach maszyn przetwórczych.

#### 2.1 Pojęcia podstawowe

**Lepkość dynamiczna  $\eta$**  wynika z równania Newtona dla cieczy niutonowskich, w których występuje w warunkach ścinania prostego warstewek płynu, prosta proporcjonalność pomiędzy naprężeniem stycznym i prędkością ścinania:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \rightarrow \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

gdzie:  $\dot{\gamma}$  – miara odkształcenia płynu wywołanego przez naprężenie styczne  $\tau$ ,

$\eta$  – współczynnik proporcjonalności lub lepkość dynamiczna.

Jednostką lepkości dynamicznej jest [Pa \* s].

Przeliczanie lepkości dynamicznej na charakterystyczną dla wielu procesów ruchowych **lepkość kinematyczną** następuje według równania

$$\eta_k = \frac{\eta}{\rho}$$

gdzie:  $\eta_k$  – lepkość kinematyczna [mm<sup>2</sup> / s],

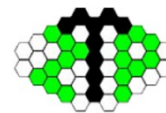
$\eta$  – lepkość dynamiczna [mPa \* s]

$\rho$  – gęstość badanej cieczy [g / cm<sup>3</sup>]

**Lepkość względna  $\eta_{wzgl}$**  jest stosunkiem lepkości dynamicznej danego roztworu do lepkości dynamicznej rozpuszczalnika (ciecz wzorcowa)

$$\eta_{wzgl} = \frac{\eta_1}{\eta_0}$$

gdzie:  $\eta_1$  – lepkość roztworu badanego,  $\eta_0$  – lepkość rozpuszczalnika.



**Lepkość właściwa  $\eta_{wlas}$**  (zwana też istotną) jest miarą wzrostu lepkości roztworu w stosunku do lepkości rozpuszczalnika przed rozpuszczeniem w nim danego związku

$$\eta_{wlas} = \frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{wzgl} - 1$$

**Lepkość zredukowana  $\eta_{zred}$**  jest stosunkiem lepkości właściwej do stężenia roztworu

$$\eta_{zred} = \frac{\eta_{wlas}}{C}$$

**Graniczna liczba lepkościowa GLL** jest stosunkiem lepkości właściwej do stężenia roztworów C tak rozcieńczonych, by nie występował kontakt między sąsiednimi cząsteczkami.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{wlas}}{C}$$

Lepkość właściwa roztworu danego polimeru w określonym rozpuszczalniku i temperaturze zależy od ciężaru cząsteczkowego polimeru. W przypadku roztworów o stężeniu tak małym, że cząsteczki polimeru przestają na siebie oddziaływać, zależność lepkości od masy cząsteczkowej opisuje równanie Marka – Houvinka:

$$[\eta] = KM\alpha$$

gdzie:  $[\eta]$  – graniczna liczba lepkościowa

K,  $\alpha$  – stałe oznaczone doświadczalnie dla poszczególnych polimerów w określonych rozpuszczalnikach i temperaturze

W praktyce często, aby oszacować ciężar cząsteczkowy polimeru dokonuje się pomiaru granicznej liczby lepkościowej. Znając jej wartość oraz parametry K i  $\alpha$  dla danego układu polimer rozpuszczalnik można obliczyć tzw. lepkościowo-średni ciężar cząsteczkowy.

## 3 Metody

Pomiaru lepkości dokonuje się przy pomocy wiskozymetrów, przy czym ich budowa oraz sposób pomiaru różnią się nieco. Do najpopularniejszych należą:

- Wiskozymetr Höpplera
- Wiskozymetr Ubbelohdego

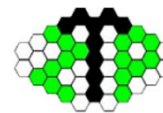
### 3.1 Metoda Höpplera

#### 3.1.1 Zakres stosowania metody

Wiskozymetry Höpplera stosowane są do oznaczania lepkości dynamicznej emulsji, dyspersji i roztworów żywic, ciekłych produktów naftowych i innych nie agresywnych chemicznie produktów ciekłych w zakresie temperatur od -60 do +120°C.

#### 3.1.2 Opis metody

Zasada pomiaru polega na zmierzeniu czasu opadania kulki w rurze szklanej, wypełnionej badaną cieczą. Przezroczysty płaszcz termostatujący umożliwi obserwację spadającej kulki. Przed dokonaniem pomiaru należy doprowadzić układ do wymaganej temperatury – zgodnie z PN- przez obracanie płaszcza o kąt 180° dla lepszej wymiany ciepła. Lepkość dynamiczną w [mPa\*s] w temperaturze pomiaru oblicza



się z poniższego wzoru:

$$\eta = t(\rho_1 - \rho_2)K$$

gdzie:

$\eta$ —lepkość dynamiczna w [mPa\*s];

$t$ —czas opadania kulki w [s];

$\rho_1$ —gęstość kulki w [g/cm<sup>3</sup>];

$\rho_2$ —gęstość cieczy w temperaturze pomiaru w [g/cm<sup>3</sup>];

$K$ —stała kulki [mPa\*s/g];

### 3.1.3 Przyrząd pomiarowy

Wiskozymetr Höpplera składa się z następujących elementów:

- zewnętrzny, cylindryczny płaszcz szklany z metalowymi pokrywami, z otworem dla termometru w pokrywie górnej;
- rura szklana, otoczona płaszczem szklany termostatującym. Na rurze naniesione są dwie kreski A i B w odległości 100 mm od siebie, odległość ta podzielona jest trzecią kreską na połowę;
- poziomica;
- statyw ze śruby i śruby poziomujące;
- komplet kulek metalowych i szklanych o podanych fabrycznie gęstościach, średnicach i stałych  $K$ ;

### 3.1.4 Wykonanie pomiaru

Przed pomiarem wiskozymetr należy ustawić tak, aby pęcherzyk powietrza w poziomicy znajdował się dokładnie na środku okienka. Do rury pomiarowej wprowadza się badany produkt do poziomu 25 mm poniżej górnej krawędzi, należy przy tym unikać powstawania pęcherzy powietrza w cieczy. Następnie przy pomocy pęsety wprowadza się do rury pomiarowej metalową kulkę odpowiednią do gęstości i lepkości badanego produktu. Optymalny czas opadania kulki między kreskami powinien wynosić 200-600 s, jeśli wynosi 60s lub mniej należy użyć kulkę o mniejszej średnicy. Po wykonaniu wszystkich tych czynności rurę pomiarową należy zamknąć wkręcając odpowiedni korek. Bezpośrednio przed pomiarem ciecz termostatującą należy doprowadzić do temperatury pomiaru właściwej dla danego produktu. Następnie wiskozymetr należy obrócić dwukrotnie o kąt 180° aby zmieszać ciecz za pomocą kulki. Po czym doprowadzić kulkę do górnego położenia i pozwolić jej opaść do dolnego poziomu mierząc czas przepływu kulki między poziomami A i B (czas liczy się od i do momentu styku najniższego punktu kulki z kreskami). Pomiar powtarza się pięciokrotnie, przy czym pomiar pierwszy ma charakter orientacyjny.

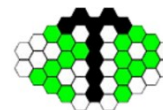
## 3.2 Metoda Ubbelohdego

### 3.2.1 Zakres stosowania metody

Wiskozymetry Ubbelohdego należą do grupy najprostszyc wiskozymetrów kapilarnych, dla których cechą charakterystyczną jest objętość i średnica kapilary (1 – 1,5 mm) o długości 50 – 150 mm. Stosowane są do oznaczania liczby lepkościowej i granicznej liczby lepkościowej polimerów w roztworach rozcieńczonych.

### 3.2.2 Opis metody

Zasada pomiaru polega na zmierzeniu, przy użyciu stopera, czasu przepływu badanej cieczy przez kapilarę, na której zaznaczone są dwie kreski A i B. Jest to czas w którym menisk mija kolejno dwie kreski A i B. Pomiar powtarza się kilkakrotnie. W ten sam sposób postępuje się z cieczą odniesienia w przypadku roztworów z rozpuszczalnikiem. Przed wykonaniem pomiaru wiskozymetr umieszcza się w termostacie wypełnionym wodą i nastawionym na właściwą temperaturę. Lepkość względną oblicza się ze wzoru:



$$\eta_{wzgl} = \frac{t_1}{t_2}$$

gdzie:  $t_1, t_2$  – czasy przepływu odpowiednich cieczy o lepkościach  $\eta_1$  i  $\eta_2$ .

### 3.2.3 Przyrząd pomiarowy

W skład stanowiska do pomiaru granicznej liczby lepkościowej wchodzi następujące przyrządy:

- łaźnia wodna termostatowana
- Wiskozymetr Ubbelohdego
- Uchwyt wiskozymetru
- Przyrządy pomocnicze: termometr, gruszka gumowa, stoper

### 3.2.4 Wykonanie pomiaru

Do przeprowadzenia ćwiczenia sporządzić roztwór badanego polimeru w rozpuszczalniku w stosunku: 0,25g polimeru na 50ml rozpuszczalnika dobranego tak, aby do momentu rozpoczęcia pomiaru polimer uległ całkowitemu rozpuszczeniu. Do drugiej zaś kolby wprowadzić czysty rozpuszczalnik (ciecz wzorcowa). Rozpuszczalnik powinien być dobrany tak, aby czas jego przepływu w kapilarze nie był dłuższy niż 120s. Bezpośrednio przed pomiarem obie kolby z odczynnikami termostatować przez ok. 1 godzinę w naczyniu z wodą, w której dokonywany będzie pomiar. Badania przeprowadza się w temperaturze zgodnej z PN, właściwej dla danego układu polimer - rozpuszczalnik. Ciecz badaną (w pierwszej kolejności czysty rozpuszczalnik) wprowadzić do wiskozymetru, do poziomu oznaczonego na przyrządzie (pomiędzy dwoma kreskami zaznaczonymi na zbiorniczku wiskozymetru), umieścić wiskozymetr w łaźni w pozycji pionowej, po czym za pomocą gumowej gruszki badaną ciecz zaciągnąć do kapilary pomiarowej ok. 5 mm powyżej górnej kreski. Pomiar czasu rozpocząć wraz z przejściem wypukłości menisku cieczy przez górną kreskę, a zakończyć w momencie osiągnięcia przez poziom cieczy dolnej kreski. Czynności powtórzyć dla roztworu polimeru. Pomiaru dokonywać kilkakrotnie dla każdego odczynnika, aż uzyska się co najmniej dwa kolejne pomiary czasu zgodne w granicach 0,25%.

## 4 Opracowanie wyników

Na podstawie wyników otrzymanych z pomiarów czasu przepływu roztworu badanego polimeru oraz czystego rozpuszczalnika jako cieczy wzorcowej należy obliczyć wartość granicznej liczby lepkościowej  $[\eta]$  w oparciu o równanie Salomona – Ciuty:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{C} \sqrt{\eta_{wlas} - \ln \eta_{wzor}}$$

gdzie:  $[\eta]$  – graniczna liczba lepkościowa, [dl/g]

$C$  – stężenie polimeru w rozpuszczalniku =  $2 \cdot m$ ;  $m$  – masa próbki polimeru w roztworze, [g/dl]

$\eta_{wzor}$  – lepkość wzorcowa;  $\eta_{wzor} = t/t_0$ ;  $t$  – czas przepływu badanego roztworu,  $t_0$  – czas przepływu czystego rozpuszczalnika

$\eta_{wlas}$  – lepkość właściwa

## 5 Literatura

1. T. Broniewski, J. Kapko – Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, W-wa 1970
2. Błądzki, St. Spychaj – Oznaczanie mas cząsteczkowych polimerów i ich rozkładu, PS Szczecin 1981
3. R. Sikora – Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, PWN W-wa 1987