

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ВИНОГРАДОВ и В. П. ПАВЛОВ

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЕВЫХ СМАЗОК

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 12 VI 1948)

Задачи настоящей работы: 1) определение условий, при которых достигается установившийся поток смазок в капиллярах; 2) особенности их вязкостно-температурных свойств.

Наилучшим методом ^(1,2) определения величины перепада давлений на единице длины той части капилляра, где имеет место ламинарный или псевдоламинарный поток, является сравнение значений давления истечения P на капиллярах одинакового сечения, но различной длины L . Это решает также вопрос о независимости $\Delta P_0/\Delta L$ от L , где P_0 — фиктивный перепад давления, получаемый, исходя из предположения, что на полной длине капилляра господствует ламинарный режим течения. Отсюда определяется роль тиксотропного эффекта при вискозиметрическом исследовании пластичных тел.

Кальциевые смазки при малых нагрузках ведут себя как твердые тела ^(3,4), поэтому можно вместо вискозиметров с двумя капиллярами ^(1,2) пользоваться сменой капилляров различной длины, устанавливая их в одном и том же сосуде со смазкой.

Принимаем, что

$$L \frac{\Delta P_0}{\Delta L} + P_{\text{нелам}} = P, \quad (1)$$

где $P_{\text{нелам}}$ — общий прирост перепада давления на той части длины капилляра у входа, где нет ламинарного потока, относительно перепада давлений, соответствующего чисто ламинарному течению. Усреднение значений $\Delta P_0/\Delta L$ показало, что при 20° и расходах $Q = 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ см³/сек. для ранее описанной смазки ⁽³⁾ расхождения между найденным и вычисленным по уравнению (1) значениями P лежат в пределах ошибок опыта (меньше 1,5%) и не зависят от L . Отсюда следует, что при протекании кальциевых смазок по капиллярам быстро достигается тиксотропное равновесие. Поэтому оно не играет особой роли при их вискозиметрическом исследовании. Величина $P_{\text{нелам}}$ эквивалентна перепаду давлений на длине 11 — 12 радиусов (R) в той части капилляра, где имеет место чисто ламинарный поток. Сопоставление давлений истечения на капиллярах и на дисках с круглыми отверстиями того же диаметра показало, что перепад давлений для таких отверстий составляет около 50% от $P_{\text{нелам}}$. Эти результаты дают надежное обоснование методике вискозиметрических исследований солюидов.

Ранее опубликованные данные ⁽⁵⁾ по температурной зависимости вязкостных свойств солюида показывают, что температурные коэффициенты его эффективной вязкости ($\eta_{\text{эф}}$) меньше таковых для вяз-

кости дисперсионной среды; они резко возрастают с понижением температуры. Последнее позволяет предположить, что загущающий эффект дисперсной фазы быстро возрастает с повышением температуры. Это подтверждает рис. 1, построенный по уже упомянутым данным (5). Здесь в логарифмических координатах отложены средние скорости деформации смазки в капиллярах ($\bar{D} = Q/\pi R^3$) и отношения напряжений сдвига на стенке капилляра τ_R к вязкости дисперсионной среды. За меру загущающего действия мыла мы принимаем изменение τ_R/η_0 или пропорционального ему $\eta_{эф}/\eta_0$ при данном \bar{D} . При температурах от -30 до $+50^\circ\text{C}$ возрастание температуры на 15° увеличивает τ_R/η_0 при различных \bar{D} в 4—1,5 раза. Скорость роста функции $\tau_R/\eta_0(T)$ убывает с повышением температуры. Из рис. 2 следует, что явление загущения описывается законами, сходными с законами химической кинетики. Энергия активации процесса загущения для нижних прямолинейных участков кривых рис. 2

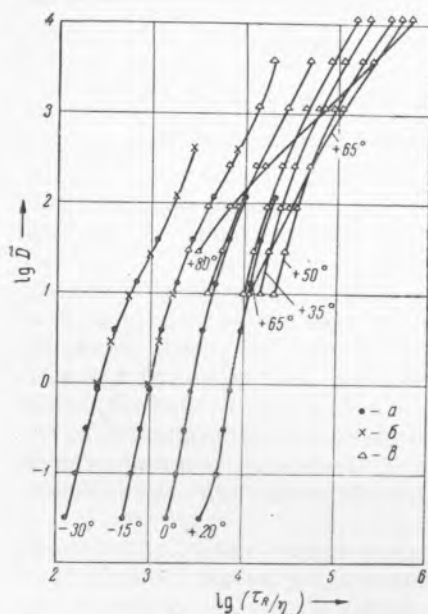


Рис. 1. Относительные усредненные кривые течения солидола при различных температурах. Капилляры: а — $R = 1,702$ мм, $L = 70,0$ мм; б — $R = 0,542$ мм, $L = 70,5$ мм; в — $R = 0,254$ мм, $L = 69,4$ мм

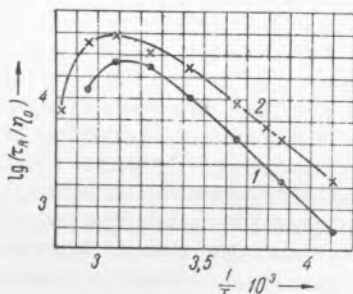


Рис. 2. Изменение с температурой эффекта загущающего действия дисперсной фазы в солидоле при различных средних скоростях деформаций. 1 — $\bar{D} = 10$ сек. $^{-1}$, 2 — $\bar{D} = 10^3$ сек. $^{-1}$

равна 8300 и 7400 кал/моль. Резкое уменьшение эффекта загущающего действия мыл при понижении температуры, частично компенсируя рост вязкости дисперсионной среды, снижает темп изменения их сопротивления течению при изменении температуры. Это объясняет замечательную особенность вязкостно-температурной характеристики кальциевых смазок.

Естественным является сопоставление с вязкостно-температурными свойствами растворов высокополимеров в „плохих“ растворителях (6,7).

Для доказательства того, что найденная закономерность имеет общее значение и что при одной и той же температуре загущающий эффект на маловязких растворителях выше, чем на высоковязких, были приготовлены смазки на различных растворителях, содержащие одинаковые количества мыла. Основу описанной ранее (3) смазки разбавляли при повышенных температурах керосином, тем же самым веретенным дистиллатом, на котором готовилась основа, и, наконец, высоковязким дистиллатным маслом. Так были получены смазки №№ 1, 2 и 3, содержавшие 14,2% мыла и имевшие вязкости дисперсионной среды равные, соответственно: $\eta_{0^\circ} = 5, 8; 4,3 \cdot 10^2$ и $50 \cdot 10^2$ (экстрапол.); $\eta_{20^\circ} = 3,2; 85; 5,9 \cdot 10^2$; $\eta_{5^\circ} = 1,7; 19; 75$ сантипуаз.

Из рис. 3, на котором представлены результаты вискозиметрического исследования этих смазок, видно, что при равных \bar{D} сопротивление их течению и температурные коэффициенты эффективной вязкости выше, если они изготовлены на более вязких растворителях. Однако прирост этого сопротивления и температурных коэффициентов вязкостей резко отстает от изменения вязкостей дисперсионных сред и температурных коэффициентов их вязкости. Наивысший загущающий эффект и наименьшие температурные коэффициенты вязкости достигаются при изготовлении кальциевых смазок на маловязких углеводородных средах. Это подтверждают данные рис. 4. Оказывается, что загущающий эффект одного и того же количества мыла при низких температурах может в десятки раз быть выше на керосине, нежели на вязких дистиллатных маслах.

Найденные нами характеристики изменения загущающего эффекта действия мыла на углеводородные среды в зависимости от их вязкости и температуры находятся в кажущемся противоречии с широко известными результатами, полученными Арвесоном (6). Он изображал данные своих опытов на графиках в координатах $\lg(\eta_{эф}/\eta_0), \lg 4\eta_0 \bar{D}$ и на основе этого пришел к заключению, что эффект действия мыла не зависит от вязкости растворителя и лишь слабо увеличивается с понижением температуры. Эти выводы, справедливые в аспекте принятого у Арвесона метода обработки вискозиметрических данных и полностью подтвержденные нашими результатами, не дают правильного подхода к оценке практически важных особенностей вязкостных свойств смазок. Эффект действия мыла на вязкостные свойства углеводородных сред Арвенсон оценивал не так, как это сделано было нами и как общепринято в учении о дисперсных системах. Он сравнивал не величины $\eta_{эф}/\eta_0$ при заданных \bar{D} , а значения $4\eta_0 \bar{D}$ при определенных $\eta_{эф}/\eta_0$. Идя по этому пути, нельзя делать заключений о зависимости загущающего эффекта действия мыла от температуры, вязкости или природы растворителей, во всяком случае, если пользоваться этим понятием в общепринятом смысле. Однако графики в координатах $\lg(\eta_{эф}/\eta_0), \lg 4\eta_0 \bar{D}$ чрезвычайно полезны для корректирования опытов со смазками, содержащими масла различной вязкости.

При рассмотрении рис. 3 обращает на себя внимание расхождение веером кривых течения при низких \bar{D} для смазки с маловязкой дисперсионной средой. Повышение вязкости последней приводит к уменьшению зависимости \bar{D} от R при данном τ_R таким образом, что на вязких маслах ее обнаружить не удастся. Если значения \bar{D} не слишком малы, этот эффект не имеет существенного практического значе-

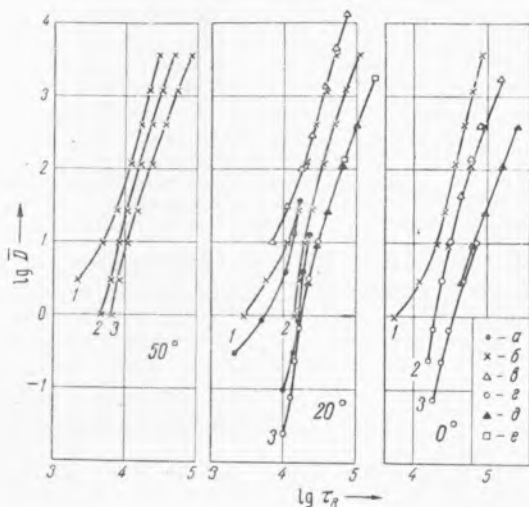


Рис. 3. Усредненные кривые течения смазок, изготовленных на маслах различной вязкости при разных температурах. Номера кривых соответствуют номерам смазок. Капилляры: а — $R = 1,702$ мм, $L = 70,0$ мм; б — $R = 0,542$ мм, $L = 70,5$ мм; в — $R = 0,254$ мм, $L = 69,4$ мм; г — $R = 1,835$ мм, $L = 89,9$ мм; д — $R = 0,550$ мм, $L = 90,4$ мм; е — $R = 0,223$ мм, $L = 89,9$ мм

ния для большинства типов смазок, широко применяемых в технике. Указанное несовпадение кривых течения смазки для капилляров различных радиусов объясняется эффектом пристенного скольжения, так как при $\tau_R = \text{const}$ имеет место линейная зависимость между величинами \bar{D} и $1/R$.

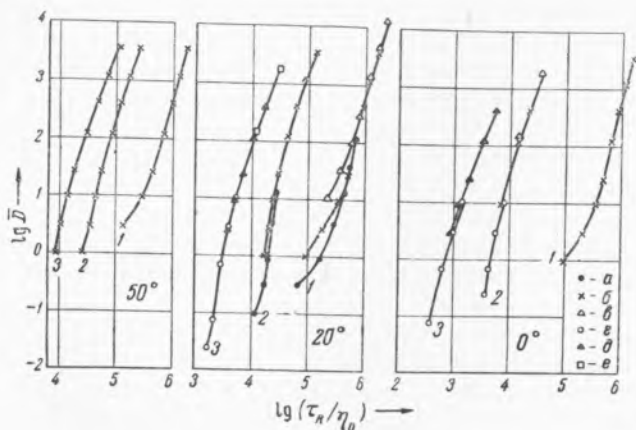


Рис. 4. Относительные усредненные кривые течения кальциевых смазок, изготовленных на маслах различной вязкости. Обозначения те же, что на рис. 3

В заключение мы приносим искреннюю благодарность проф. М. М. Кусакову и проф. А. С. Ирисову за помощь и обсуждение результатов работы.

Поступило
10 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Couette, Ann. Chim. et Phys., **21**, 433 (1890). ² S. Etk, Versuchungsarbeiten VDI, No. 288 (1927). ³ Г. В. Виноградов и К. И. Климов, ДАН, **57**, 911 (1947). ⁴ Г. В. Виноградов и К. И. Климов, ДАН, **58**, 1677 (1947). ⁵ Г. В. Виноградов и В. П. Павлов, ДАН, **58**, 1391 (1947). ⁶ М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 672 (1944). ⁷ T. Alfrey, J. Coll. Sci., **2**, 99 (1946). ⁸ M. H. Arveson, Ind. Eng. Chem., **26**, 628 (1934).