

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. ГЛИКМАН, Н. Я. ВЛАДЫКИНА и Т. М. ПЕРЕПЕЛОВА

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПАДАЮЩИХ ШАРИКОВ ДЛЯ
ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНОЙ ВЯЗКОСТИ И ТИКСОТРОПИИ**

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 23 V 1949)

Возможность изучения зависимости кажущейся вязкости от напряжения сдвига методом падающих шариков разной плотности или разного диаметра была показана Фиппсом (1). Однако метод этот не получил распространения в практике научных исследований.

Между тем, даже условная характеристика этой зависимости в сочетании с количественной характеристикой тиксотропии может представлять значительный интерес, если объектом исследования являются концентрированные тиксотропные золи, для одновременного изучения вязкости и тиксотропии которых капиллярный и вращательный метод мало пригодны. Понятно, что при протягивании жидкости через капилляр, после периода покоя и тиксотропного восстановления структуры золя, разрушение этой структуры происходит в самом капилляре, т. е. в процессе проведения опыта. Таким образом, кажущаяся вязкость золя с вполне восстановленной структурой капиллярным методом (так же как и вращательным) не может быть определена. Между тем, шарик при своем падении встречает сопротивление все новых и новых слоев жидкости с еще не нарушенной структурой, и кажущаяся вязкость, таким способом определяемая, есть вязкость действительно „отдохнувшего“ золя. С другой стороны, предшествующее опыту разрушение макроструктуры золя разбалтыванием дает возможность определять в тиксотропных золях столь незначительные аномалии вязкости, которые могут быть обнаружены лишь при тех невысоких напряжениях сдвига, которые создаются при падении малых шариков. В этом также преимущество шарикового метода. Вот почему дальнейшая его разработка нам казалась целесообразной.

В наших опытах мы пользовались стальными шариками 7 разных радиусов (от 0,0809 до 0,3591 см) при плотности их от 7,778 до 7,800. Цилиндры с радиусами, превосходящими наибольшие радиусы шариков более чем в 10 раз, достаточно долгое время (необходимое для полного тиксотропного восстановления) выдерживались в водяном термостате при температурах $25 \pm 0,01^\circ$ или $10 \pm 0,1^\circ$. Кажущаяся вязкость в абсолютных единицах вычислялась по формуле Стокса с поправками Ладенбурга. Определения вязкости производились как при полном восстановлении структуры (η_n), так и после максимально возможного ее разрушения, достигаемого механическим разбалтыванием золя (η_p). Тиксотропия характеризовалась: 1) отношением величин η_n/η_p и 2) периодом времени $\tau_{\text{тикс}}$, необходимым для полного восстановления структуры. Мерой структурной вязкости служило

отношение $\Delta\eta_p/F$, характеризующее изменение вязкости в зависимости от приложенной силы F , условно принятой равной весу шарика p в жидкости, отнесенному к поверхности его полусферы:

$$F = \frac{p}{2\pi r^2} \left(\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2} \right) g \text{ дин/см}^2.$$

Объектами нашего исследования были 4–12% растворы этилцеллюлозы в бензоле и 6–10% растворы нитроцеллюлозы в бутилацетате.

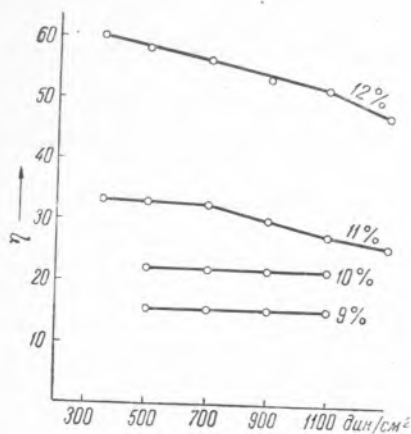


Рис. 1. Структурная вязкость зелей этилцеллюлозы (шариковый метод). Температура 25°

сохраняется до градиента скорости сдвига 472,1 дин/см². Это видно из рис. 2, где для наглядности прямая часть кривой продолжена пунктиром дальше точки перегиба и пунктиром же отмечены координаты этой точки. Как выше было указано, действительные значения напряжения сдвига при измерениях капиллярным методом не могут быть сопоставлены с условными величинами F , принятыми нами для шарикового метода. Однако и условная величина F , определяющая „порог структурной вязкости“ для 11% раствора исследованного нами образца этилцеллюлозы, представляет значительный интерес, так как вязкость этого 11% раствора трудно поддается определению капиллярным методом, и порог структурной вязкости, т. е. координаты точки, выше которой начинается отклонение от прямолинейности кривой $pr/2l - 4Q/\pi r^3$ для этого раствора, капиллярным методом не удается обнаружить. А между тем, порог структурной вязкости, как показано было одним из нас для ряда систем⁽²⁾, является величиной, весьма характерной для раствора высокополимера, величиной, с которой часто связаны и другие свойства раствора.

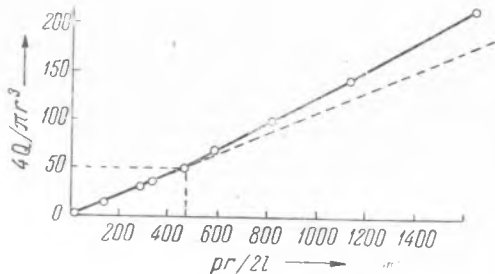


Рис. 2. Структурная вязкость 8% раствора нитроцеллюлозы (капиллярный метод). Температура 25°

Кривые концентрационной зависимости вязкости, полученные двумя методами (капиллярным для более низких и шариковым для более высоких концентраций), совмещаются, являясь продолжением одна другой, а в области средних (6—7%) концентраций совпадают, поскольку напряжения сдвига при свободном падении шариков, так же как напряжение сдвига при малых давлениях в капиллярном вискозиметре, оказываются ниже порога структурной вязкости. Однако для 8% зольей нитроцеллюлозы, для которых примененные напряжения сдвига захватывают структурную область, величина кажущейся вязкости, определенная шариковым методом, оказывается выше полученных капиллярным методом при более высоких напряжениях сдвига и более высоких градиентах скорости (рис. 3 и 4).

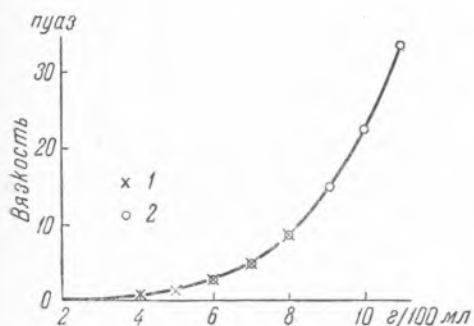


Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости зольей этилцеллюлозы по данным капиллярного (1) и шарикового (2) методов

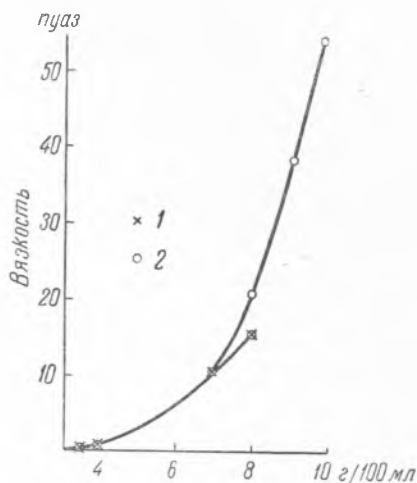


Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости зольей нитроцеллюлозы по данным капиллярного (1) и шарикового (2) методов

Что касается тиксотропного эффекта, то, так же как структурная вязкость, он возрастает и с повышением концентрации зольи и с понижением температуры. Это видно из табл. 1, где, наряду с данными о времени полного тиксотропного восстановления, приведены величины η_n/η_p , характеризующие степень проявления тиксотропии в зольях. Любопытно, что эти величины зависят от размера падающего шарика: чем больше шарик, тем меньше выявляемый тиксотропный эффект. Достаточно большой шарик вовсе не встречает дополнительного сопротивления со стороны макроструктуры „отдохнувшего“ зольи. Предположительно это можно объяснить тем, что в тиксотропном золе имеет место последовательный переход от структур низшего к структурам высшего порядка и что с увеличением сложности структур их прочность оказывается меньше.

Наряду с теоретическим интересом, который представляет применение шарикового метода для изучения структурной вязкости и тиксотропии концентрированных растворов высокополимеров и других систем, этот метод, несомненно, может быть использован и заводскими лабораториями для более полной характеристики продуктов, чем получаемая при обычных испытаниях вязкости. Если производить определения вязкости хотя бы двумя шариками: большего и малого диаметров, то при соответствующем расчете величин, приведенных в табл. 1, можно получить ряд характерных для материала констант.

Таблица 1

Зависимость кажущейся вязкости от веса падающих шариков в растворах этилцеллюлозы в бензоле

| Т-ра в °С | Концен-трация в % | № шарика | F в дин/см ² | v в см/сек. | | Вязкость в абс. един. | | $\Delta\tau/\Delta F$ | $\tau_{л}/\tau_{р}$ | $\tau_{гикс}$ в часах |
|-----------|-------------------|----------|-------------------------|-------------|--------------------|-----------------------|------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | | | | в покое | после размешивания | $\tau_{л}$ | $\tau_{р}$ | | | |
| | | | | | | | | | | |
| 10 | 11 | 1 | 345 | 0,016 | 0,050 | 540,7 | 183,3 | — | 2,94 | — |
| 10 | 11 | 7 | 1619 | 0,531 | 1,074 | 283,2 | 141,0 | — | 2,01 | — |
| 10 | 9 | 1 | 345 | 0,081 | 1,136 | 113,7 | 67,9 | 0,0336 | 1,67 | — |
| | | 7 | 1619 | 2,348 | 2,970 | 64,0 | 50,6 | 0,0136 | 1,28 | 10 |
| 25 | 12 | 1 | 345 | 0,11 | 0,16 | 81,8 | 59,6 | — | 1,37 | — |
| 25 | 12 | 5 | 1097 | 1,12 | 1,35 | 63,4 | 52,6 | 0,0094 | 1,20 | 10 |
| 25 | 10 | 2 | 481 | 0,495 | 0,635 | 28,0 | 21,8 | — | 1,28 | — |
| 25 | 10 | 5 | 1097 | 2,97 | 3,36 | 24,0 | 21,2 | 0,0010 | 1,13 | 5 |
| 25 | 9 | 2 | 481 | 0,77 | 0,90 | 18,0 | 15,4 | — | 1,17 | — |
| 25 | 9 | 5 | 1097 | 4,60 | 4,60 | 15,5 | 15,5 | 0,0000 | 1,00 | 4 |

Институт химии
Саратовского государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
23 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Phipps, Colloid Sympos. Monogr., 5, 529 (1928).
ЖФХ, 11, 825 (1938); Коллоидн. журн., 6, 925 (1940); 7 (1941).

² С. А. Гликман,