

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. Результаты, полученные нами для одного из образцов этилцеллюлозы, приведены на рис. 1 в виде кривых $\eta - F$, наклон которых может служить характеристикой степени проявления структурной вязкости. Из этих данных видно, что только для 12% растворов аномалия вязкости проявляется во всей области напряжений сдвига, имеющих место при падении всех номеров шариков. Для 11% раствора структурная ветвь кривой начинается только с шарика четвертого размера ($r = 0,1975$, $F = 892$ дин/см²). Для растворов более низких концентраций аномалия вязкости в исследованной области вовсе не наблюдается. Надо отметить, что для 8% растворов капиллярным методом установлено, что прямолинейная зависимость $4Q/\pi r^3$ от $pr/2l$

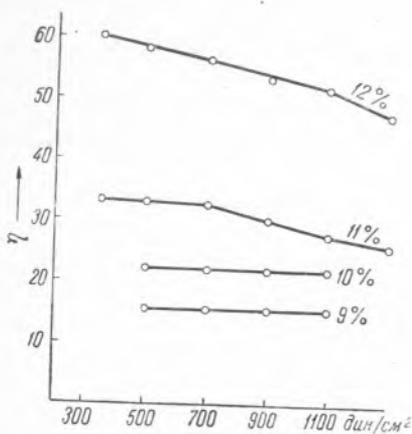


Рис. 1. Структурная вязкость зелей этилцеллюлозы (шариковый метод). Температура 25°

сохраняется до градиента скорости сдвига 472,1 дин/см². Это видно из рис. 2, где для наглядности прямолинейная 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.

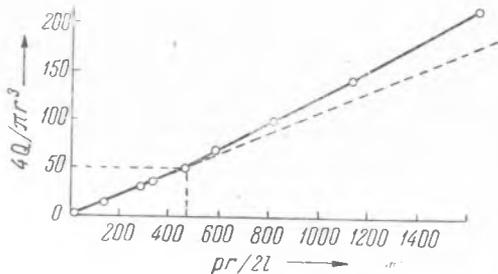


Рис. 2. Структурная вязкость 8% раствора нитроцеллюлозы (капиллярный метод). Температура 25°

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).

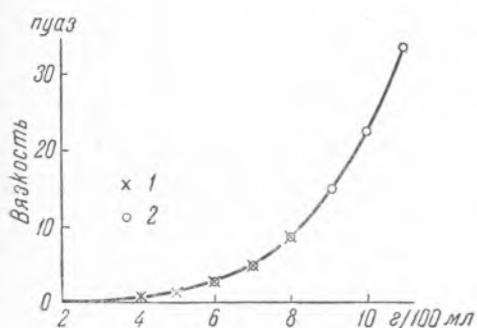


Рис. 3. Концентрационная зависимость вязкости зольей этилцеллюлозы по данным капиллярного (1) и шарикового (2) методов

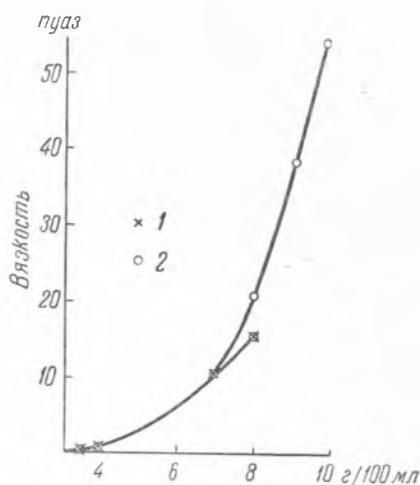


Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости зольей нитроцеллюлозы по данным капиллярного (1) и шарикового (2) методов

Что касается тиксотропного эффекта, то, так же как структурная вязкость, он возрастает и с повышением концентрации золя 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 золях. 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“ золя. 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.		$\Delta\tau/\Delta F$	$\tau_{п}/\tau_{р}$	$\tau_{гикс}$ в часах
				в покое	после размешивания	$\tau_{п}$	$\tau_{р}$			
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	0,0186	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,