

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Ф. ЖИГАЧ и Д. Е. ЗЛОТНИК

О СТРУКТУРНО-ВЯЗКИХ СВОЙСТВАХ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ГЛИН

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 30 III 1950)

Обычные методы измерения структурно-механических свойств тиксотропных коллоидов как в ротационных, так и особенно в капиллярных вискозиметрах имеют существенные недостатки. Определяемые с помощью этих приборов так называемые бингамовские постоянные — предельное напряжение сдвига и пластическая вязкость — для одной и той же системы имеют различное значение в зависимости от размеров прибора и скорости сдвига, т. е. характера течения жидкости и степени разрушенности ее структуры в потоке⁽¹⁾.

В работах школы академика П. А. Ребиндера^(1,2) неоднократно указывалось на необходимость абсолютных измерений механических характеристик структурированных систем — предельного напряжения сдвига, модуля упругости, истинной вязкости, упругого последействия и релаксации. Изучение гидравлики и выбор рациональной системы технологических параметров течения тиксотропных дисперсных систем обусловливают необходимость получения инвариантных вискозиметрических характеристик, возможных только при достижении стационарного потока⁽¹⁾. С этой целью нами был применен ротационный вискозиметр конического типа⁽³⁾ с учетом всех возможностей методики.

В настоящей работе приводятся результаты исследований структурно-вязких свойств глинистых суспензий, проведенных нами в этом приборе. Объектами исследования были тиксотропные, малоконцентрированные (3—7%) водные суспензии глин бентонитовых и суббентонитовых. Нами исследовались также гидрозоли желатины и агара. Основные измерения проводились на туркменском бентоните — джебелите.

На рис. 1 показаны кривые течения при разных зазорах между конусами (0,20—0,02 см) суспензии джебелита (4,76%), выходящих из одной точки M_1 , не из начала координат. При непрерывном увеличении скорости вращения внешнего конуса (начиная с самых малых значений) возникают криволинейные участки кривых течения, перехо-

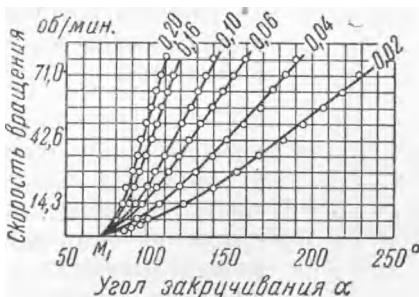


Рис. 1. Независимость предельного динамического напряжения сдвига от зазора

дящие в прямолинейные участки (см. рис. 1 и 2). Экстраполяция прямолинейной части кривой течения (в координатах угол закручивания — скорость вращения) до пересечения ее с осью абсцисс дает отрезок OM_2 , пропорциональный бингамовскому напряжению сдвига θ . Перпендикуляр, опущенный из точки, откуда начинается прямолинейный участок, на ось абсцисс, отсекает отрезок OM_3 , соответствующий верхнему пределу текучести. Данная работа показала, что из трех пределов текучести Гувинка (4) только нижний является параметром, могущим характеризовать структурированную систему. Эти пределы текучести соответствуют отрезкам OM_1 , OM_2 , OM_3 (см. рис. 2). Из теории следует, что сдвиг у стенки внутреннего цилиндра ротационного вискозиметра начинается (если в зазоре находится жидкость, обладающая пределом текучести), когда момент M_1 достигает значения

$$M_1 = 2\pi r_1^2 l \theta.$$

Полное разрушение так называемого „ядра“ происходит, когда момент M_3 у стенки наружного цилиндра становится:

$$M_3 \geq 2\pi r_2^2 l \theta,$$

где r_2 и r_1 — соответствующие радиусы внешнего и внутреннего цилиндров; l — высота погруженной части внутреннего цилиндра; θ — бингамовское предельное напряжение сдвига. Из этих формул вытекает, что разность между значениями моментов M_3 и M_1 должна уменьшаться, если уменьшается разность между r_2 и r_1 , т. е. если уменьшается зазор между цилиндрами.

Из рис. 2 видно, что уменьшение зазора между кону-

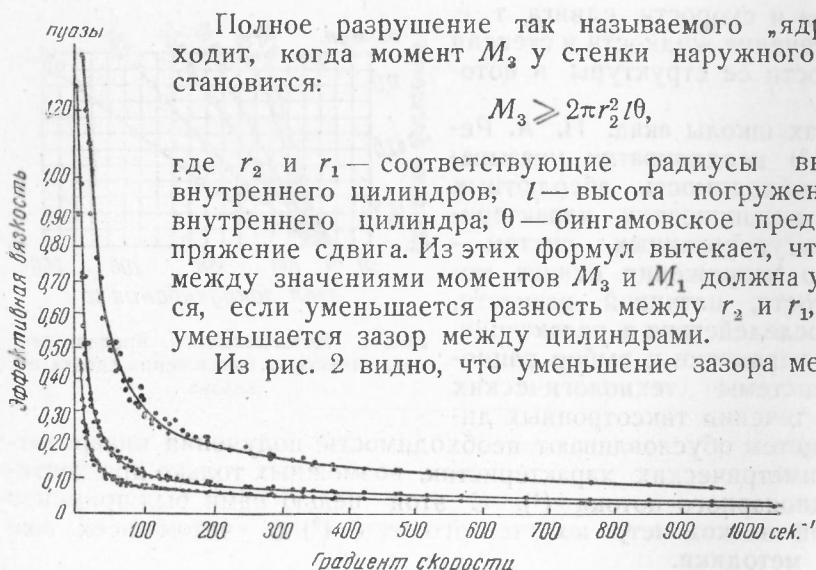


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига. 1 — 2,44% супензия джебелита; 2 — 2,91% супензия джебелита; 3 — 4,76% супензия джебелита

сами в 10 раз (с 0,2 до 0,02 см) приводят не к уменьшению разности между моментами, но, наоборот, к увеличению их разности. При этом M_1 , соответствующий нижнему пределу текучести, всегда остается постоянным. Этот предел текучести становится однозначной величиной при очень малых скоростях вращения внешнего конуса.

Таким образом, из трех пределов текучести Гувинка реальное значение сохраняет только нижний предел текучести, или то, что мы называем предельным динамическим напряжением сдвига (θ_d).

Величина θ_d остается постоянной даже при изменении зазора между конусами в 20 раз (с 0,4 до 0,02 см). Независимость θ_d от размеров прибора в широких пределах свидетельствует о том, что это напряжение может быть параметром, характеризующим структурированную жидкость.

В первом приближении можно считать, что θ_d отражает в основном прочность той остаточной структуры, при которой начинается вязкое течение структурированной жидкости. θ_d также представляет собою прочность структуры, почти мгновенно возникающей после ее разрушения. Величина прочности тиксотропной структуры характеризуется предельным статическим напряжением сдвига (θ_{cm}) и зависит от времени нахождения тиксотропной жидкости в состоянии покоя. Если измерение производится сразу после разрушения тиксотропной структуры (т. е. непосредственно после интенсивного перемешивания), то $\theta_{cm} = \theta_d$. Таким образом, θ_d есть не что иное, как θ_{cm} при бесконечно малом времени нахождения тиксотропной жидкости в состоянии покоя, другими словами, θ_d есть минимальное θ_{cm} .

При θ_{cm} начинается течение, обусловленное разрушением тиксотропной структуры, а при θ_d течение обусловлено началом вязкого течения структуры.

Из всего этого следует, что по своей абсолютной величине предельное динамическое напряжение сдвига никогда не может быть больше предельного статического. Встречающиеся в литературе противоположные данные неверны.

Рассмотрение работ ряда авторов (5) показывает, что их измерения произведены в узкой области малых градиентов скорости (до 50 сек.⁻¹). При этом простейшее уравнение структурно-вязкого потока Бингама — Гудива

$$\eta^* = \eta_0 + \theta/\dot{\varepsilon}, \quad (1)$$

где η^* — кажущаяся или эффективная вязкость, $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/d\tau$ — скорость относительного сдвига (градиент скорости), оказывается справедливым в этой области скоростей сдвига. Наши измерения бингамовских постоянных — предельного напряжения сдвига θ и пластической вязкости η_0 — произведены (в стационарном квази-ламинарном потоке) в значительно более широкой области скоростей сдвига (1 — 1000 сек.⁻¹). При этих скоростях θ и η_0 уже не являются константами уравнения (1). С уменьшением зазора и увеличением скорости сдвига θ увеличивается, а η_0 уменьшается. Таким образом, уравнение Бингама применимо в области малых скоростей сдвига и не может быть распространено на большие скорости сдвига.

Грин и Вельтман (6) изучали тиксотропию суспензий сажи в маслах в нестационарном потоке методом гистерезисных петель. По площади этих петель и коэффициентам тиксотропного разрушения они судят о степени тиксотропности системы. Эти коэффициенты дают зависимость бингамовских постоянных — предельного напряжения сдвига и пластической вязкости — при разрушении структуры в ротационном вискозиметре в зависимости от времени при разных скоростях сдвига.

Не отрицая возможности оценки тиксотропии в процессе разрушения структуры, необходимо, однако, подчеркнуть, что эти коэффициенты не могут быть эффективными ввиду того, что бингамовские постоянные, входящие в них, также не являются постоянными даже при определении их в стационарном потоке. Как было показано, они зависят от зазора и скорости сдвига.

В противоположность пластическим вязкостям η_0 , эффективные вязкости η^* , определенные при разных зазорах (0,2 — 0,02 см), в широких пределах скоростей сдвига получились равными при равных скоростях сдвига. Как видно из рис. 3, все величины η^* , измеренные при

разных зазорах, ложатся на плавные кривые. Допускается, что кажущаяся вязкость с увеличением скорости сдвига не может уменьшаться неограниченно. Выше определенных предельных скоростей она должна стать постоянной. Постоянная вязкость при предельной скорости сдвига явилась бы одной из весьма важных констант для характеристики потока структурированных систем. Прямолинейный участок кривой, в котором супензия течет с постоянной вязкостью, соответствовал бы наибольшему наклону прямой, т. е. наиболее полному, предельному разрушению структуры (7).

Параллельно с измерениями при разных зазорах бингамовских постоянных в коническом ротационном вискозиметре были также произведены измерения этих постоянных θ и η_0 в зависимости от диаметра капилляра в капиллярном вискозиметре. Эти постоянные изменяются с диаметром капилляра, причем характер изменения величин θ и η_0 такой же, как и в ротационном вискозиметре при разных зазорах между конусами.

Эти величины изменяются в противоположных направлениях с изменением толщины зазора и диаметра капилляра. В узком зазоре и тонком капилляре θ больше, чем в широком зазоре и толстом капилляре; η_0 изменяется в обратном направлении.

Всесоюзный нефтяной
научно-исследовательский институт

Поступило
30 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, Колл. журн., **10**, 3, 223 (1948).
- ² Н. Н. Серб-Сербина и П. А. Ребиндер, там же, **9**, 5, 381 (1947).
- ³ К. Ф. Жигач и Д. Е. Злотник, Зав. лаб., № 5, 542 (1949). ⁴ R. Houwink, Elasticity, Plasticity and Structure of Matter, 1937. ⁵ C. F. Goodeve and Whitfield, Trans. Farad. Soc., **34**, 511 (1938); J. F. Arnold and C. F. Goodeve, Journ. Phys. Chem., **44**, 5, 652 (1940); E. Hatschek and R. Jane, Koll. Zs., **40**, 53 (1926); H. Freundlich и E. Schalek, Zs. Phys., **108**, 153 (1924). ⁶ H. Green and R. Weltmann, в сборн. Coll. Chem. by J. Alexander, 6, 326, 1946. ⁷ П. А. Ребиндер, Ст. в сборн. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов, **1**, 367, 1941.