

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ВОЮЦКИЙ, А. Д. ЗАЙОНЧКОВСКИЙ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАРГИН и С. И. РУБИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР В СУСПЕНЗИЯХ САЖИ

Изучение структур, образующихся в сажевых суспензиях, имеет большое значение для исследования красок, лаков, каучуковых клеев и т. п., а также при решении вопроса о том, какие структуры образуют частицы сажи в резиновых смесях и, наконец, для выяснения формы и размера частиц сажи. Несмотря на большое число исследований в этом направлении (¹⁻⁶), вопрос этот еще не решен однозначно.

В данной работе для исследования структур, образующихся в суспензиях сажи в углеводородах, был применен специально разработанный нами метод, основанный на увеличении электропроводности суспензии при ее структурировании вследствие образования контакта между отдельными частицами сажи. Метод этот имеет перед обычными методами изучения структурообразования путем определения реологических или структурно-механических свойств то преимущество, что позволяет определять структурирование в системе без разрушения последней. Кроме того, этот метод чрезвычайно прост, удобен и каждое определение требует для своего выполнения всего несколько секунд.

Для работы нами был использован ротационный вискозиметр М. П. Воляровича (модель РВ-4), видоизмененный таким образом, что внешний цилиндр приводился во вращение не падающим грузом, а с помощью электромотора с постоянным числом оборотов. Путем подбора шкивов внешнему цилиндру вискозиметра можно было придавать различную скорость вращения.

Электрическая часть прибора имела такое устройство, что электрическое сопротивление заливной в прибор суспензии можно было измерять вдоль и поперек направления течения жидкости.

В первом случае провода от источника тока просто присоединялись к внутреннему цилиндру с помощью неподвижного, а к внешнему цилиндру — с помощью скользящего контакта. Понятно, что для возможности определения электропроводности в этом случае прибор был видоизменен таким образом, что внутренний цилиндр отделялся от корпуса прибора изолирующими прокладками.

Во втором случае в специально просверленные в теле неподвижного внутреннего цилиндра каналы были вмонтированы два медных электрода, соединяющиеся с источником тока проводами, идущими по каналу, просверленному в центре цилиндра. Электроды, конечно, были изолированы от металлического тела цилиндра эбонитовыми шайбочками. Рабочие части электродов, соприкасающиеся с испытуемым раствором, были зашлифованы таким образом, что электроды не выдавались за поверхность цилиндра.

Источником тока являлась батарея постоянного тока с напряжением в 30 в. Электрическое сопротивление находящейся между цилиндрами

суспензии измерялось с помощью включенного в цепь мостика Уитстона и гальванометра.

Само определение производилось таким образом, что в прибор заливалось определенное количество испытуемой жидкости, включался мотор и путем периодического нажима ключа и подбора штепселей мостика находилось электрическое сопротивление R в омах. Исходя из полученных значений R , вычислялась электропроводность λ .

Удельная электропроводность λ_0 исследуемой жидкости вычислялась по уравнению $\lambda_0 = k\lambda$, где k — константа прибора. Константа прибора определялась по уравнению $k = \lambda_0/\lambda$ с помощью раствора хлористого калия определенной концентрации, для которого электропроводность известна. При этом само собой разумеется, что калибровка для опытов, когда электропроводность определялась в направлении, параллельном течению жидкости, и когда она определялась в направлении, ему перпендикулярном, проводилась отдельно. Опыт показал, что значение k не зависит от скорости вращения внешнего цилиндра вискозиметра.

Влияние на структурированность сажевых суспензий скорости течения и времени. На рис. 1 кривая 1

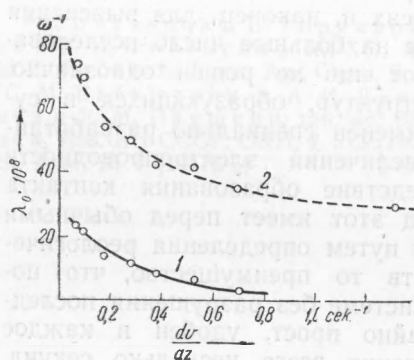


Рис. 1. Удельная электропроводность 5% суспензии сажи, измеренная в направлении, перпендикулярном течению жидкости, в зависимости от градиента скорости. 1 — λ_0 текущей суспензии; 2 — λ_0 той же суспензии через 1 мин. после прекращения течения

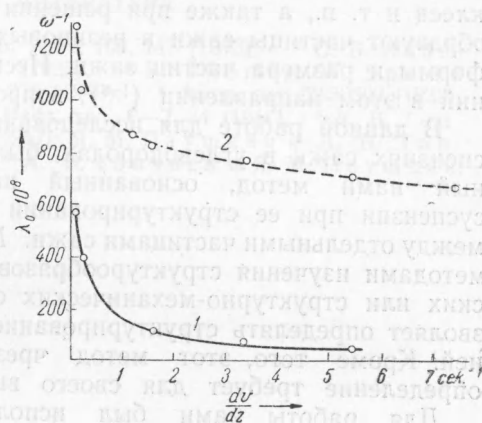


Рис. 2. Удельная электропроводность 6% суспензии сажи, измеренная в направлении, параллельном течению жидкости, в зависимости от градиента скорости. 1 — λ_0 текущей суспензии; 2 — λ_0 той же суспензии через 1 мин. после прекращения движения

характеризует зависимость удельной электропроводности 5% суспензии ламповой сажи в минеральном масле от градиента скорости при 20°. Измерение электропроводности в этом случае велось в направлении, перпендикулярном движению внешнего цилиндра.

Как можно видеть, удельная электропроводность с увеличением градиента скорости постепенно снижается и, достигнув определенного предельного значения, остается затем постоянной. Следует заметить, что, как показали контрольные опыты, электрическое сопротивление прибора с одним маслом было всегда бесконечно велико и, следовательно, удельную электропроводность среды суспензии можно считать практически равной нулю.

На рис. 1 кривая 2 выражает удельную электропроводность для тех же суспензий через 1 мин. после прекращения вращения в зависимости от градиента скорости, при котором происходило течение до остановки прибора. Значения удельной электропроводности, как и можно было ожидать, в этом случае значительно выше, что объясняется быстро протекающим структурированием.

На рис. 2 кривая 1 выражает зависимость удельной электропроводности 6% суспензии сажи от градиента скорости в опытах, когда электропроводность определялась в направлении, параллельном течению жидкости.

Как можно видеть, и в этом случае электропроводность с возрастанием градиента падает. Это является указанием на то, что частицы сажи имеют форму, близкую к изодиаметрической. В случае, если бы они были удлиненными, например являлись бы цепочкоподобными образованиями, как это полагают некоторые авторы, электропроводность, измеренная в направлении движения, вследствие ориентации проводящих частиц сажи вдоль направления течения должна была бы увеличиваться.

Влияние на структурирование сажевых суспензий температуры. На рис. 3 изображены кривые, характеризующие

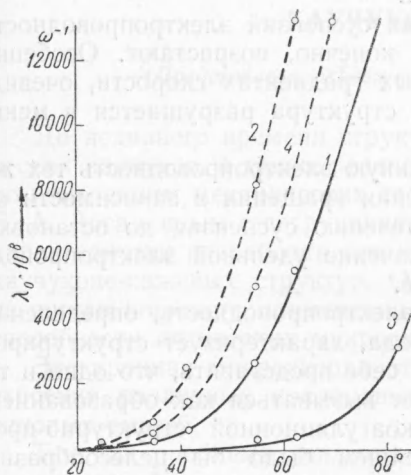


Рис. 3. Удельная электропроводность 6% суспензии сажи в зависимости от температуры. 1 — λ_0 суспензии, текущей при $dv/dz = 1,2 \text{ сек.}^{-1}$; 2 — λ_0 той же суспензии через 1 мин. после прекращения течения; 3 — λ_0 суспензии, текущей при $dv/dz = 20 \text{ сек.}^{-1}$; 4 — λ_0 той же суспензии через 1 мин. после прекращения течения.

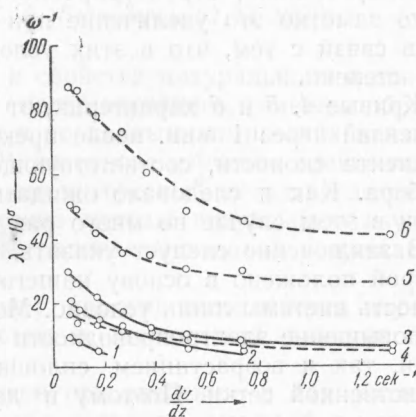


Рис. 4. Удельная электропроводность суспензий сажи различной концентрации в зависимости от градиента скорости. λ_0 — для текущих суспензий: 1 — 3% суспензия, 2 — 5% суспензия, 3 — 6% суспензия. λ_0 — для суспензий через 1 мин. после прекращения течения: 4 — 3% суспензия, 5 — 5% суспензия, 6 — 6% суспензия.

зависимость удельной электропроводности 6% сажевой суспензии от температуры, причем кривые 1 и 3 дают результаты измерений, производившихся во время вращения прибора, а кривые 2 и 4 — значения, снятые после 1 мин. покоя.

Против ожидания, с повышением температуры электропроводность суспензии не уменьшается, а наоборот, увеличивается. Контрольные опыты показали, что такое явление не может протекать за счет изменений, происходящих в дисперсионной среде суспензии под влиянием температуры, — электропроводность примененного нами масла была исчезающе малой при всех температурах. Точно так же едва ли можно предполагать, что подобного рода явление обусловливается повышением с температурой электропроводности самой сажи. Увеличение электропроводности угля и графита с повышением температуры известно, но температурный коэффициент электропроводности в этом случае недостаточно велик, чтобы с его помощью объяснить столь резкое возрастание электропроводности сажевой суспензии с температурой. Остается высказать предположение, что повышение температуры ведет к образо-

ванию коагуляционных структур с увеличенной площадью контакта между частицами, что и обуславливает увеличение электропроводности. Отрицательный температурный коэффициент вязкости сажевых суспензий не противоречит этому объяснению, так как известно, что образование коагуляционных структур может вести к падению вязкости.

Влияние на структурирование сажевых суспензий концентрации сажи. На рис. 4 кривые 1, 2, 3 выражают зависимость удельной электропроводности от градиента скорости для суспензий, содержащих различный весовой процент ламповой сажи.

Как можно видеть, электропроводность наблюдается при течении даже весьма разбавленных суспензий сажи. Это указывает на то, что распадение структур на отдельные, не связанные друг с другом агрегаты не ведет к потере электронной проводимости, и подтверждает возможность применения электропроводности в качестве характеристики структурированности сажевых суспензий.

С повышением концентрации сажевых суспензий электропроводность и, следовательно, структурированность, конечно, возрастают. Особенно резко заметно это увеличение при малых градиентах скорости, очевидно, в связи с тем, что в этих условиях структура разрушается в меньшей степени.

Кривые 4, 5 и 6 характеризуют удельную электропроводность тех же суспензий через 1 мин. после прекращения вращения в зависимости от градиента скорости, соответствующего течению суспензии до остановки прибора. Как и следовало ожидать, значение удельной электропроводности в этом случае во много раз выше.

В заключение следует указать, что электропроводность, определение которой положено в основу нашего метода, характеризует структурированность системы лишь условно. Можно себе представить, что одно и то же повышение электропроводности может вызываться как образованием цепей, так и возрастанием сплошной коагуляционной структурно-пространственной сетки. Поэтому в дальнейшем было бы целесообразно провести в ряде случаев сопоставление электропроводности с упруго-вязкими свойствами возникающих структур.

Центральный научно-исследовательский
институт кожаменителей

Поступило
27 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Schoon u. H. W. Koch, Kautschuk, 17, 1 (1941). ² J. Biscoe and B. E. Warren, Journ. Appl. Phys., 13, 364 (1942). ³ W. A. Ladd and W. B. Wiegand, Rubber Age (N. Y.), 57, 299 (1945). ⁴ J. H. L. Watson, Journ. Appl. Phys., 17, 121 (1946). ⁵ L. H. Willisford, India Rubber World, 116, 214 (1947). ⁶ C. E. Hall, Journ. Appl. Phys., 19, 271 (1948).