

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ВИНОГРАДОВ и В. В. СИНИЦЫН

**ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА Na-СМАЗОК  
И ВЛИЯНИЕ ПРИСТЕННОГО ЭФФЕКТА НА ИХ ТЕЧЕНИЕ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 5 VII 1952)

Наиболее распространенным методом исследования вязкостных свойств смазок (псевдогелей) является капиллярный метод. Работами Арвесона (1), Г. В. Виноградова, В. П. Павлова (2), В. Г. Петровского и ряда других авторов была доказана эффективность и установлены границы применения этого метода. Оказалось возможным получение инвариантных характеристик вязкостных свойств многих смазок (псевдогелей) при обработке результатов вискозиметрических опытов по Вейссенбергу, а именно, если эти результаты представлены в виде кривых течения, связывающих средние градиенты скорости  $D = Q/\pi R^3$ , где  $Q$  — секундные расходы,  $R$  — радиусы капилляров и напряжения сдвига  $\tau$  на стенке капилляров. Однако во многих случаях (3) подобная обработка результатов измерений не приводит к инвариантным кривым течения. На капиллярах разных радиусов получаются различные кривые течения, причем капиллярам меньших радиусов отвечают более высокие градиенты скорости и, следовательно, меньшие эффективные вязкости (сравнение при постоянных  $\tau$ ).

Вискозиметрические опыты со смазками всегда проводятся на образцах, обладающих структурой разрушенных псевдогелей. Поляризационно-оптические исследования Г. В. Виноградова (4) показали, что разрушение структуры монолитных образцов псевдогелей приводит к появлению у них зернистой структуры. Только интенсивная гомогенизация обеспечивает получение образцов, которые можно считать псевдоднородными и у которых частицы малы по сравнению с размерами капилляров. Этому обстоятельству до сих пор не уделяют должного внимания.

Изучение вязкостных свойств смазок проводилось при помощи капиллярного вискозиметра при постоянных давлениях истечения. Объектами исследования были: 1) консталин, в котором загустителем является Na-мыло касторового масла; 2) смазка 1/13, загущенная смесью Na- и Ca-мыл касторового масла.

Для объяснения неинвариантности кривых течения, получаемых на капиллярах разных размеров, предлагались различные теории (5, 6).

Наши опыты показали, что интенсивность расхождения кривых течения, полученных на капиллярах разных радиусов, не стоит в какой-либо связи со склонностью смазок к синерезису. Действительно, вышеуказанные смазки 1/13 и консталин, отличаясь малой склонностью к синерезису, вместе с тем обнаруживают исключительно сильно выраженную неинвариантность кривых течения. С другой стороны, некоторые смазки, получаемые загущением маловязких масел Li-мылами, выделяют при стоянии заметное количество дисперсионной среды, но дают инвариантную кривую течения.

В работах ряда авторов (7-9) изучалось уменьшение эффективной вязкости смазок при их многократном продавливании через капилляр.

Однако открытым остается вопрос о том, в какой мере этот эффект сказывается при однократном протекании смазки через капилляр, т. е. справедлива или нет вышеупомянутая теория Вильсона и Смита (6). Поэтому были поставлены опыты с консталином, обнаруживавшим резко выраженную неинвариантность кривых зависимости эффективных вязкостей от  $R$ . Использовались металлические капилляры диаметром от 1 до 6 мм с отношением  $L/2R$  от 33 до 167. Было проведено также сравнительное испытание смазки на стеклянных и металлических капиллярах диаметра 3 мм, имевших  $L/2R$  от 33 до 133. Оказалось, что при  $L/2R > 60$  длина капилляров не сказывается на эффективных вязкостях испытанной смазки. Никакой роли не играет и материал капилляров. В общем, теорию Вильсона и Смита нельзя считать имеющей общее значение.

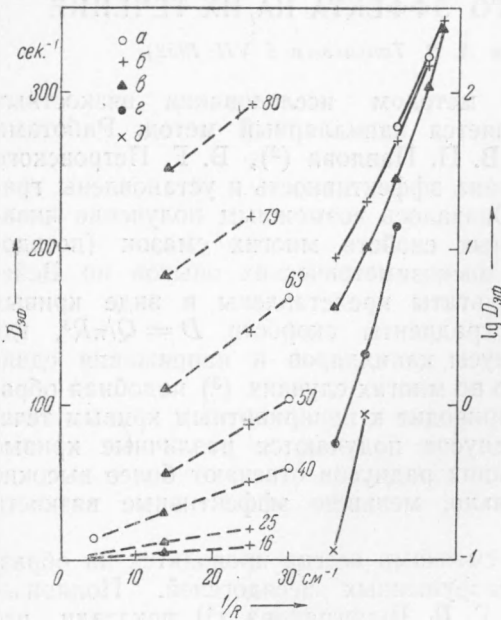


Рис. 1. Эффективные кривые течения (сплошные линии) и кривые зависимости эффективных средних градиентов скорости от обратных радиусов капилляров (пунктирные прямые) для консталина при 20°. Обозначения капилляров:  $\alpha - R = 0,334$ ,  $L = 90,8$ ;  $\beta - R = 0,403$ ,  $L = 90,8$ ;  $\gamma - R = 0,726$ ,  $L = 126,4$ ;  $\epsilon - R = 2,07$ ,  $L = 533$ ;  $\delta - R = 2,98$ ,  $L = 800$  мм

показана зависимость  $\sigma(\tau)$  при различных температурах. Угловые коэффициенты  $K$  указанных прямых связаны экспоненциальной зависимостью с обратными величинами абсолютных температур (рис. 2, пунктирная прямая). Такая зависимость соответствует вязкостно-температурной характеристике дисперсионной среды. Из рис. 2, кроме того, видно, что с повышением температуры значения величин  $\sigma$  резко возрастают, следовательно, при более высоких температурах значительно усиливается пристенный эффект. Поскольку величины  $\sigma$  линейно увеличиваются с ростом  $\tau$ , тогда как значения среднего градиента скорости в объеме деформируемой смазки  $D_{0\sigma}$  нарастают при этом значительно быстрее, относительная роль пристенного эффекта с увеличением  $\tau$  и  $D$  уменьшается.

Постоянство  $\sigma$  при  $\tau = \text{const}$  позволяет проводить экстраполяцию функции  $D_{\text{эф}}(1/R)$  (до значения  $R \rightarrow \infty$ ) и находить  $D_{0\sigma}$ . Это делает возможным отыскание показанных на рис. 3 сплошными линиями кривых течения  $D_{0\sigma}(\tau)$ , дающих инвариантную характеристику вязкостных

Вискозиметрическое исследование негомогенизированной (зернистого) консталина было проведено при 0, 20, 35 и 50° с использованием капилляров, имеющих  $L/2R > 80$  и  $R$ , изменяющиеся от 0,25 до 3 мм;  $D_{\text{эф}}$  изменялись от 0,1 до 1800 сек.<sup>-1</sup>, значения  $\tau$  лежали в пределах 5—80 Г/см<sup>2</sup>. Оказалось, что при  $\tau = \text{const}$  с изменением  $R$  величины  $D_{\text{эф}}$  могут изменяться в 10 раз и более. Сказанное иллюстрируется данными рис. 1, на котором справа сплошными линиями обозначены построенные в двойных логарифмических координатах кривые течения консталина при 20°, слева пунктиром даны линии зависимости  $D_{\text{эф}}(1/R)$  для различных значений  $\tau$  (указанных Г/см<sup>2</sup> у соответствующих прямых). В согласии с рис. 1, опытные данные при всех температурах для всех значений  $\tau$  хорошо описываются вышеупомянутым уравнением, причем  $\sigma$  является линейной функцией  $\tau$ . Последнее видно из рис. 2, на котором сплошными линиями

свойств в объеме при различных температурах. Таким образом была впервые получена инвариантная характеристика объемных вязкостных свойств и доказана возможность вискозиметрического исследования негомогенизированных смазок (псевдогелей) с зернистой структурой. Тщательная гомогенизация консталина (протирание через стальные сетки, 200 меш) привела к практически полному устранению эффекта расхождения кривых течения (опыты при 20°). Полученная таким образом инвариантная кривая течения показана на рис. 3 пунктирной линией. Она сильно отличается как по положению, так и по крутизне от кривой  $D_{об}(\tau)$  для негомогенизированного образца. Интенсивная гомогениза-

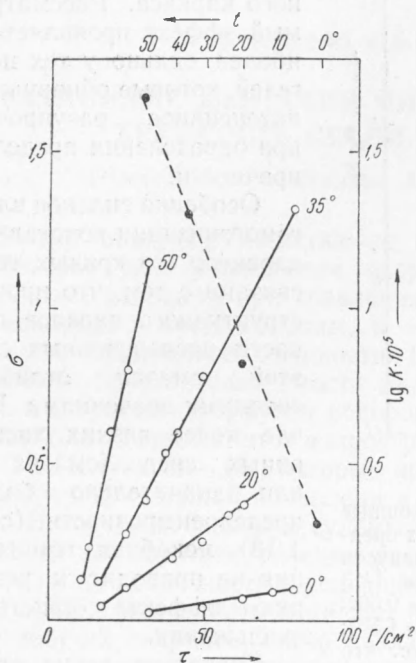


Рис. 2. Зависимость скорости скольжения от напряжений сдвига при различных температурах (сплошные прямые) и угловых коэффициентов этих прямых от температуры (пунктирная прямая)

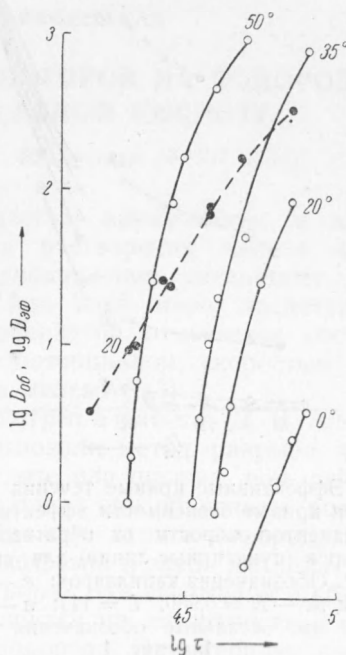


Рис. 3. Кривые течения негомогенизированного (сплошные линии) и гомогенизированного (пунктирная линия) консталина

ция смазок приводит к снижению их эффективных вязкостей и к уменьшению их зависимости от  $D$  и  $\tau$ , т. е. аномалия вязкости становится у них относительно более слабо выраженной.

Кроме того было найдено, что величины  $\tau'_0$  и  $\tau''_0$ , получаемые экстраполяцией функций  $\sigma(\tau)$  и  $D_{об}(\tau)$  к значениям  $\sigma$  и  $D_{об}$ , равным нулю, линейно убывают с температурой. На основе этого возможна оценка температурной зависимости адгезии смазки к стенкам капилляра и сопоставление ее вязкостных свойств ( $\tau'_0$ ,  $\tau''_0$ ) с прочностными ( $\tau_{пч}$ ).

Результаты, полученные при испытании консталина, были проверены и подтверждены на смазках 1/13 и ГСА. Гомогенизированные образцы этих смазок, как правило, обнаруживают линейную зависимость  $\sigma$  от  $\tau$ . В тех случаях, когда линейность нарушается, функция  $D_{эф}(1/R)$  дает более быстрый рост при уменьшении  $R$ .

Сказанное иллюстрируется данными рис. 4, относящимися к смазке 1/13 при 20°. Этот рисунок построен единообразно с рис. 1 и показывает как характер расхождения кривых течения, полученных на капиллярах различных радиусов, так и зависимость  $D_{эф}(1/R)$  при различных значениях  $\tau$ .

Данная работа доказывает, что наибольшее влияние на эффект разложения кривых течения (пристенное скольжение) оказывает микро-

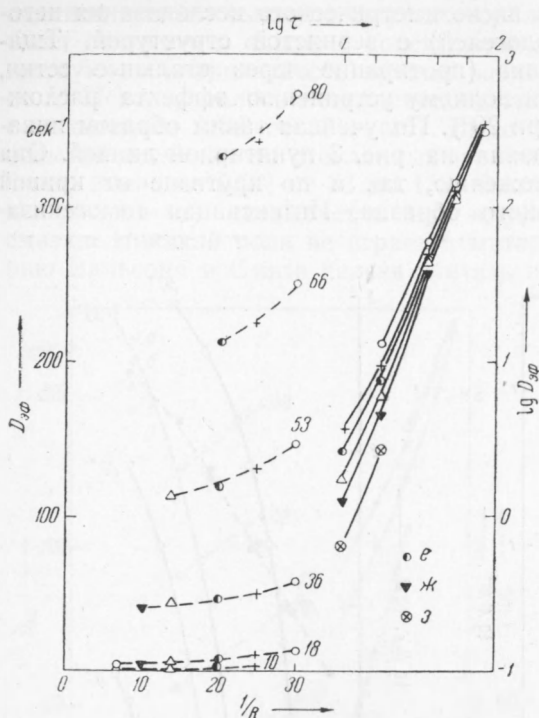


Рис. 4. Эффективные кривые течения (сплошные линии) и кривые зависимости эффективных средних градиентов скорости от обратных радиусов капилляров (пунктирные линии) для смазки 1/13 при 20°. Обозначения капилляров: *e* —  $R = 0,501$ ;  $L = 134$ ; *ж* —  $R = 0,980$ ,  $L = 117$ ; *з* —  $R = 1,507$ ;  $L = 400$  мм; остальные обозначения те же, что на рис. 1

эффекта пристенного скольжения в результате повышения температуры, которая неизмеримо более сильно влияет на вязкость дисперсионной среды, нежели на пределы прочности псевдогелей. Вследствие этого с повышением температуры увеличивается доля сопротивления в потоке, приходящаяся на разрушение структурного каркаса в образцах.

Нарушение обычных соотношений между сопротивлениями течению в пристенных слоях и в объеме и проявление пристенного эффекта у пластичных дисперсных систем связано с отсутствием микроламинарности их потока, с преодолением предела прочности у зерен, деформируемых в потоке, и, наконец, с вязким течением дисперсионной среды в пристенном слое.

структура псевдогелей и соотношение между прочностными характеристиками дисперсионных сред, т. е. то, какая часть сопротивлений в потоке приходится на разрушение их хрупкого структурного каркаса. Рассматриваемый эффект проявляется наиболее сильно у тех псевдогелей, которые обнаруживают интенсивное разупрочнение при определении пределов их прочности.

Особенно сильное влияние гомогенизации консталина на характер его кривых течения связано с тем, что прочность структурного каркаса и вязкости дисперсионных сред у этой смазки отличаются средними значениями. В случае менее вязких дисперсионных сред (смазка ГСА) или значительно больших пределов прочности (смазка 1/13) подобная гомогенизация не приводит к устранению эффекта пристенного скольжения.

Сказанное выше стоит в полном согласии с усилением

Поступило  
26 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Н. Arveson, Ind. Eng. Chem., 24, 71 (1932); 26, 628 (1934). <sup>2</sup> Г. В. Виноградов, В. П. Павлов, Тр. 2-й Всес. конф. по трению и износу в машинах, 3, 311 (1949); Сборн. Низкотемпературные свойства нефтепродуктов, 1949, стр. 61. <sup>3</sup> В. П. Варенцов, Сборн. Вязкость жидкостей и колл. растворов, 1, 197, 1941. <sup>4</sup> Г. В. Виноградов, ДАН, 71, 505 (1950); Тр. Всес. конф. по колл. химии, АН УССР, 350 (1952). <sup>5</sup> Д. М. Толстой, Колл. журн., 9, 450 (1947); 10, 133 (1948); 12, 62 (1950). <sup>6</sup> I. W. Wilson, G. H. Smith, Ind. Eng. Chem., 41, 770 (1949). <sup>7</sup> L. W. McLennan, G. H. Smith, ASTM Bull., No. 152, 71 (1948). <sup>8</sup> C. R. Singlettery, E. E. Stone, J. Coll. Sci., 6, 171 (1951). <sup>9</sup> N. Magnusov, NLGI Spokesman, No. 5, 8 (1951).