

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. СИНИЦЫН и Г. В. ВИНОГРАДОВ

**О ПРИСТЕННОМ ЭФФЕКТЕ И ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВОЙСТВАХ Na-СМАЗОК**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 20 IV 1953)

Несмотря на большой интерес, который представляет выяснение особенностей вязкостных свойств углеводородных смазок, Na-смазок и других, кривые течения которых неинвариантны относительно радиусов капилляров (R), известную ясность в этот вопрос удалось внести только совсем недавно (¹)*. На примере консталина, одной из наиболее типичных и важных Na-смазок, нами было показано, что результаты вискозиметрического исследования хорошо соответствуют элементарной теории течения пластичного тела по капиллярным трубкам, когда это течение сопровождается пристенным скольжением (^{2, 3}).

Одна из основных задач вискозиметрии смазок заключается в установлении того, в какой мере можно пренебречь тиксотропным разрушением при однократном продавливании смазок через капилляр. Ответ на этот вопрос следует из данных рис. 1. Здесь приведены результаты опытов на консталине, который был приготовлен загуше-

Таблица 1

Обозначения капилляров	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И
С т е к л о									
$R, \text{мм} \cdot 10^3$	251	334	403	726	980	501	501	501	501
$L, \text{мм}$	68,0	90,8	90,8	126,4	117,0	170,0	134,4	103,5	67,6

Таблица 1 (продолжение)

Обозначения капилляров	К	Л	М	Н	О	П	Р	С	Т	У
М е д ь										
$R, \text{мм} \cdot 10^3$	1507	1507	1507	2070	2070	2070	2980	2980	2980	2980
$L, \text{мм}$	400,0	300,0	200,0	666,7	533,3	400,0	999,2	800,0	600,8	399,5

* В работе (¹) по досадному недоразумению пропущено уравнение, описывающее результаты опытов: $D_{эф} = D_{об} + \sigma R^{-1}$, где $D_{эф}$ и $D_{об}$ — соответственно, средние эффективные и объемные скорости деформаций смазки, σ — скорость пристенного скольжения при данном τ , под которым будем понимать напряжения сдвига на стенке капилляра. Там же, на рис. 1 не была показана на оси абсцисс шкала $\lg \tau$, которая должна быть оформлена так же и имеет тот же масштаб, что и шкала $\lg \tau$ на рис. 4.

нием веретенного масла ($\gamma_{150^\circ} = 18,4$; $\gamma_{120^\circ} = 78,2$ сп) 20% Na-мыл, полученных омылением касторового масла. Этот образец представлял собой товарную смазку, которая не подвергалась дополнительной гомогенизации. В описываемых опытах использовался набор стеклянных и металлических капилляров, обозначения и размеры которых даны в табл. 1. Смазка подвергалась однократному продавливанию через капилляр.

Многочисленные опыты для консталина (рис. 1, обозначения см. табл. 1) и других смазок показали, что при $L/2R > 60$, где L — длина капилляров и $R = \text{const}$, их результаты не зависят от L . С чем связана неинвариантность кривых течения при $L/2R < 60$, достоверно неизвестно.

С целью детального исследования особенностей вязкостных свойств Na-смазок и эффекта их пристенного скольжения в капиллярах была использована смазка ГСА. Эта смазка была приготовлена на маловязком масле ($\gamma_{150^\circ} = 7,0$; $\gamma_{135^\circ} = 11,9$; $\gamma_{120^\circ} = 22,6$; $\gamma_{10^\circ} = 90,0$; $\gamma_{-15^\circ} = 342$; $\gamma_{-30^\circ} = 1,63 \cdot 10^3$ сп) и содержала 12% Na-мыл, полученных омылением кашалотового жира.

Исходная (товарная) смазка ГСА не поддавалась вискозиметрическому исследованию — результаты опытов обнаруживали очень большой и притом незакономерный разброс. Поляризационно-оптическое изучение⁽⁴⁾ смазки показало, что она отличается зернами больших размеров (до 1—2 мм в поперечнике) и не дает ламинарного потока в капиллярах. Сказанное подчеркивает необходимость обращать большое внимание на микроструктуру смазок, подлежащих вискозиметрическим испытаниям.

Результаты опытов со смазкой ГСА, гомогенизированной протиранием че-

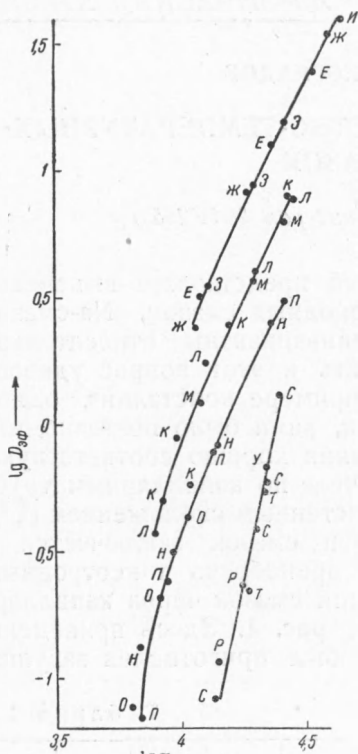


Рис. 1

рез сетку 200 меш, представлены на рис. 2 (обозначения см. табл. 1). Каждой полосе данных на рис. 2 соответствует определенная указанная на ней температура, т. е. опытные точки в пределах отдельной полосы характеризуют зависимость $D_{эф} = \varphi(\tau, R)$ при $t = \text{const}$. Расхождение точек в пределах отдельных полос при $\tau = \text{const}$ показывает, в какой мере неинвариантны кривые течения. В данном случае эффект неинвариантности кривых течения выражен исключительно сильно. Из рис. 2 видно, что изменение R примерно в 5 раз может вызывать изменение $D_{эф}$ (при $\tau = \text{const}$) более чем в 10 раз.

Описываемые опыты при всех температурах с высокой степенью точности подчиняются вышеупомянутому уравнению. Зависимость $\sigma(\tau)$ для различных температур показана сплошными кривыми на рис. 3. В отличие от того, что наблюдалось для консталина⁽¹⁾, линии $\sigma(\tau)$ при малых τ имеют значительную кривизну. Сообразно с этим из рис. 3 следует важный вывод, что хотя с увеличением τ роль эффекта пристенного скольжения относительно объемной деформации быстро убывает, тем не менее его абсолютная интенсивность, оцениваемая первой производной функции $\sigma(\tau)$, возрастает с увеличением τ , пока не достигнет постоянной величины (в дальнейшем обозначаемой K).

Это говорит о том, что в пристенном слое испытуемый материал также ведет себя как аномально-вязкая среда. Быстрое достижение линейной зависимости σ от τ в пристенном слое, вероятно, связано с его малой толщиной и с тем, что здесь реализуются условия, близкие к однородному напряженному состоянию.

Сообразно с формой кривых $\sigma(\tau)$ полезно ввести понятие динамического предельного напряжения в пристенном слое (τ'_0), которое находят экстраполяцией до оси τ прямолинейных участков кривых $\sigma(\tau)$. На рис. 3 пунктирными линиями представлена температурная зависимость величин τ'_0 и температурная зависимость величин τ''_0 , получаемых экстраполяцией функций $D_{об}(\tau)$ к значениям $D_{об} = 0$. Там же представлена зависимость от температуры величин K . Сопоставление температурной зависимости вязкостей дисперсионной среды и величин K показывает, что последние изменяются в несколько раз медленнее. Однако этот темп изменения величин K намного превосходит то, что имеет место для $D_{эф}$ и особенно для $D_{об}$ (сравнение при $D = const$). Данное обстоятельство, а также уменьшение величин τ'_0 с температурой обуславливает то, что с повышением температуры эффект пристенного скольжения возрастает и усиливается его влияние на расхождение кривых течения.

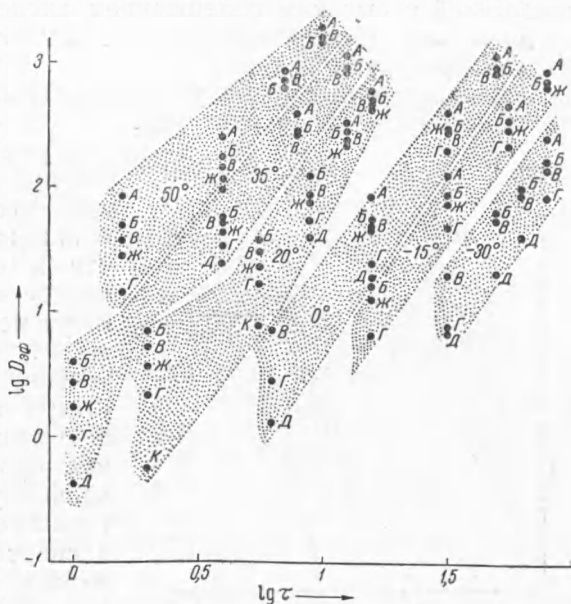


Рис. 2

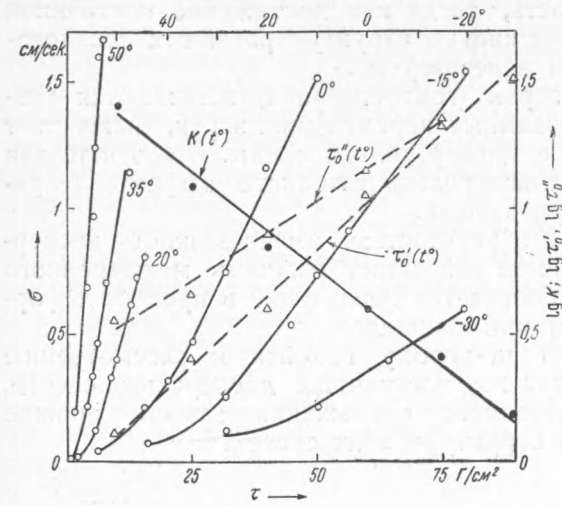


Рис. 3

Исходя из данных рис. 2 и 3, на рис. 4 изображены кривые $D_{об}(\tau)$ и в виде полос указаны области расположения семейств кривых $D_{эф}(\tau, R)$. Сопоставление кривых $D_{об}(\tau)$ и кривых $D_{эф}(\tau)$ приводит к следующим интересным выводам. Во-первых, инвариантные кривые течения $D_{об}(\tau)$ идут значительно круче кривых $D_{эф}(\tau)$. Во-вторых, кривые $D_{об}(\tau)$ проходят ниже кривых $D_{эф}(\tau)$, т. е. при данном τ значения $D_{об}$ много

меньше $D_{эф}$. В-третьих, температура влияет значительно сильнее на взаимное расположение кривых $D_{эф}(\tau)$, нежели на кривые $D_{об}(\tau)$. Сказанное связано с тем, что вязкость тела в пристенных слоях ниже, чем в объеме (при $t = const$), зависимость скорости пристенного

скольжения от напряжений сдвига выражена слабее, а от температуры сильнее, чем для величин $D_{об}$, вязкостные свойства дисперсионной среды сильнее сказываются на течении смазки в пристенном слое, нежели в объеме.

Эффект пристенного скольжения, обуславливающий неинвариантность кривых течения, проявляется наиболее сильно у зернистых псевдогелей с высоким содержанием дисперсной фазы в случае низких вязкостей дисперсионных сред (и соответственно при повышенных температурах),

Большинство мыльных и углеводородных смазок отличается макроили микроструктурой. Зерна — монолитные кусочки неразрушенного псевдогеля, межзеренное вещество — псевдогель более высокой степени гомогенизации с пониженными пределами прочности и вязкостями. Вискозиметрическое исследование возможно, если размеры зерен значительно меньше R .

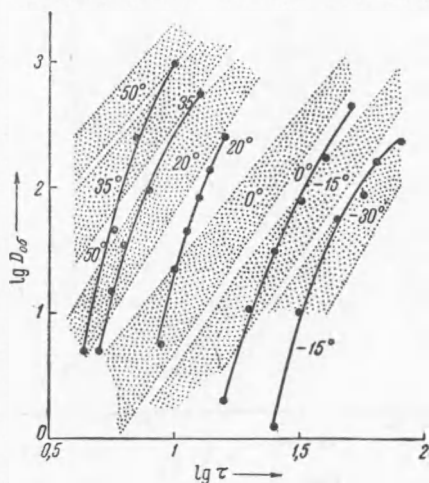


Рис. 4

При резко выраженной зернистости смазок относительно большие размеры зерен и их повышенная прочность препятствуют нормальному развитию ламинарного потока с повышением τ . «Скольжение» дисперсной системы имеет место потому, что в пристенных слоях она оказывает относительно меньшее сопротивление деформациям, нежели в объеме, где значительные сопротивления в потоке связаны с

взаимными перемещениями зерен и их разрушением. Именно поэтому задерживается «нормальное» развитие процесса течения в объеме. По мере увеличения τ в тонком пристенном слое сравнительно быстро достигается постоянная вязкость, тогда как достижение постоянной вязкости в объеме при течении сильно структурированных псевдогелей в капиллярах практически нереализуемо.

С уменьшением размера зерен (гомогенизация) понижаются вязкости смазки, облегчаются взаимные перемещения зерен, возрастает роль межзеренного вещества и дисперсионной среды. В соответствии с этим уменьшается относительная роль пристенного эффекта и кривые течения становятся инвариантными.

Важнейшую роль, наряду с зернистостью, имеет вязкость дисперсионной среды. С ее повышением возрастает вязкость межзеренного вещества и при заданных τ облегчается вовлечение в процесс деформации слоев, удаленных от стенки капилляра.

Сказанное выше позволяет по-новому подойти к рассмотрению процесса течения микроструктурированных пластичных дисперсных систем, доказывая, что эффект пристенного скольжения зависит прежде всего от объемных свойств и структуры этих систем.

Поступило
20 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Виноградов, В. В. Сеницын, ДАН, 86, 573 (1952). ² Д. М. Толстой, ДАН, 67, 495 (1949). ³ R. K. Schofield, Physics, 4, 122 (1933). ⁴ Г. В. Виноградов, Тр. Всес. конф. по колл. хим., 1952, стр. 249.