

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

М.П. Немцева, Д.В. Филиппов

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к лабораторному практикуму по курсам
«Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия»

Под редакцией М.В. Улитина

Иваново 2006

УДК 544.77.022.823:678 (072)

Немцева М.П., Филиппов Д.В. Реологические свойства коллоидных систем: Методические указания к лабораторному практикуму по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» / Под ред. М.В. Улитина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2006. – 32 с.

В методических указаниях рассмотрены основные понятия и законы реологии, причины структурообразования в дисперсных системах, их структурно-механические свойства, а также влияние различных факторов на реологические свойства коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений. Изложены основы вискозиметрического метода определения вязкости коллоидных растворов и растворов полимеров. Указания содержат описание пяти лабораторных работ по разделу «Реологические свойства коллоидных систем» практикума по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия». Приведены вопросы для самоконтроля и список литературы для углубленного самостоятельного изучения дисциплины.

Предназначены для студентов технологических специальностей дневного отделения ИГХТУ и Высшего химического колледжа РАН.

Рецензент

кандидат химических наук В.В. Черников

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

ВВЕДЕНИЕ

Курсы «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы» являются завершающими в общехимической подготовке студентов технологических специальностей. Коллоидное состояние – наиболее распространенное в природе и технике состояние тел и материалов. *Гетерогенность** и *дисперсность* являются характерными для всех *коллоидных* или *дисперсных систем* признаками, которые определяют их особые свойства. В коллоидной системе отдельные частицы *дисперсной фазы* представляют собой агрегаты, которые состоят из множества молекул и обладают всеми термодинамическими свойствами раздробленного вещества. Молекулы *дисперсионной среды*, в которой диспергированы коллоидные частицы, образуют другую фазу. Под влиянием незначительных внешних воздействий дисперсная фаза способна сравнительно легко выделяться (*коагулировать*) из жидкой дисперсной системы (*золя*), в результате чего формируется осадок из слипшихся коллоидных частиц – протекает процесс структурообразования и система приобретает новые свойства.

Коллоидные явления и дисперсные системы широко распространены в химической технологии. Реакционные системы могут находиться в аппаратах в виде суспензий, паст, пульп, эмульсий, порошков, что необходимо учитывать при определении оптимальных режимов перемешивания, фильтрования, транспортировки и других технологических операций. Поэтому в практическом отношении важно изучение таких свойств коллоидных систем, как вязкость, текучесть, пластичность, упругость, прочность и т.д. Так как эти свойства непосредственно связаны со структурой тел, их обычно называют структурно-механическими.

Структурно-механические свойства различных дисперсных систем изучает самостоятельный раздел коллоидной химии – физико-химическая механика или *реология*. Реология – наука о деформациях и течении материальных тел под действием внешних напряжений.

Большое практическое значение в настоящее время имеют растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) – полимеров. В отличие от зольных растворы ВМС являются гомогенными истинными растворами и относятся к молекулярно-дисперсным лиофильным термодинамически устойчивым системам. Несмотря на то, что растворы полимеров не являются типично коллоидными растворами, между данными системами существует сходство, обусловленное одинаковыми размерами макромолекул ВМС и частиц дисперсной фазы. Так же как и для зольных, для растворов ВМС характерны светорассеяние, электрокинетические свойства и способность к структурообразованию, что позволяет рассматривать многие проблемы, в том числе и с точки зрения вязкотекучих свойств, одновременно для систем обоих типов.

* Курсивом выделены понятия и термины, на которые следует обратить особое внимание. Смысл некоторых из них не обсуждается в данных методических указаниях, поэтому для более полного понимания изложенного материала рекомендуется обратиться к учебным пособиям, посвященным другим разделам курсов «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия».

СТРУКТУРНО–МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

При изменении температуры, введении электролитов, механическом воздействии, увеличении концентрации дисперсной фазы свойства коллоидного раствора постепенно изменяются до тех пор, пока не наступит *коагуляция*. В процессе коагуляции в результате взаимодействия коллоидных частиц происходит *структурообразование*, т.е. образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы. Под *структурой* тел обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, мелких частиц. Таким образом, системы, образующиеся в результате коагуляции коллоидных растворов, а также концентрированные растворы ВМС являются *структурированными*. К ним относятся почва, глины, цементы, большинство пищевых продуктов, краски, смазки, косметические изделия и т.д. Следует отметить, что многие фармацевтические и биологические препараты, в том числе и кровь, также могут проявлять свойства структурированных жидкостей.

Тип и свойства структур, образующихся в коллоидных системах, зависят от характера сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы. По П.А. Ребиндеру все структуры подразделяются на два типа: *конденсационно-кристаллизационные* и *коагуляционные*.

Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для систем с твердой дисперсионной средой, т.е. для *связнодисперсных* систем. Их образование, отвечает коагуляции в *первичном минимуме потенциальной кривой* взаимодействия частиц дисперсной фазы. В конденсационно-кристаллизационных системах частицы связаны химическими силами, действующими на малых расстояниях (единицы Å), поэтому происходит их срастание с образованием жесткой объемной структуры. Подобные структуры придают телам такие свойства как прочность, хрупкость и упругость. Для них характерно разрушение без обратимого восстановления структуры

Коагуляционные структуры типичны для *свободнодисперсных систем* с жидкой дисперсионной средой. Они образуются при коагуляции, соответствующей *вторичному минимуму на потенциальной кривой*, в результате дальнего межмолекулярного взаимодействия частиц на расстояниях порядка 100 Å, т.е. за счет сил Ван-дер-Ваальса. Образованию коагуляционных структур благоприятствует несферическая форма частиц дисперсной фазы и наличие на их поверхности лиофобных участков. Отличительной особенностью подобных систем является существование между частицами дисперсной фазы прослойки дисперсионной среды в виде тонких сольватных оболочек, что обуславливает небольшую прочность и ярко выраженные пластические свойства коагуляционных структур. Такие системы легко разрушаются под воздействием внешних факторов, например под действием ультразвука, при нагревании или при перемешивании.

Для коагуляционных структур характерны специфические свойства: тиксотропия и синерезис. *Тиксотропия* – это способность системы к восста-

новлению структуры после ее механического разрушения. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между частицами дисперсной среды, а ее тиксотропное восстановление – в возобновлении этих контактов вследствие подвижности среды и броуновского движения частиц. Например, 10%-я суспензия бентонитовой глины представляет собой твердообразное тело, которое не течет под действием силы тяжести. После встряхивания суспензия разжижается и легко вытекает из сосуда. Через определенное время в спокойном состоянии она снова превращается в твердообразную структурированную систему.

Тиксотропия играет большую роль в природе и технике. Присутствие в грунте небольших количеств тиксотропных глин может служить причиной оползней и плывунов. Тиксотропию необходимо учитывать при перекачке суспензий, которые могут затвердевать при возможной остановке насосов. На этом явлении основана также техника применения масляных красок, замазок, пластилина и т.п. Явление противоположное тиксотропии, т.е. возрастание прочности структуры со временем при действии напряжения сдвига, называется *реопексией*.

Для коагуляционных структур характерно *старение* во времени, которое проявляется в постепенном упрочнении структуры, ее сжатии и высвобождении части жидкости из структурной сетки, что может привести к своеобразному разделению системы на две фазы: более концентрированный студень и растворитель, содержащий некоторое количество частиц дисперсной фазы. Это явление получило название *синерезис*.

Наибольший практический интерес представляет изучение зависимости структурно-механических свойств дисперсной системы от концентрации дисперсной фазы. По мере увеличения концентрации системы проходят через ряд состояний – от истинно жидких (золи) через структурированные жидкости, гели, к твердообразным телам. Структурообразование (или старение) в коллоидах происходит вследствие их термодинамической неустойчивости и сопровождается процессом самопроизвольного сцепления частиц и уменьшением поверхности раздела фаз, а, следовательно, снижением свободной поверхностной энергии системы. Протекание этих процессов приводит к потере агрегативной устойчивости и увеличению прочности дисперсной системы.

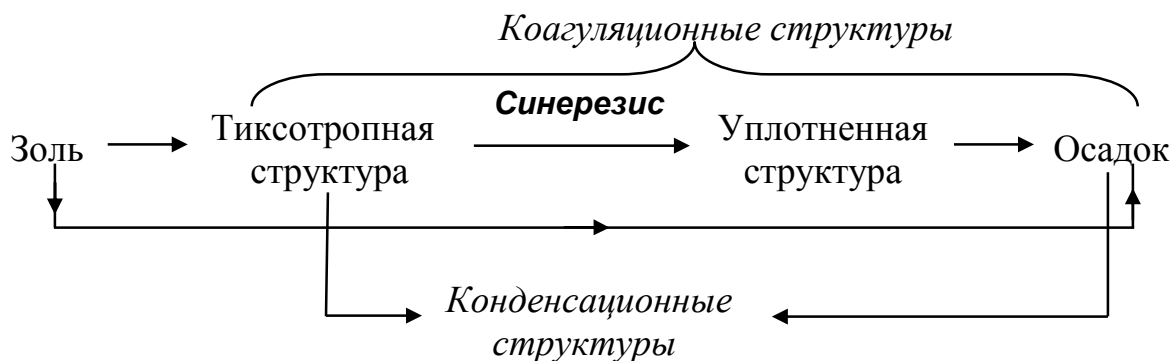


Схема 1. Процесс старения коллоидной системы

Процесс старения коллоидной системы можно представить схемой 1, согласно которой образование из золя осадка (*геля*) возможно двумя путями. Первый путь заключается в застудневании – формировании сначала *тиксотропной*, а затем в результате синерезиса, уплотненной структуры. Вторым путем приводит к образованию осадка, минуя указанные стадии. Тиксотропная и уплотненная структура, а также осадок являются коагуляционными системами. Гели, образованные из растворов ВМС, называются *студнями*.

С течением времени сольватные оболочки в местах контакта частиц утончаются и могут совсем исчезнуть. Частицы будут срастаться, образуя конденсационно-кристаллизационные структуры. Возможны случаи, когда подобная структура образуется непосредственно из тиксотропной структуры.

Обычно в коллоидных системах образуются *структуры смешанного типа*, в которых в первый период преобладают коагуляционные контакты. Постепенно эти связи между частицами упрочняются, и происходит переход к конденсационно-кристаллизационной структуре.

Тела, деформация которых происходит под действием силы тяжести, называются текучими или вязкими. В соответствии с реологическими свойствами все реальные тела принято делить на *жидкообразные* и *твердообразные*. Жидкообразные тела текут под воздействием любого внешнего напряжения – необходимое для разрушения структуры напряжение отсутствует, т.е. *предел текучести* $P_T = 0$. *Течение* – это вид деформации, при котором величина деформации непрерывно увеличивается под действием постоянного давления. Для разрушения структуры твердообразных дисперсных систем и их течения необходимо приложить напряжение, превышающее предел текучести, т.е. $P_T > 0$ (см. табл. 1). Для типичных твердообразных тел характерен значительный предел текучести.

Характер образующихся структур определяет структурно-механические свойства системы, в том числе ее вязкость. *Вязкостью* (или динамической вязкостью, η) называют внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга. Вязкость характеризует все виды сопротивления течению тела и однозначно определяет реологические свойства идеальных жидкостей. Вязкость воды при 20,5°C составляет 0.001 Па·с или 0.01 П (пуаз). Вязкость газов примерно в пятьдесят раз меньше, чем у воды, а у высоковязких жидкостей – в тысячи раз больше. У твердых тел значения $\eta \geq 10^{15} \div 10^{20}$ Па·с. Жидкообразные тела, вязкость которых в соответствии с *законом Ньютона* (см. табл. 1) не зависит от напряжения сдвига, называют *ньютоновскими*. Течение *неньютоновских* жидкостей не описывается уравнением Ньютона.

Величина обратная вязкости – *текучесть* (T) характеризует подвижность жидкообразных тел:

$$T = 1/\eta.$$

В технологических расчетах также встречается понятие *кинематической вязкости*:

$$n = \eta/\gamma,$$

где γ – плотность жидкости.

Величину n более удобно использовать при расчетах гидродинамических критериев течения жидкообразных систем, учет которых необходим для рационального выбора конструкций аппаратов и трубопроводов. Кинематическая вязкость в системе «Си» имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}$.

В зависимости от того описывается ли поведение реального тела *уравнением Бингама* (см. табл. 1), твердообразные системы подразделяются на *бингамовские* и *небингамовские*. По реологическим свойствам к бингамовским системам очень близки пульпы, шламы, консистентные смазки, зубные пасты, масляные краски, пасты из глины.

ЗАКОНЫ РЕОЛОГИИ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Реология изучает механические свойства систем по проявлению деформации тел под действием механических нагрузок. *Деформация* – это относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. *Напряжение*, вызывающее деформацию тела, по физическому смыслу представляет собой давление и определяется отношением силы к площади, на которую она действует. По направлению приложения силы различают *нормальные напряжения* (сила направлена перпендикулярно к поверхности тела) и *тангенциальные напряжения* (сила направлена по касательной к поверхности). Соответственно существуют два основных вида деформации: *растяжение* (или сжатие) и *сдвиг*. Основные типы деформации представлены на схеме 2.

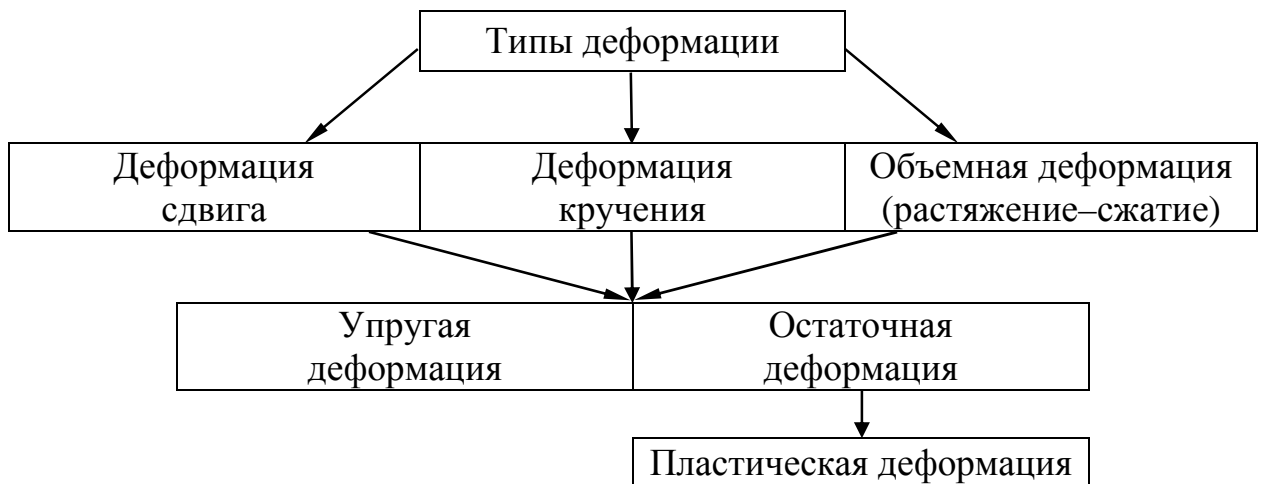


Схема 1. Основные типы деформации

При *упругой деформации* структура тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения) – эта деформация обратима. При *остаточной деформации* изменения в системе остаются и после снятия нагрузки – такая деформация необратима. Остаточная деформация, при которой не про-

исходит разрушения тела, называется *пластической*.

Соответствие характера деформации виду напряжения подтверждает *первая аксиома реологии*: при всестороннем равномерном (изотропном) сжатии все материальные системы ведут себя одинаково – как идеальные упругие тела. При снятии нагрузки тело принимает первоначальную форму, т.е. изотропное сжатие не позволяет выявить различия в структуре тел.

Согласно *второй аксиоме реологии* любая материальная система обладает всеми реологическими свойствами (вязкость, упругость, пластичность, прочность), которые проявляются при сдвиговой деформации, наиболее важной в реологических исследованиях.

Деформация сдвига под действием напряжения P определяется *относительным сдвигом* g . Схематическое изображение деформации сдвига приведено на рис.1. Относительный сдвиг равен тангенсу угла сдвига β .

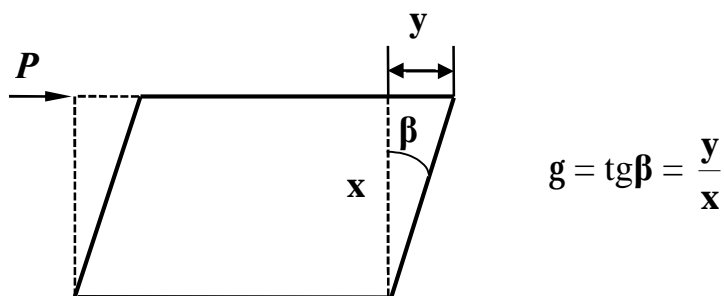


Рис. 1. Схематическое изображение деформации сдвига

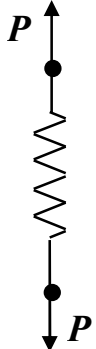
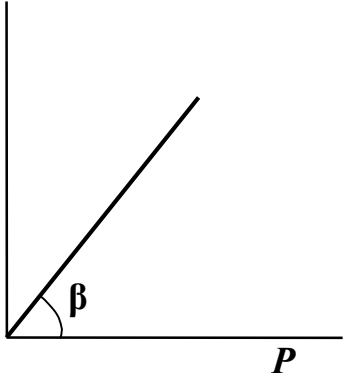
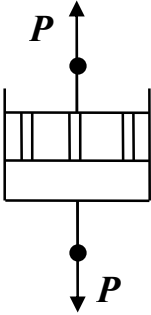
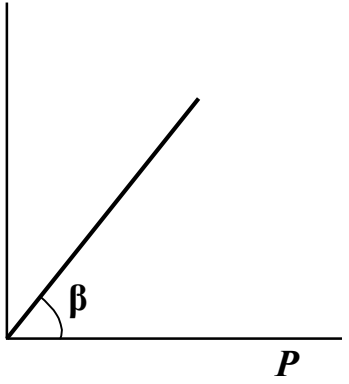

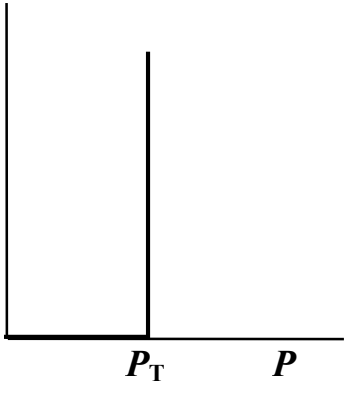
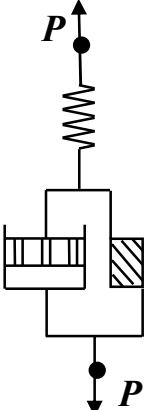
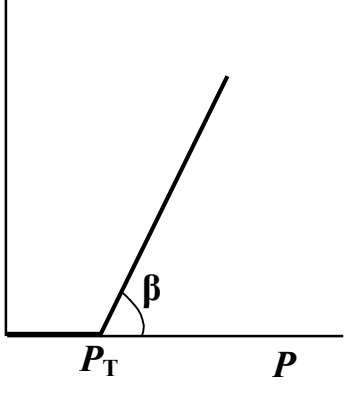
В реологии структурно-механические свойства реальных тел и материалов представляют в виде реологических моделей, которые базируются на трех основных идеальных законах, связывающих напряжение с деформацией. Им соответствуют элементарные модели: идеально упругое тело Гука, идеально вязкое тело Ньютона и идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона. Схемы реологических моделей, уравнения, описывающие их поведение под действием напряжения, а также графические зависимости $dg/d\tau = f(P)$ или $g = f(P)$, которые называются *реологическими кривыми* (или *кривыми течения*) представлены в табл.1. Реологические кривые часто приводятся также в координатах $\eta = f(P)$.

Идеально упругое тело Гука представляют в виде спиральной пружины. После снятия нагрузки такая система мгновенно переходит в первоначальное состояние, т.е. тело приобретает исходную форму. В соответствии с *законом Гука* деформация g в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига P :

$$P = E g,$$

где E – *модуль Юнга* (или *модуль сдвига*), количественно отражающий упругие свойства материала. Значение E определяется как котангенс угла наклона графика зависимости $P = f(g)$ к оси напряжения. Для молекулярных кристаллов $E \approx 10^9$ Па, для ковалентных кристаллов и металлов $E \approx 10^{11}$ Па.

Основные реологические модели

Наименование модели	Схема модели	Уравнение	Реологическая кривая
Идеально упругое тело Гука (консервативная система)		Закон Гука: $P = E g$ $E = \text{ctg}\beta$ E – модуль Юнга	
Идеально вязкое тело Ньютона (диссипативная система)		Закон Ньютона: $P = \eta \frac{dg}{d\tau}$ $\eta = \text{ctg}\beta$ η – динамическая вязкость	
Идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона (диссипативная система)		При $P < P_T$ $g = 0$ и $\frac{dg}{d\tau} = 0$; при $P = P_T$ $g > 0$ и $\frac{dg}{d\tau} > 0$ P_T – предел текучести	
Вязко-пластическое тело Бингама		Уравнение Бингама: $P = P_T + \eta^* \frac{dg}{d\tau}$ $\eta^* = \text{ctg}\beta$ η^* – пластическая вязкость	

Идеально вязкое тело Ньютона изображают в виде поршня с отверстиями, помещенного в цилиндр с жидкостью. Идеально вязкая жидкость течет в соответствии с законом Ньютона: при ламинарном течении жидкости с вязкостью η через сечение площадью S сила вязкостного сопротивления F пропорциональна *градиенту скорости течения* du/dx :

$$F = \eta S du/dx.$$

Величина du/dx – производная скорости течения u по координате x , нормальной к потоку. Согласно рис. 1, скорость течения системы определяется соотношением $u = y/\tau$ и изменяется в зависимости от координаты x . Так как координата x и время являются независимыми переменными, то:

$$du/dx = dg/d\tau.$$

Учитывая, что $P = F/S$, формулировку закона Ньютона можно представить в ином виде: напряжение сдвига пропорционально *скорости деформации* $dg/d\tau$:

$$P = \eta dg/d\tau.$$

Значение η определяется как котангенс угла наклона графика зависимости $P = f(dg/d\tau)$ к оси напряжения.

Идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона представляется как находящееся на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от силы, перпендикулярной поверхности. В основе этой модели лежит закон сухого трения, в соответствии с которым деформация отсутствует, если напряжение сдвига меньше некоторой величины P_T , т.е. при $P < P_T$ значения $g = 0$ и $dg/d\tau = 0$. Величина P_T называется пределом текучести и характеризует усилие, необходимое для разрушения структуры тела, т.е. ее прочность. К идеально пластическому телу не может быть приложено напряжение, превышающее предел текучести. Если напряжение достигнет значения P_T , то структура разрушается, после чего сопротивление напряжению полностью отсутствует. Развиваемая при этом деформация идеально пластического тела не имеет предела, и течение происходит с любой скоростью, т.е. при $P = P_T$ значения $g > 0$ и $dg/d\tau > 0$.

Многообразные реологические свойства реальных тел можно моделировать с помощью различных сочетаний рассмотренных идеальных моделей. Примером тела, проявляющего в зависимости от напряжения вязкие или упругие свойства, является **вязкопластическая модель Бингама**, которая представляет собой комбинацию из всех трех идеальных элементов. Схема модели Бингама и кривая течения для нее приведены в табл. 1. В модели Бингама при малых напряжениях развиваются только упругие деформации и при $P < P_T$ величина $dg/d\tau = 0$. При достижении $P > P_T$ имеет место пластическая деформация, растущая до бесконечности, и вязкопластическое тело начинает течь. Напряжение P как бы разбивается на две составляющие, сложение которых приводит к уравнению Бингама:

$$P = P_T + \eta^* dg/d\tau,$$

где η^* – *пластическая вязкость*.

Значение η^* , так же как и η , определяется как котангенс угла наклона графика зависимости $P = f(dg/dt)$ к оси напряжения, однако по физическому смыслу пластическая вязкость отличается от ньютоновской. Эти величины связывает выражение:

$$\eta = \eta^* + \frac{P_T}{dg/dt}.$$

Величина η^* является частью ньютоновской вязкости и не учитывает прочности структуры, характеризуемой пределом текучести P_T , но отражает скорость ее разрушения.

ВЯЗКОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Основы теории вязкости жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем разработаны Эйнштейном. В дисперсионной среде с вязкостью η_0 твердые частицы дисперсной фазы вследствие сил трения при сдвиге приобретают дополнительное вращательное движение, приводящее к рассеянию энергии, в результате которого вязкость дисперсной системы возрастает. Разбавленные агрегативно устойчивые дисперсные системы являются ньютоновскими жидкостями, их вязкость η линейно связана с *объемной долей дисперсной фазы* j и не зависит от дисперсности:

$$z = z_0(1 + \beta j). \quad (1)$$

Для *относительной* $\eta_{\text{отн}}$ и *удельной* $\eta_{\text{уд}}$ вязкости дисперсной системы уравнение Эйнштейна соответственно принимает вид:

$$z_{\text{уд}} = z/z_0 = 1 + \beta j \quad (2)$$

$$\text{и } z_{\text{уд}} = \frac{z - z_0}{z_0} = \beta j. \quad (3)$$

Коэффициент при j в уравнении Эйнштейна зависит от формы частиц дисперсной фазы: для сферических частиц $\alpha = 2,5$. Как правило, для частиц несферической формы $\alpha > 2,5$.

Уравнение Эйнштейна (1) предполагает, что система несжимаема, находится в режиме ламинарного течения, скольжение между частицами и жидкостью минимально, отсутствует взаимодействие между частицами. Данное уравнение не учитывает *адсорбционные, сольватные и двойные электрические поверхностные слои* у частиц дисперсной фазы, наличие которых может привести к увеличению вязкости. Так как поверхностные слои не изменяют форму частиц, то их влияние можно учесть, увеличив объемную долю дисперсной фазы на объем сольватной оболочки.

При значительных отклонениях формы частиц от сферической система может превратиться в неньютоновскую жидкость, вязкость которой зависит от напряжения сдвига. Например, если частицы, имеющие вытянутую палочкообразную форму, ориентируются в потоке, то вязкость системы уменьшается с увеличением скорости течения (рис. 2).

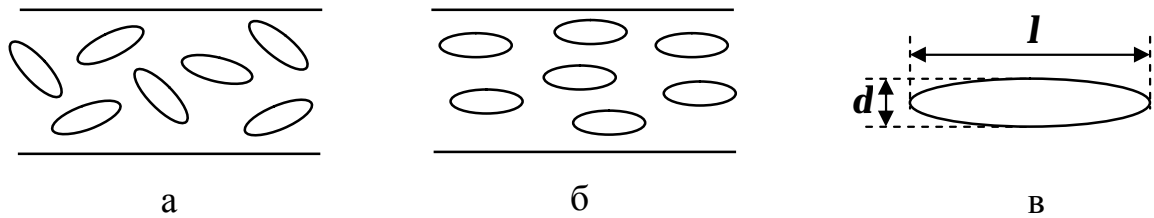


Рис. 2. Ориентация палочкообразных частиц (эллипсоидов) в потоке при малых (а) и больших (б) скоростях течения и фиксация их размеров (в)

Кроме того, изменение значения α также может быть обусловлено взаимным столкновением частиц и местной турбулизацией текущей жидкости, вызванной повышенным сопротивлением движению несферической частицы. Взаимодействие гидродинамических потоков и столкновения коллоидных частиц учтены в уравнении Ванда:

$$\alpha = \alpha_0 (1 + 2,5j + 7,349j^2).$$

Наличие вращательного броуновского движения также осложняет зависимость вязкости коллоидной системы от концентрации дисперсной фазы. Палочкообразные вращающиеся частицы можно рассматривать как мешалки, создающие около себя дополнительные гидродинамические потоки. При этом объем вращения превышает объем самой частицы. Для дисперсных систем с частицами, имеющими форму эллипсоида с размерами l и d , применимо уравнение Куна:

$$\alpha = \alpha_0 \left(\frac{e}{e} \mathbf{1} + \frac{a}{e} 2,5 + \frac{1}{16} f^2 \frac{\ddot{\theta}}{\theta} \frac{\dot{u}}{u} \right),$$

где f – отношение полуосей эллипсоида, $f = l/d$.

Из вышеприведенного выражения следует, что чем сильнее форма частицы отличается от сферической, тем выше вязкость коллоидного раствора при одном и том же значении объемной доли.

Разрабатывая теорию вязкости зелей, М. Смолуховский установил, что вязкость коллоидных растворов зависит от величины *электрокинетического потенциала* χ . Это явление получило название *электровязкостного эффекта*, который появляется и исчезает вместе с электрокинетическим потенциалом. Согласно уравнению Смолуховского увеличение эффективного радиуса частицы r приводит к понижению вязкости:

$$\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} = aj \left(\frac{e}{e} \mathbf{1} + \frac{1}{c\alpha_0 r^2} \frac{a}{e} \frac{e}{2p} \frac{\ddot{\theta}^2}{\theta} \frac{\dot{u}}{u} \right),$$

где j – объемная доля дисперсной фазы, a – коэффициент, зависящий от формы частиц, c – удельная электропроводность, e – диэлектрическая проницаемость среды.

Уравнения Ванда и Куна для коллоидных систем со сферическими частицами, а уравнение Смолуховского при отсутствии электровязкостного эффекта, преобразуются в уравнение Эйнштейна (3).

Одной из отличительных особенностей ВМС является гибкость их молекул, которые способны в растворах принимать различную форму в пределах от свернутого клубка до вытянутой палочки. Это обуславливает наличие у полимеров высокоэластических свойств. Зависимость вязкости от концентрации растворов полимеров часто не подчиняется уравнению Эйнштейна. Значения α для растворов ВМС оказываются значительно больше, чем 2.5 ($\alpha = 100 \div 300$). Однако, несмотря на ограничения, теория Эйнштейна описывает свойства разбавленных растворов полимеров, и в частности зависимости их вязкости от концентрации. Эти зависимости используются при определении молекулярной массы полимеров, что обуславливает их практическую значимость. Для растворов полимеров, имеющих палочкообразные макромолекулы с короткими и жесткими цепями, справедливо уравнение Штаудингера, согласно которому *приведенная вязкость* $\eta_{\text{прив}}$ не зависит от концентрации ВМС c и пропорциональна его молекулярной массе M :

$$\eta_{\text{прив}} = K M.$$

Приведенная вязкость определяется по соотношению:

$$\zeta_{\text{прив}} = \zeta_{\text{уд}}/c = \frac{\zeta - \zeta_0}{\zeta_0 c}. \quad (4)$$

Для гибких макромолекул, которые способны сворачиваться в клубок, включающий большое количество растворителя, зависимость $\eta_{\text{прив}} = f(c)$ оказывается нелинейной. С увеличением содержания ВМС вязкость раствора возрастает по кривой, обращенной выпуклостью к оси концентраций. Поэтому широкое распространение получило соотношение Марка-Куна-Хаувинка, связывающее молекулярную массу полимера с *характеристической вязкостью* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{уд}}/c) = K M^a, \quad (5)$$

где K и a – величины, постоянные для полимеров одного гомологического ряда и растворителя. Характеристическая вязкость учитывает прирост вязкости раствора, связанный с наличием макрочастиц и их вращением, и определяется экстраполяцией зависимости $\eta_{\text{прив}} = f(c)$ к нулевому значению концентрации. Константу K определяют независимым методом, например, по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда. Постоянная a отражает форму и плотность клубка макромолекулы и зависит от природы растворителя.

Выше было отмечено, что при течении между слоями возникает сила внутреннего трения, причиной которого является межмолекулярное взаимодействие близко расположенных молекул. Повышение температуры приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия вследствие теплового расширения жидкостей и увеличения энергии теплового движения. В связи с этим при нагревании внутреннее трение снижается и вязкость дисперсных систем, как правило, уменьшается. Так, вязкость воды при изменении температуры на 1°C изменяется на $2 \div 3 \%$. Значения вязкости имеют смысл только при конкретно указанной температуре. Температурная зависимость вязкости

низкомолекулярных жидкостей и жидких разбавленных дисперсных систем подчиняется уравнению Френкеля:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

где A – постоянная, зависящая от природы жидкости и дисперсной фазы; E – энергия активации вязкого течения, Дж/моль, т.е. работа которую необходимо затратить для того, чтобы молекулы могли перемещаться относительно друг друга.

По линейной зависимости логарифма динамической вязкости от обратной температуры в узком интервале температур можно найти значение E . Энергия активации вязкого течения обычно не превышает 25 кДж/моль. Для растворов полимеров величина E зависит от факторов, определяющих гибкость и силу взаимодействия макромолекул (микроструктура молекулярных цепей, степень их разветвленности, наличие полярных групп и др.). Для структурированных жидкостей значения вязкости, определенные при различных температурах в ходе нагревания, могут не совпадать с величинами вязкости, полученными при тех же температурах, но при охлаждении системы. Это явление, которое называется *температурным гистерезисом вязкости*, связано с тем, что скорость разрушения структуры при нагревании и скорость ее формирования при охлаждении системы, различаются. В ряде случаев повышение температуры приводит к увеличению вязкости растворов ВМС. Например, для полимеров с длинными неразветвленными молекулярными цепями интенсификация теплового движения макромолекул препятствует их ориентации в потоке, и вязкость системы возрастает.

На вязкостные свойства растворов полимеров существенное влияние оказывает состав и физико-химические характеристики среды. ВМС, которые содержат способные к электролитической диссоциации в полярных растворителях ионогенные группы, называются *высокомолекулярными электролитами* или *полиэлектролитами*. Ионогенные группы полиэлектролитов могут иметь как кислотный, так и основной характер. Полиэлектролиты, одновременно содержащие и кислотные, и основные группы, называются *амфотерными* или *полиамфолитами*. К полиамфолитам относятся белки и большинство биополимеров. Одним из весьма распространенных полиамфолитов является желатин – продукт переработки фибриллярного белка коллагена.

Наличие заряженных группировок в молекулах обуславливает особые гидродинамические свойства растворов полиамфолитов. Их поведение в значительной степени зависит от величины pH среды и *ионной силы*. При определенной концентрации ионов водорода молекула полиамфолита становится в целом электронейтральна – количество ионизированных основных групп равно количеству ионизированных кислотных групп. При этом число как тех, так и других групп минимально. Такое состояние является изоэлектрическим, а соответствующее значение pH , которое является основной характеристикой полиамфолита, называется *изоэлектрической точкой*.

При изучении зависимости вязкости раствора полиамфолита от pH сре-

ды установлено, что её минимум отвечает изоэлектрическому состоянию, при котором макромолекулы свернуты в наиболее плотные клубки. Такая структура незначительно препятствует течению жидкости. Способность полиионов к изменению конформаций определяется гибкостью полимерной цепи, которая обусловлена свободным вращением атомных групп или отдельных участков цепи вокруг одинарной связи и наличием ионизированных групп, расположенных вдоль основной цепи. При изменении рН среды по сравнению с изоэлектрической точкой вязкость системы возрастает, так как клубки увеличиваются в объёме вследствие распрямления макромолекул. Таким образом, по зависимости вязкости раствора полиамфолита от рН среды можно определить значение изоэлектрической точки.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Большинство реальных жидкообразных дисперсных систем не подчиняются уравнениям Ньютона и Эйнштейна. Это системы с частицами, имеющими несферическую форму и способными деформироваться, а также структурированные дисперсные системы. Кроме того, с увеличением концентрации дисперсной фазы усиливается взаимодействие между частицами, что приводит к значительному отклонению от уравнения Эйнштейна, и поведение структурированной жидкообразной системы отличается от поведения ньютоновской жидкости – для них наблюдается зависимость вязкости от напряжения сдвига. Кривые течения для структурированных жидкостей имеют вид, изображенный на рис. 3.

Свойства структурированных жидкообразных систем могут быть охарактеризованы тремя величинами вязкости. Две из них не зависят от напряжения сдвига и являются ньютоновскими вязкостями: η_{\max} – для неразрушенной структуры и η_{\min} – для предельно разрушенной системы. Значения η_{\max} и η_{\min} могут различаться на несколько порядков. Чем больше разность между ними, тем прочнее структура материала.

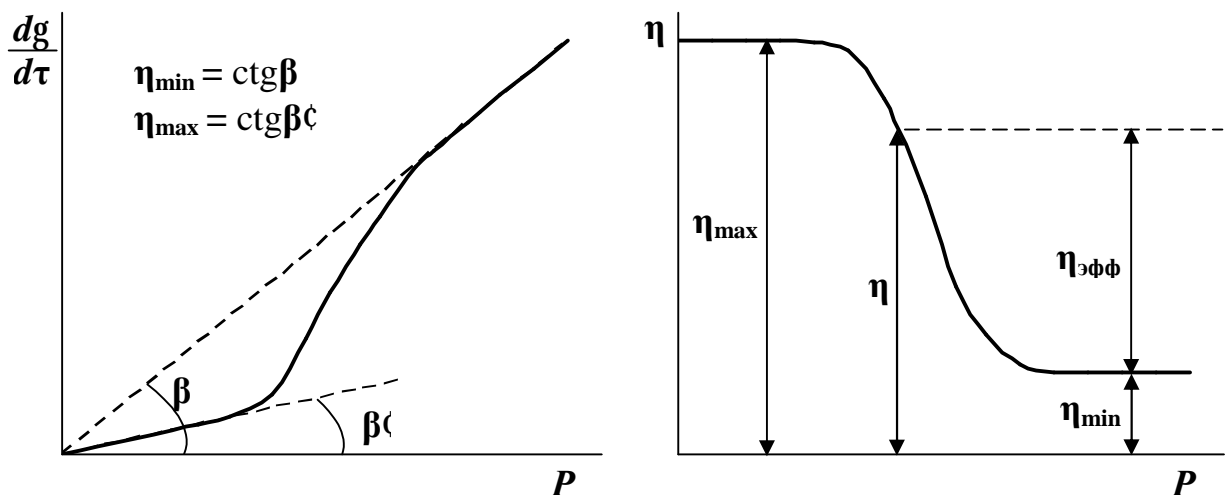


Рис. 3. Реологические кривые для структурированных жидкостей

Для характеристики течения таких жидкообразных систем используют *эффективную* (или *структурную*) вязкость ($\eta_{эфф}$), которая в отличие от пластической вязкости η^* (см. уравнение Бингама), является переменной и зависит от напряжения сдвига. Величина $\eta_{эфф}$ характеризует добавочное сопротивление течению жидкости со стороны сеткообразных структур. Таким образом, вязкость структурированных жидкостей можно рассматривать как сумму вязкости, обусловленной ньютоновским течением неструктурированной жидкости, и эффективной вязкости: $\eta = \eta_{min} + \eta_{эфф}$. Экстраполяция линейного участка на зависимости $dg/d\tau = f(P)$, отвечающего минимальной вязкости η_{min} , обычно приводит в начало координат.

В агрегативно устойчивой дисперсной системе после оседания частиц образуется плотный осадок, и структурирование системы не происходит, т.е. каркас из частиц дисперсной фазы не формируется. В агрегативно неустойчивой системе выделяется рыхлый осадок, занимающий большой объем. Поэтому получается система с концентрацией дисперсной фазы, которая отвечает образованию структурной сетки из частиц, подверженных броуновскому движению. Вследствие наличия контакта частиц друг с другом для выхода из структурного каркаса им необходимо преодолеть энергетический барьер, поэтому для такой структурированной системы характерен предел текучести. По Ребиндеру поведение реальных дисперсных систем, имеющих предел текучести, описывается реологическими кривыми, представленными на рис. 4.

При малых нагрузках (участок I) контакты между частицами практически не нарушаются – система обладает очень высокой вязкостью и ведет себя как твердообразная. Под действием броуновского движения структурные элементы в системе разрушаются и снова восстанавливаются. С увеличением напряжения сдвига вероятность разрушения структуры возрастает. При нагрузке равной *статическому предельному напряжению сдвига* ($P_{ст}$) структура раскалывается на отдельные участки и наблюдается деформация сдвига.

Участок II реологической кривой отвечает состоянию, когда течение происходит фактически при неразрушенной структуре, т.е. она успевает обратимо восстановиться. Однако процесс разрушения и восстановления контактов имеет направленность и происходит медленное вязкопластическое течение – *ползучесть*. В этом случае наблюдаются небольшие деформации, а вязкость в системе практически не изменяется и имеет высокие значения.

При увеличении напряжения структура разрушается и восстанавливаться не успевает. Суммарная вязкость системы при этом уменьшается (участок III), что отражается резким подъемом кривой на зависимости $dg/d\tau = f(P)$ и увеличением угла ее наклона. Экстраполяция этой части кривой к оси напряжений позволяет получить значение предельного напряжения сдвига P_T (предела текучести в уравнении Бингама), соответствующего началу интенсивного разрушения системы.

Наконец при достижении *динамического предельного напряжения сдвига* ($P_{дин}$) остатки структуры полностью распадаются до отдельных коллоидных частиц или макромолекул. Начиная с этого момента, система про-

являет свойства неструктурированной ньютоновской жидкости (участок IV).

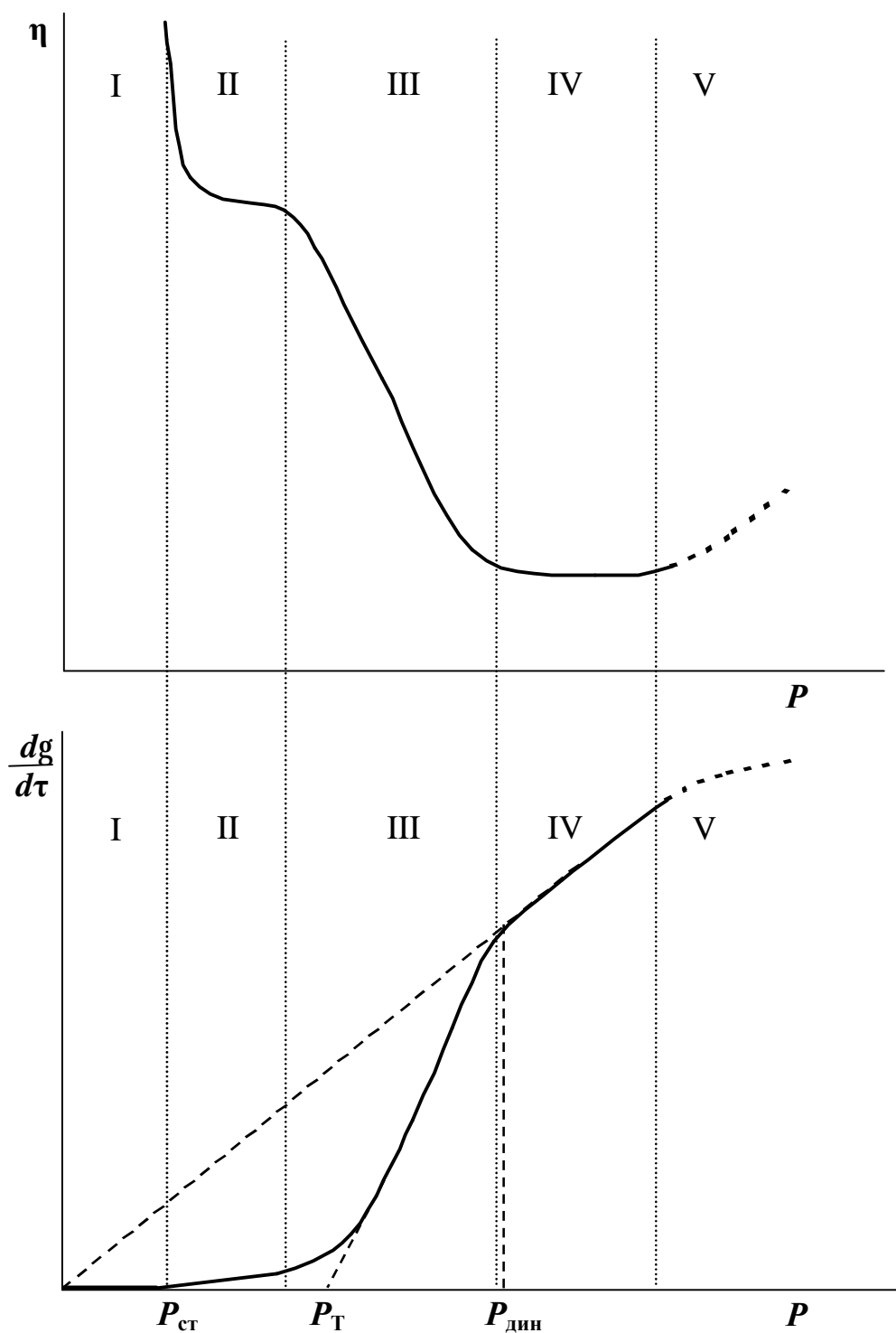


Рис. 4. Полные реологические кривые для структурированной системы

При последующем увеличении напряжения сдвига наблюдается отклонение от закона Ньютона и увеличение вязкости, что связано с возникновением турбулентности потока жидкости (участок V). Иногда раннее появление турбулентного течения не позволяет реализоваться участку IV.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

Одним из основных экспериментальных методов определения вязкости жидкообразных систем является *вискозиметрия*. Используемые для измерения вязкости специальные приборы называются *вискозиметрами*.

Согласно закону Пуазейля, при течении определенного объема жидкости V с вязкостью η по капилляру вискозиметра длиной L и радиусом r за время τ и при разнице давлений на концах капилляра DP объемная скорость течения жидкости U будет определяться соотношением:

$$U = \frac{V}{\Phi} = \frac{pr^4}{8\eta L} = DP. \quad (7)$$

В вискозиметре время истечения растворителя τ_0 или исследуемого раствора τ зависит от высоты уровня жидкости в капилляре h и плотности жидкости ρ . Так как $DP = cgh$, то выражение (7) для исследуемого раствора с плотностью ρ и растворителя с плотностью ρ_0 можно представить в виде:

$$\tau = \zeta \frac{\eta g h p r^4}{8 \eta V L} \div \Phi c \quad \text{и} \quad \tau_0 = \zeta \frac{\eta g h p r^4}{8 \eta V L} \div \Phi_0 c_0.$$

При истечении в вискозиметре одинаковых объемов жидкостей только под действием силы тяжести выполняются соотношения:

$$\frac{\tau}{c\Phi} = \frac{\tau_0}{c_0\Phi_0} = K_{\text{виск}} \quad \text{или} \\ \tau_0 = K_{\text{виск}} c_0 \Phi_0 \quad \text{и} \quad \tau = K_{\text{виск}} c\Phi, \quad (8)$$

где $K_{\text{виск}}$ – постоянная вискозиметра, которая определяется экспериментально по времени истечения жидкости, вязкость которой известна (обычно по растворителю).

Разницей в плотностях растворителя и разбавленной дисперсной системы можно пренебречь, т.е. $\rho_0 \approx \rho$. Тогда вязкость исследуемой системы можно определить по уравнению, являющемуся следствием из закона Пуазейля:

$$\tau = \tau_0 \frac{\Phi}{\Phi_0}. \quad (9)$$

Для определения вязкости маловязких жидкостей наиболее часто применяются капиллярные вискозиметры, разнообразные по конструкции. Вязкость в таких вискозиметрах может измеряться как при помощи специально создаваемого внешнего давления, так и за счет гидростатического давления исследуемой жидкости (вискозиметры Оствальда, ВПЖ и др.). Существует группа вискозиметров, которые могут использоваться лишь при наличии устройства, создающего внешнее давление (вискозиметры Убеллоде).

Рассмотрим устройство и принцип работы **капиллярного вискозиметра ВПЖ-2** (рис. 5). Вискозиметр состоит из двух колен, в одно из которых впаяны капилляр 1 и полые шарики 2 с метками. Это колено впаяно в резервуар 3, который соединен с другим коленом вискозиметра 4, представляющим собой широкую трубку. Через колено 4 в резервуар 3 вводят опре-

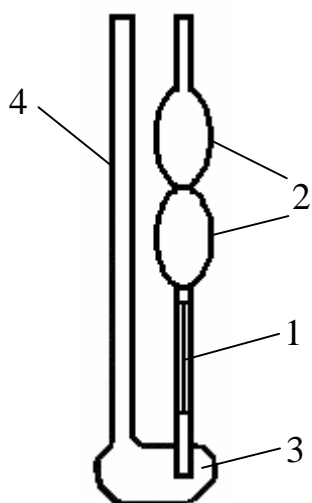


Рис. 5. Капиллярный вискозиметр ВПЖ-2

кости так, чтобы оба шарика были заполнены до половины (линия АВ). Подъем жидкости следует осуществлять осторожно, чтобы избежать вспенивания жидкости и образования пузырей. Заполненный вискозиметр помещают в термостат и присоединяют колено без капилляра с помощью резинового шланга к системе вакуумирования. Это колено снабжено расширением 1, предотвращающим попадание жидкости в коммуникации вакуумной установки. Затем поднимают уровень жидкости в колене с капилляром 4 выше метки «а» и при заданном вакууме фиксируют время истечения жидкости от метки «а» до метки «б». Очевидно, что жидкость течет через капилляр под действием как внешнего давлением, так и гидростатического давления, которое падает по мере протекания жидкости.

В ряде случаев высокая скорость сдвига приводит к несоответствию экспериментально определенной вязкости системы ее истинному значению, что может быть связано с межмолекулярными взаимодействиями, т.е. с наличием структурной составляющей вязкости, а также с ориентацией и деформацией макромолекул. Поэтому возникает необходимость в применении вискозиметров, позволяющих измерять вязкость при малых скоростях сдвига. Для этих целей подходят ротационные вискозиметры, которые используются для измерения вязкости высоковязких жидкостей и дисперсных систем.

На рис. 7 представлена схема **магнитного ротационного вискозиметра**. Вискозиметр представляет собой цилиндрический резервуар 1, заполненный исследуемой жидкостью 2, в которой свободно плавает ротор 3. Ротор 3

деленный объем исследуемой жидкости, и при необходимости помещают вискозиметр в термостат на 10÷15 минут. Затем с помощью резиновой груши уровень жидкости поднимают так, чтобы верхний шарик был заполнен на одну треть объема. После этого измеряют время свободного истечения жидкости от верхней метки вискозиметра до нижней.

Вискозиметр Убеллоде (рис.6) представляет собой U-образную трубку, каждое колено которой содержит расположенные на одном уровне и одинаковые по размеру шарики 2 и 3. В одно колено вискозиметра впаян капилляр 4, через который под давлением протекает жидкость. Исследуемую жидкость через воронку заливают в колено без капилляра. С помощью резиновой груши поднимают уровень жидкости так, чтобы оба шарика были заполнены до половины (линия АВ).

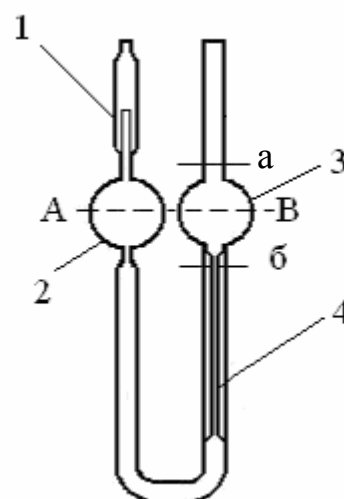


Рис. 6. Вискозиметр Убеллоде

заполнен эталонной жидкостью 4, в которую погружен поплавок 5 с постоянным магнитом 6.

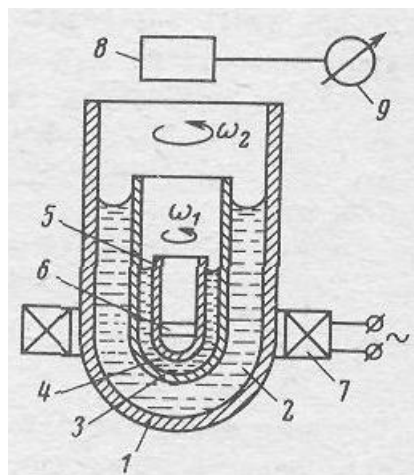


Рис. 7. Магнитный ротационный вискозиметр

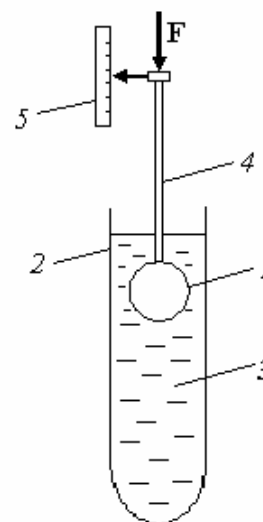


Рис. 8. Шариковый вискозиметр

Вискозиметр снабжен источником вращающегося магнитного поля 7, в качестве которого используется магнитная мешалка. Датчик 8 и указатель 9 представляют собой систему измерения угловой скорости вращения ротора ω_p . При работе вискозиметра поплавок 5 за счет взаимодействия магнита 6 с вращающимся с угловой скоростью ω_m магнитным полем (от источника 7) приходит в режим синхронного вращения и увлекает за собой эталонную жидкость 4 и цилиндрический ротор 3. Вращение ротора тормозится силами вязкости, возникающими в исследуемой жидкости 2, поэтому ротор вращается с угловой скоростью $\omega_p < \omega_m$. Тогда:

$$\frac{z_2}{z_1} = \kappa \frac{\dot{\epsilon}_{\omega_p}}{\dot{\epsilon}_{\omega_m}} - 1 \dot{u},$$

где η_1 – вязкость эталонной жидкости; η_2 – вязкость исследуемой системы; κ – конструктивный коэффициент вискозиметра, значение которого находится из соотношения ω_p/ω_m при $\eta_1 = \eta_2$. В качестве эталонной жидкости используется жидкость, вязкость которой известна с высокой точностью.

В **шариковых вискозиметрах** вязкость определяется по скорости прохождения свободно падающего шарика или по скорости деформации жидкости при вдавливании в нее с заданной силой шарика (рис. 8). Шарик 1, укрепленный на штоке 4, вдавливают с заданной силой F в исследуемый раствор 3, помещенный в цилиндрический сосуд 2 со строго постоянным по высоте внутренним диаметром. Скорость деформации (вдавливания) измеряют по шкале 5, фиксируя время прохождения определенного числа делений шкалы. Прибор позволяет получать зависимости деформации от времени. Значения вязкости могут быть определены при калибровке вискозиметра по жидкости с известными реологическими свойствами.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа №1. Исследование зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации

Цель работы: провести исследование зависимости вязкости полимера от его концентрации при постоянной температуре, проверить применимость уравнения Эйнштейна к данной системе.

Приборы и реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, водные растворы крахмала, желатина, агар-агара, поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы в ацетоне и полистирола в толуоле, набор посуды для приготовления растворов.

Выполнение работы. При работе с вискозиметром необходимо соблюдать особую осторожность. Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены на стр. 19. Перед началом работы следует внимательно осмотреть вискозиметр и всю стеклянную посуду, они не должны быть надбитыми или треснувшими.

Тщательно промывают вискозиметр дистиллированной водой. Из указанной преподавателем исходной системы готовят 5÷6 растворов различной концентрации. Первоначально измеряют время истечения растворителя, а затем приготовленных растворов. Измерения времени истечения следует проводить в порядке возрастания концентрации растворов. В данном случае после очередного опыта вискозиметр можно не мыть. Время истечения каждого раствора фиксируют 3÷4 раза.

Для исследуемых растворов по концентрации рассчитывают объемную долю дисперсной фазы j , Объемная доля определяется как отношение объема дисперсной фазы $V_{д.ф.}$ к объему дисперсной системы $V_{д.с.}$. Значение $V_{д.ф.}$ определяется как:

$$V_{д.ф.} = \frac{m_{д.ф.}}{\rho_{д.ф.}} = \frac{c_i V_{д.с.} \rho_{д.с.}}{100 \rho_{д.ф.}}$$

Для водных растворов $\rho_{д.с.} \approx 1$, поэтому в данном случае:

$$j = \frac{V_{д.ф.}}{V_{д.с.}} = \frac{c_i}{100 \rho_{д.ф.}}, \quad (10)$$

где c_i – концентрация раствора полимера, мас. %, $\rho_{д.ф.}$ – плотность дисперсной фазы. Плотности веществ приведены в табл. 1 «Приложения».

По уравнению (9) рассчитывают величины вязкости исследуемых систем η , а по выражению (3) – удельную вязкость $\eta_{уд}$. Температурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. 14 в «Приложении».

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

№	Объем раствора полимера, мл	Объем растворителя, мл	Концентрация раствора c_i , мас. %	Объемная доля дисперсной фазы φ	Время истечения t , с	h , Па·с	$h_{уд}$

По результатам расчетов строят графики зависимости $\eta = f(j)$ и (или) $\eta_{уд} = f(j)$, на основании которых делают вывод о применимости уравнения Эйнштейна к изучаемой системе. По построенным зависимостям (рис. 9) определяют значение коэффициента a и делают вывод о форме частиц.

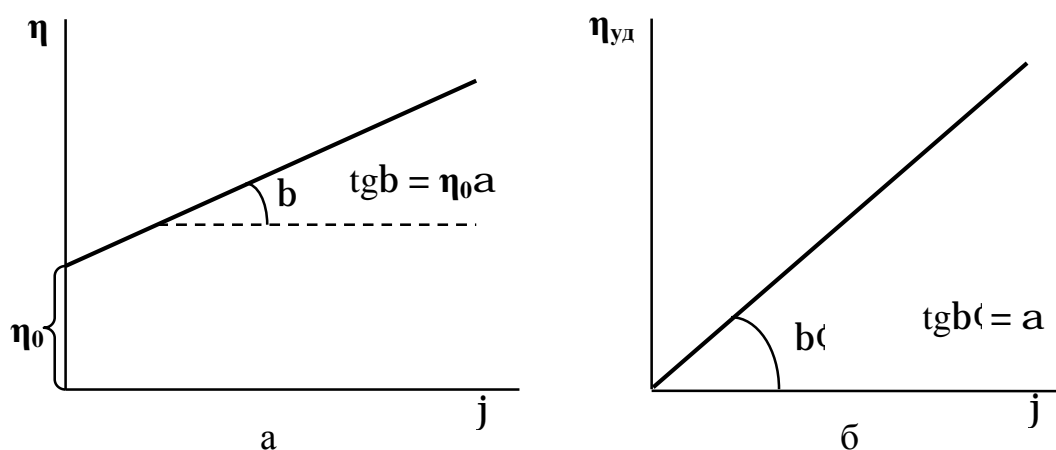


Рис. 9. Зависимость динамической (а) и удельной (б) вязкости от объемной доли дисперсной фазы для систем, подчиняющихся уравнению Эйнштейна

Работа №2. Определение молекулярной массы полимера

Цель работы: провести исследование зависимости вязкости полимера от его концентрации, рассчитать молекулярную массу полимера.

Приборы и реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, водные растворы поливинилового спирта или карбоксиметилцеллюлозы, растворы полимеров в ацетоне или в толуоле, набор посуды для приготовления растворов.

Выполнение работы. При работе с вискозиметром следует соблюдать особую осторожность. Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены на стр. 19. Перед началом работы необходимо внимательно осмотреть вискозиметр и всю стеклянную посуду, они не должны быть надбитыми или треснувшими. Исследовать реологические свойства растворов полимеров в органических растворителях следует под тягой, набирать раствор в вискозиметр только с помощью резиновой груши. Готовить растворы и размещать вискозиметр необходимо на эмалированном подносе в вытяжном шкафу. Отработанные растворы полимеров в ацетоне и толуоле нельзя выливать в канализацию, их следует сливать только в специальные емкости для отходов.

Тщательно промывают вискозиметр растворителем. Для указанной преподавателем системы готовят 5÷6 растворов различной концентрации. Сначала измеряют время истечения растворителя, а затем приготовленных растворов полимера. Измерения времени истечения проводят в порядке возрастания концентрации растворов, что позволяет не мыть вискозиметр после очередного опыта. Время истечения каждого раствора фиксируют 3÷4 раза.

Для исследуемых растворов по уравнению (9) рассчитывают динамическую вязкость η , а по уравнению (4) – приведенную вязкость $\eta_{прив}$. Темпе-

ратурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. 14 в «Приложении».

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

№	Объем раствора полимера, мл	Объем растворителя, мл	Концентрация раствора c , мас. %	Время истечения t , с	η , Па·с	$\eta_{\text{прив}}$

По результатам расчетов строят график зависимости $\eta_{\text{прив}} = f(c)$, по которому, путем экстраполяции на нулевое значение концентрации, находят характеристическую вязкость $[\eta]$ (рис. 10). По уравнению (5) рассчитывают молекулярную массу полимера. Значения констант K и a приведены в табл. 2 «Приложения».

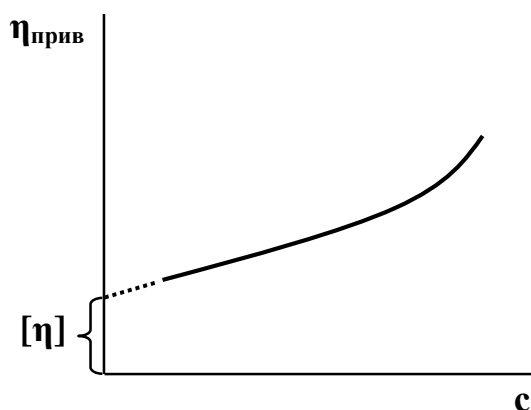


Рис. 10. Зависимость приведенной вязкости от концентрации

Работа №3. Определение изоэлектрической точки желатина по вязкости его растворов

Цель работы: определить изоэлектрическую точку желатина по вязкости его водных растворов.

Приборы и реактивы: вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, 1%-й водный раствор желатина, 0,1н. растворы соляной кислоты и гидроксида натрия, пипетки, колбы.

Выполнение работы. В шесть пронумерованных колб отбирают по 15 мл раствора желатина. В эти же колбы пипетками вводят указанные в вышеприведенной таблице объемы 0,1н. растворов гидроксида натрия или соляной кислоты для получения растворов с необходимым значением рН. Исходный 1%-ный раствор желатина имеет рН = 5.1.

Номер колбы	Объем раствора HCl, мл	Объем раствора NaOH, мл	рН
1	1.50	-	3.0
2	1.05	-	3.5
3	0.70	-	4.0
4	-	0.10	7.0
5	-	0.20	9.0
6	-	1.25	11.0

Далее переходят к измерению вязкости приготовленных растворов. Ус-

тройство вискозиметра и правила работы с ним приведены на стр. 19. **При работе с вискозиметром следует соблюдать особую осторожность.** Тщательно промывают вискозиметр дистиллированной водой. Первоначально измеряют время истечения дистиллированной воды. После чего переходят к исходному раствору желатина, а затем и к растворам с добавками кислоты или щелочи. Каждый опыт повторяют 3÷4 раза.

По данным времени истечения растворов и растворителя для всех приготовленных растворов по уравнению (9) рассчитывают величину вязкости. Температурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. 14 в «Приложении». По соотношению (3) рассчитывают удельную вязкость исследуемых растворов желатина $\eta_{уд}$.

Экспериментальные и расчетные данные сводятся в таблицу:

Номер колбы	pH раствора	Время истечения t , с	η , Па·с	$\eta_{уд}$

По полученным данным строят кривую зависимости удельной вязкости от pH исследуемых растворов и по минимуму на кривой находят изоэлектрическую точку $pH_{изоел}$ (рис. 11.).

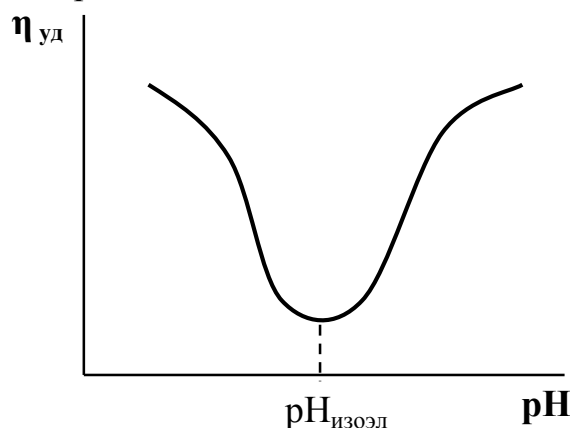


Рис. 11. Влияние pH среды на вязкость раствора полиамфолита

Работа №4. Исследование зависимости вязкости структурированной жидкости от давления

Цель работы: построить кривые течения структурированной жидкости и определить предельное напряжение сдвига.

Приборы и реактивы: вискозиметр Убеллоде, водные растворы крахмала или желатина, набор посуды для приготовления растворов.

Теоретические аспекты работы: согласно уравнению (7) объемная скорость течения жидкости U пропорциональна скорости деформации dg/dt . Так как объем вытекающей жидкости постоянен, то dg/dt пропорциональна $1/t$. Следовательно, кривая течения $dg/dt = f(P)$ может быть построена в координатах $1/t = f(P)$, а с учетом уравнения (8) зависимость $\eta = f(P)$ – в координатах $Pt = f(P)$.

Установка для изучения зависимости вязкости от давления (рис. 12) состоит из источника разрежения – водоструйного насоса (на рисунке не показан), двухходовых кранов 1 и 4, моностата 2, открытого манометра 3 и вискозиметра Убеллоде 5.

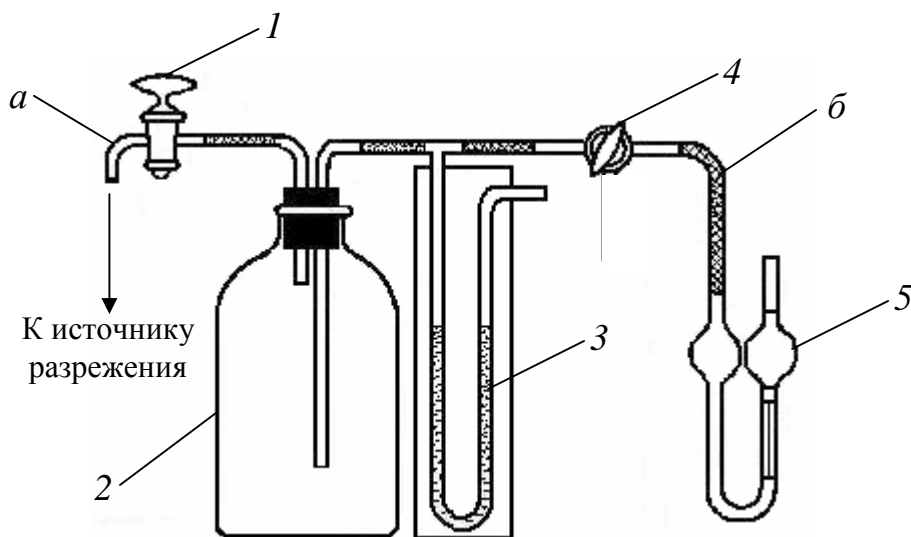


Рис. 12. Схема установки для исследования зависимости вязкости структурированной жидкости от давления

Устройство вискозиметра Убеллоде и правила работы с ним приведены на стр. 20. **При работе с вискозиметром необходимо соблюдать особую осторожность.** Перед началом работы следует внимательно осмотреть вискозиметр и всю стеклянную посуду, они не должны быть надбитыми или треснувшими.

Выполнение работы.

1. Тщательно промыть вискозиметр дистиллированной водой и заполнить его исследуемой жидкостью.
2. Подсоединить вискозиметр к установке, надев шланг б на колено вискозиметра, не содержащее капилляр.
3. Закрывать краны 1 и 4.
4. Подсоединить резиновый шланг а к водоструйному насосу и открыть водопроводный кран, с которым соединен водоструйный насос.
5. Осторожно открывая кран 1 и наблюдая за показанием манометра 3, создать в системе начальное разрежение порядка $4 \div 6$ мм рт. ст. Разрежение определяется по сумме показаний в каждом колене манометра.
6. Если создано разрежение, большее требуемого, то необходимо отсоединить шланг а от крана 1 и, осторожно открывая последний, уменьшить разрежение в системе до требуемой величины.
7. Закрывать кран 1.
8. Подождав $3 \div 4$ минуты, убедиться в герметичности установки (показания манометра не должны изменяться).

9. Если установка герметична, присоединить шприц к колену с капилляром и осторожно поднять уровень жидкости в колене на 1÷2 см выше верхней отметки вискозиметра. Отсоединить шприц от вискозиметра.
10. Открыть кран 4. При этом жидкость начнет перетекать из правого колена вискозиметра. При прохождении верхней метки вискозиметра необходимо включить секундомер, при достижении нижней – остановить отсчет времени. Сразу же после прохождения нижней метки кран 4 необходимо закрыть.
11. Создают в системе новое разрежение, увеличивая первоначальное примерно на 5÷7 мм рт. ст., и проводят определение времени истечения при новом разрежении. Выполняют 6÷8 замеров при различных разрежениях.
12. После окончания работы необходимо отсоединить шланг *a* от водоструйного насоса и осторожно открыть кран 1. Закрыть водопроводный кран на водоструйном насосе.
13. Отсоединить вискозиметр от установки и тщательно промыть его водой.

Экспериментальные данные сводят в таблицу:

№	Давление P , мм. рт. ст.	Время истечения t , с	$1/t$, с ⁻¹	Pt , (мм рт. ст.)с

По экспериментальным данным строят кривые течения в координатах $1/t = f(P)$ и $Pt = f(P)$. Делают выводы о характере структурообразования в растворе и определяют предельное напряжение сдвига.

Работа №5. Исследование зависимости вязкости полимера от температуры

Цель работы: провести исследование зависимости вязкости раствора полимера от температуры.

Приборы и реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, водные растворы крахмала, желатина, агар-агара, поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, набор посуды для приготовления растворов.

Выполнение работы. При работе с вискозиметром следует соблюдать особую осторожность. Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены на стр. 19.

Тщательно промывают вискозиметр проточной водой и ополаскивают дистиллированной. Для указанной преподавателем системы готовят раствор определенной концентрации. Сначала определяют время истечения растворителя при комнатной температуре. Затем переходят к измерению времени истечения раствора полимера при различных температурах, начиная с комнатной. После чего проводят исследования при 25°C, 30°C, 40°C и 50°C. Каждый опыт повторяют 3÷4 раза.

Для определения вязкости при температурах 25÷50°C вискозиметр с помощью держателя закрепляют в термостате, снабженном переносным нагревателем и мешалкой. Нагреватель включают в специальную розетку, укрепленную на панели термостата. Устанавливают тумблеры «Нагрев» и

«Мешалка» в положение «ВКЛ». Регулировка и поддержание температуры производится с помощью контактного термометра. Для этого необходимо ослабить винт крепления магнитной головки контактного термометра. Вращением головки в верхней части термометра перемещают указатель температуры на заданное значение. Через 3÷4 минуты фиксируют температуру в термостате по контрольному термометру и измеряют время истечения раствора полимера. Затем устанавливают следующую температуру и проводят аналогичные замеры. После выполнения эксперимента при максимальной температуре производят измерение времени истечения раствора ВМС при выбранных температурах, но в режиме их понижения. Для этого открывают подачу водопроводной воды в змеевик и производят установку температуры, как указано выше.

После окончания работы необходимо закрыть водопроводную воду, отключить переносной нагреватель и термостат, вынуть вискозиметр и тщательно промыть его водой.

Изменение плотности воды, а значит и разбавленных растворов ВМС, в интервале 15÷50°C не превышает 1%, т.е. значительно меньше погрешности измерения времени их истечения. Поэтому для определения вязкости при разных температурах вместо уравнения (8) можно использовать соотношение (9). Необходимая для расчета температурная зависимость вязкости различных растворителей приведена на рис. 14 в «Приложении».

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

№	Температура Т, К	1/Т, К ⁻¹	Время истечения t, с	η, Па·с	lnη

По экспериментальным данным строят графики в координатах $\eta = f(T)$ и $\ln \eta = f(1/T)$. По зависимости $\ln \eta = f(1/T)$ (рис. 13) находят значение предэкспоненциального коэффициента **A** и энергию активации вязкого течения **E**. Объясняют характер полученных зависимостей.

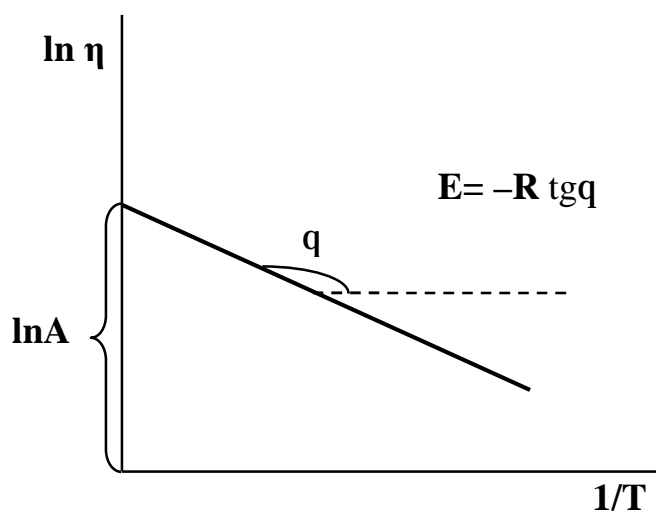


Рис. 13. Линейные координаты уравнения Френкеля

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Предмет изучения физико-химической механики или реологии?
2. Дайте определение понятиям: структурообразование, структура, структурированная система.
3. Типы, причины образования и свойства структур в коллоидных системах.
4. Свойства коагуляционных структур: синерезис, тиксопропия, реопексия.
5. Основные стадии старения коллоидной системы. Образование и свойства гелей и студней.
6. Дайте определение понятию предел текучести. Тела жидкообразные и твердообразные.
7. Дайте определение понятиям: динамическая вязкость, кинематическая вязкость, текучесть. Жидкости ньютоновские и неньютоновские.
8. Дайте определение понятиям: напряжение сдвига, деформация, относительная деформация сдвига, течение, пластическое течение тела.
9. Дайте характеристику основных типов деформации.
10. Сформулируйте первую и вторую аксиомы реологии.
11. Модели идеально упругого тела, идеально вязкого тела, идеально пластического тела Сен-Венана-Кулона. Уравнение Гука. Уравнение Ньютона.
12. Модель вязкопластического тела Бингама. Уравнение Бингама. Пластическая вязкость.
13. Зависимость вязкости от концентрации дисперсной среды. Уравнения Эйнштейна, Ванда, Куна, Смолуховского. Условия их применения.
14. Относительная и удельная вязкость. Вид зависимостей $\eta = f(\varphi)$, $\eta_{\text{отн}} = f(\varphi)$, $\eta_{\text{уд}} = f(\varphi)$. Расчет по ним коэффициента, определяющего форму коллоидной частицы. Факторы, влияющие на его величину.
15. Приведенная и характеристическая вязкости. Уравнения Штаудингера и Марка-Куна-Хаувинка. Определение молекулярной массы полимера.
16. Зависимость вязкости дисперсных систем от температуры. Энергия активации вязкого течения. Уравнение Френкеля. Как ее определить? Причины температурного гистерезиса вязкости.
17. Что такое изоэлектрическая точка полиамфолита? Как ее определить?
18. Вид кривых течения для идеальных реологических моделей, для систем с вязкопластическим течением, для структурированных жидкостей, для реальных структурированных систем.
19. Дайте определение понятиям: эффективная (структурная) вязкость, ползучесть, статическое и динамическое предельное напряжение сдвига.
20. Уравнение Пуазейля. Постоянная вискозиметра.
21. Вывод и обоснование формулы для расчета вязкости с помощью капиллярного вискозиметра относительным методом. Расчет вязкости по времени истечения жидкости из капилляра.
22. Типы вискозиметров. Принцип действия и устройство капиллярных, ротационных и шариковых вискозиметров.
23. Теоретические аспекты исследования зависимости вязкости структурированной жидкости от давления.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
2. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.. Коллоидная химия. – Изд-во Московского университета, 1982. – 348 с.
3. Воюцкий С.С.. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
5. Ребиндер П.А. Избранные труды. Т.1 и 2. – М.: Наука, 1978-1979.
6. Буданов В.В. Конспект лекций по коллоидной химии – Иван. гос. хим.-технол. ин-т. Иваново, 1970. – 114 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Плотность некоторых веществ при температуре 298 К

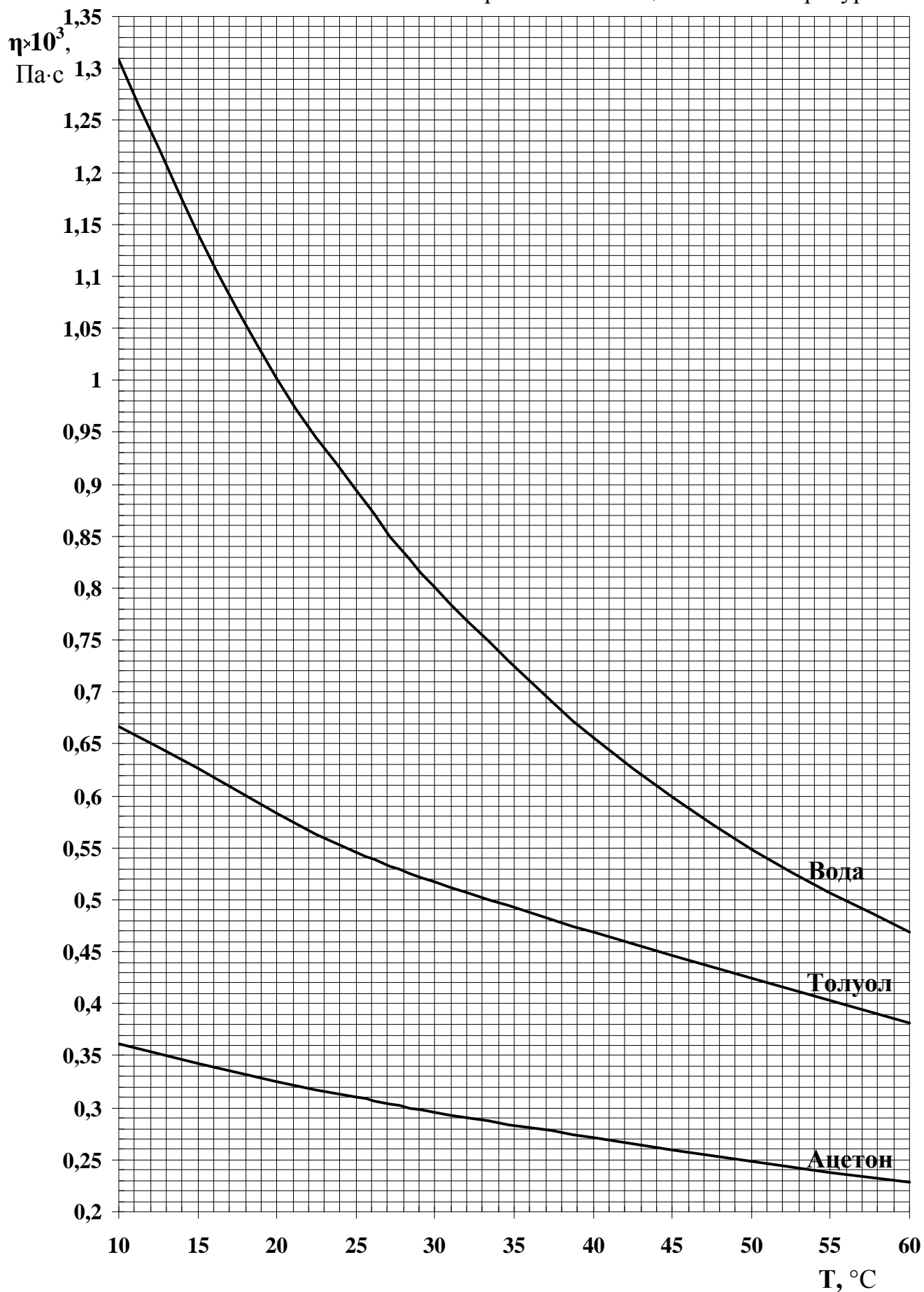
Вещество	Плотность, г/см ³	Вещество	Плотность, г/см ³
Агар-агар	1.30	Крахмал	1.36
Ацетон	0.78	Толуол	0.86
Ацетилцеллюлоза	1.35	Полистирол	1.08
Желатин	1.34	Поливиниловый спирт	1.20
Карбоксиметилцеллюлоза	1.16		

Таблица 2

Значения постоянных уравнения Марка-Куна-Хаувинка для некоторых
растворов полимеров при температуре 298 К

Полимер	Раствори- тель	K $\cdot 10^4$	a	Область значений молекулярной массы, $M \cdot 10^{-5}$
Поливиниловый спирт	Вода	5.90	0.67	0.44÷1.10
Карбоксиметилцеллюлоза	Вода	2.80	0.62	0.50÷18.0
Полистирол	Толуол	1.28	0.70	5.50÷20.0
Этилцеллюлоза	Толуол	11.80	0.67	0.40÷4.70
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	1.49	0.82	0.30÷3.90
Поливинилацетат	Ацетон	4.20	0.68	0.50÷5.60

Рис. 14. Зависимость вязкости различных веществ от температуры



Составители:

Немцева Марина Павловна

Филиппов Дмитрий Вячеславович

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к лабораторному практикуму по курсам
«Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия»

Под редакцией М.В. Улитина

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 6.04.06. Формат 60x84 1/16.

Бумага писчая. Печать плоская.

Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 2,06.

Тираж 250 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7