

П И С Ь М А
В ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОСНОВАН В 1965 ГОДУ
 ВЫХОДИТ 24 РАЗА В ГОД

ТОМ 66, ВЫПУСК 1
 10 ИЮЛЯ, 1997

Письма в ЖЭТФ, том 66, вып.1, стр.3 - 7

© 1997г. 10 июля

ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТА СКОРОСТИ НА ВЕЛИЧИНУ СДВИГОВОЙ
ВЯЗКОСТИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАСТВОРА

Л.В.Вайнштейн, С.В.Кривохижа¹⁾, Л.Л.Чайков

*Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН
 117924, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 марта 1997 г.

Экспериментально изучено влияние градиента скорости жидкости на величину сдвиговой вязкости в критическом растворе с областью расслаивания гваякол-глицерин при приближении к нижней критической температуре расслаивания. Показано, что взаимодействие флуктуаций концентрации с градиентом скорости жидкости приводит к эффективному уменьшению величины измеряемой вязкости и что учет нарушения ньютоновского поведения вязкости при приближении к критической температуре расслаивания дает возможность описать теоретически экспериментальные результаты.

PACS: 66.20.+d

1. В ньютоновской жидкости сдвиговая вязкость зависит от природы вещества, температуры и давления. В тех случаях, когда вязкость становится нелинейной или неньютоновской, она зависит еще и от внешней силы или градиента скорости. Примерами таких неньютоновских жидкостей служат суспензии, растворы полимеров и некоторые другие жидкости.

Более 35 лет тому назад Фиксман с сотрудниками [1,2] теоретически предсказали, что вблизи критической точки расслаивания раствор перестает быть ньютоновской жидкостью и величина вязкости в нем станет функцией градиента скорости ∇V и радиуса корреляции флуктуаций концентрации r_c . Позже Окстоби [3] разработал теорию, позволяющую провести количественный анализ такой нелинейности вязкости на основе учета взаимодействия флуктуаций концентрации или плотности и градиента скорости при течении жидкости.

Цель настоящей работы – экспериментально установить количественную зависимость величины сдвиговой вязкости вблизи критической температуры

¹⁾ e-mail: skrivokh@sci.lpi.msk.su

расплавления от градиента скорости текущей жидкости, сопоставить полученные результаты с формулами теории [3] и описать температурную зависимость вязкости с помощью теории критических явлений [4,5].

2. Зависимость измеряемой вязкости от радиуса корреляции флуктуаций концентрации r_c и градиента скорости жидкости ∇V рассчитана в теории [3]. Она хорошо аппроксимируется выражением

$$\eta(\lambda) = \eta(0)[1 - 0.0175 \ln(\lambda + 0.435) - 0.0146], \quad (1)$$

где λ - безразмерный параметр:

$$\lambda = \eta r_c^3 \nabla V_{eff} / kT. \quad (2)$$

Здесь η - вязкость, k - постоянная Больцмана, T - температура, ∇V_{eff} - эффективное значение градиента скорости жидкости в вискозиметре, рассчитываемое как среднее по потоку.

Температурная зависимость невозмущенной вязкости $\eta(\lambda = 0)$ вблизи критической точки расплавления описывается выражением [5]

$$\eta_c / \eta_B = X_\eta H(r_c q_D, r_c q_c), \quad (3)$$

где η_c и η_B - критическая и фоновая части вязкости, соответственно, X_η - критический показатель вязкости, q_D и q_c - константы, имеющие размерность см^{-1} , а функция $H(r_c q_D, r_c q_c)$ имеет сложный вид и приведена в [5].

В настоящей работе исследовалась вязкость раствора с областью расплавления гваякол-глицерин с добавлением третьего компонента CCl_4 [6]. В таких растворах с областью расплавления [7-9] одновременно существуют верхняя, T_{CU} , и нижняя, T_{CL} , критические температуры расплавления. Размер области расплавления может меняться при изменении концентрации третьего компонента, причем, меняя концентрацию третьего компонента, можно сжать область расплавления в точку. Тогда верхняя и нижняя критические точки сольются в одну, образуя двойную критическую точку. В таких растворах при достаточно малых размерах области расплавления существует одновременное влияние верхней и нижней критических точек на восприимчивость и r_c , приводящее к "разрыхлению" раствора и сильному росту флуктуаций концентрации вблизи критической температуры расплавления. Зависимость $r_c(T)$ в таких растворах принимает вид [8-10]

$$r_c = r_0 [(T_{CU} - T)(T_{CL} - T) / T_{CU} T_{CL}]^{-\nu}, \quad (4)$$

где обычно $\nu = 0,63$, $r_0 \approx 2\text{Å}$. В этих растворах можно ожидать, что предсказанный теорией [3] эффект уменьшения измеряемой вискозиметром величины вязкости из-за взаимодействия флуктуаций концентрации с градиентом скорости жидкости должен проявиться особенно сильно вследствие быстрого роста r_c при приближении к критической температуре расплавления.

3. В нашем эксперименте исследовался раствор гваякол-глицерин с концентрацией гваякола 48,15 весовых %, добавка третьего компонента - CCl_4 составляла 1,5 весовых % в гваяколе. При этом область расплавления раствора была $T_{CU} - T_{CL} = 3.38^\circ\text{C}$.

Вязкость измерялась при помощи вискозиметра Хепплера марки В-3, в котором по калиброванной наклонной трубке, заполненной исследуемой жидкостью,

катится шарик под действием силы тяжести. В этом случае усреднение ∇V по потоку в зазоре между трубкой и шариком дает [11]

$$\nabla V_{eff} = J_0 \frac{V_b R_t}{\Delta R^2} \frac{63}{80} \left(1 - 2,19 \frac{\Delta R}{R_t} - 4,33 \frac{\Delta R^2}{R_t^2} + \dots \right). \quad (5)$$

Здесь R_t – радиус трубки, ΔR – разность радиусов трубки и шарика, V_b – скорость шарика. Коэффициент $J_0 \sim 1$ введен потому, что не учитывалось поперечное движение жидкости вокруг шарика. Этот коэффициент определялся экспериментально. Измерения проводились в вискозиметре с диаметром трубки 1,5933 см и с двумя шариками: 1 – диаметром 1,5557 см с плотностью 8,144 г/см и 2 – диаметром 1,5634 см с плотностью 2,225 г/см. Первый шарик использовался в диапазоне температур от 24,64 °C до 62,22 °C, а второй шарик – от 55,16 °C до 92,47 °C. При этом вблизи нижней критической точки $T_{CL} = 62,74$ °C в интервале от 55 °C до 62,22 °C использовались оба шарика. Подобрать подходящие шарика для исследования вязкости вблизи верхней критической точки не удалось. Вискозиметр термостатировался жидкостным термостатом с точностью 0,02 °C. Температура образца измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью 0,015 °C.

4. На рис.1 показаны результаты измерений вязкости вблизи T_{CL} раствора с помощью указанных выше двух шариков. Из рис.1 видно, что вязкость, измеренная с помощью шарика 1 ($\nabla V_{eff} \cong 425 \text{ c}^{-1}$), меньше, чем при использовании шарика 2 ($\nabla V_{eff} \cong 55 \text{ c}^{-1}$). Это означает, что при приближении к критической температуре и росте радиуса корреляции r_c влияние градиента скорости на величину вязкости, измеряемую вискозиметром, увеличивается.

5. Чтобы количественно сравнить результаты эксперимента с предсказаниями теории [3,5], мы аппроксимировали наши экспериментальные данные формулой (3) с учетом (1), (2). При аппроксимации использовались значения η_B , полученные с помощью формулы Тамана

$$\eta_B = A \exp[B/(T - T_k)], \quad (6)$$

где A , B , T_k – константы. Константы A , B , T_k нулевого приближения η_B^0 предварительно определялись по методу наименьших квадратов с использованием результатов измерения вязкости раствора вдали от критических точек. Нулевое приближение критической части вязкости η_c^0 определялось аппроксимацией экспериментальных данных формулами (1)–(5), а затем, для окончательного определения констант формулы (6) по методу наименьших квадратов, использовались результаты измерений вязкости вне критической области, уменьшенные на η_c^0 . В результате расчетов были получены следующие константы: $A = 0,0408$, $B = 809,61$, $T_k = 69,667$ °C, а остаточная среднеквадратичная ошибка аппроксимации η_B составляла 0,34%, что соответствует точности эксперимента.

Окончательно результаты измерения вязкости аппроксимировались формулой (3) с учетом (1), (2), (5) методом наименьших квадратов. В результате подгонки получены величины $J_0 r_c^3 = 3,696 \text{ \AA}^3$, $q_D r_0 = 0,0681$, $q_c r_c = 0,0701$, $X_\eta = 0,0808$. При $r_0 = 2 \text{ \AA}$: $J_0 = 0,0462$, $q_D^{-1} = 29,39 \text{ \AA}$, $q_c^{-1} = 28,53 \text{ \AA}$.

На рис.2 приведены экспериментальные данные с учетом взаимодействия градиента скорости жидкости и флуктуаций концентрации (1), (2) и кривая, полученная в результате аппроксимации по формуле (3). На этом же рисунке приведены экспериментальные данные, полученные непосредственно из

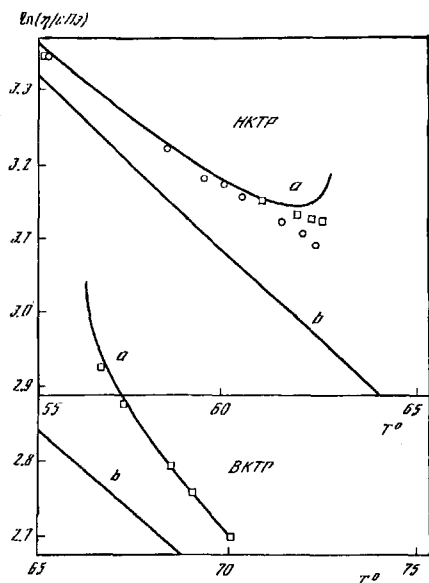


Рис.1. Зависимость вязкости от температуры вблизи верхней (ВКТП) и нижней (НКТП) критических точек расслаивания раствора. ○ - результаты измерения с помощью шарика 1, □ - с помощью шарика 2; а - вязкость при $\lambda = 0$, б - фоновая вязкость

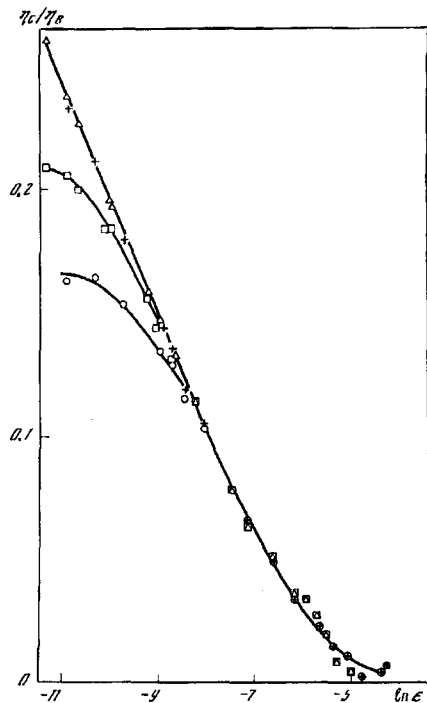


Рис.2. Зависимость отношения η_c/η_B от $\epsilon = [(T_{CL} - T)(T_{CU} - T)] / (T_{CU} - T_{CL})$. Результаты измерений: ○ - с шариком 1, □ - с шариком 2; результаты измерений с учетом взаимодействия ∇V и τ_c : + - шарик 1, Δ - шарик 2; сплошная кривая - результат аппроксимации формулой (3)

измерений без учета (1), (2). Из рис.2 видно, что данные без учета взаимодействия флуктуаций и градиента скорости жидкости вблизи критической точки существенно отклоняются от кривой (3) и асимптотической прямой [5]:

$$\lim_{\tau_c \rightarrow \infty} \frac{\eta_c}{\eta_B} = X_\eta \left[\ln(2q_0 r_c) - \frac{4}{3} \right], \quad (7)$$

где $q_0^{-1} = q_D^{-1} + q_c^{-1}$. При этом отклонение оказывается тем больше, чем больше величина ∇V_{eff} .

В нашем эксперименте при ошибке $\approx 0,33\%$ отклонение экспериментальных данных на 1% от кривой (3) на рис.2 или, что то же самое, от прямой (7), начинается для меньшего градиента скорости ($\nabla V_{eff} \approx 55 \text{ c}^{-1}$) при $r_c = 1050 \text{ \AA}$, а в случае большего градиента ($\nabla V_{eff} \approx 425 \text{ c}^{-1}$) уже при $r_c = 530 \text{ \AA}$ и достигает для меньшего градиента величины 3%, а для большего - 7%. В изученном интервале температур при максимальной величине $\eta_c/\eta_B = 20\%$ описанный выше эффект (1), (2) составляет 30% от полной величины критической вязкости.

Таким образом, если в эксперименте используется вискозиметр, в котором возникает градиент скорости жидкости $\nabla V_{eff} \approx 10 - 1000 \text{ c}^{-1}$, то описать

результаты измерений вязкости вблизи критической точки кривой (3) или асимптотической прямой (7) без учета нарушения ньютоновского поведения вязкости невозможно.

В некоторых экспериментальных работах [12–14] были описаны систематические отклонения в поведении вязкости в непосредственной близости к критической точке. Во всех этих работах ∇V_{eff} было $100-1000 \text{ с}^{-1}$. Окстоби показал, что все упомянутые в [12–14] систематические отклонения от (7) можно описать с помощью формул (1), (2). Возможно, учет этого эффекта мог бы устранить разброс значений критического показателя вязкости X_η от 0,051 до 0,070 в работах различных авторов.

Авторы выражают благодарность И.Л.Фабелинскому за полезные замечания при обсуждении настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-16199).

-
1. W. Botch and M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **36**, 3100, (1962).
 2. R. Sallavanti and M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **48**, 5326 (1968).
 3. D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **62**, 1463 (1975).
 4. D. W. Oxtoby and W. M. Cellbart, *J. Chem. Phys.* **61**, 2957 (1974).
 5. J. K. Bhattacharjee, R. A. Ferrell, R. S. Busu, and J. V. Sengers, *Phys. Rev. A* **24**, 1469 (1981).
 6. С. В. Кривохижа, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 333 (1994).
 7. С. В. Кривохижа, О. А. Луговая, И. Л. Фабелинский, Л. Л. Чайков, *ЖЭТФ* **89**, 85 (1985).
 8. R. G. Jonston, N. A. Clark, R. Wiltzius, and D. S. Cannal, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 49 (1985).
 9. C. M. Sorensen and G. A. Larsen, *J. Chem. Phys.* **83** 1835 (1985).
 10. С. В. Кривохижа, О. А. Луговая, И. Л. Фабелинский и др., *ЖЭТФ* **103**, 115 (1993).
 11. С. В. Кривохижа, О. А. Луговая, Л. Л. Чайков, *КСФ* **5-6**, 21 (1992).
 12. A. Stein, J. C. Allegra, and G. F. Allen, *J. Chem. Phys.* **55**, 4265 (1971).
 13. J. S. Allegra, A. Stein, and G. F. Allen, *J. Chem. Phys.* **55**, 1716 (1971).
 14. C. C. Yang and F. R. Meeks, *J. Phys. Chem.* **75**, 2619 (1971).