

## ПОВЕДЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В ОБЛАСТИ ВЕРХНЕЙ, НИЖНЕЙ И ДВОЙНОЙ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК В РАСТВОРЕ ГВАЯКОЛ — ГЛИЦЕРИН

С. В. Кривохижа, О. А. Луговая, Л. Л. Чайков

*Экспериментально изучено влияние на коэффициент сдвиговой вязкости взаимодействия флуктуаций концентрации и градиента скорости движения раствора в вискозиметре вблизи критической температуры расщепления. Показано, что это взаимодействие необходимо учитывать, когда радиус корреляции флуктуаций концентрации становится больше 900 Å. Определен критический индекс вязкости в растворах вблизи двойной критической точки.*

Изучение температурной зависимости кинетических коэффициентов в критической области чистых жидкостей и критических растворов — обширная область молекулярной физики и физики критических явлений.

Если поведение коэффициентов теплопроводности и особенно коэффициента диффузии изучены достаточно полно, то сдвиговая вязкость в растворах изучена гораздо хуже. Вопрос о ее поведении в критической области не только интересен сам по себе, но и существенен для исследования поведения коэффициента диффузии, определения ширины рэлеевской линии рассеянного света, определения радиуса корреляции флуктуаций концентрации  $r_c$ .

Измерение сдвиговой вязкости в критической области оказалось далеко не простым делом. Во всех изученных нами случаях вискозиметрических измерений физические условия определения вязкости заметно различаются между собой и существуют эффекты, вносящие в измерения систематические ошибки, особенно в критической области.

В работе /1/ развита теория, позволившая найти истинное значение вязкости в критической области, когда в вискозиметре раствор протекает по капилляру, в котором наличие градиента скорости движения жидкости заметно влияет на измеряемую величину. Здесь же теоретически показано, что при вискозиметрических измерениях вблизи критической точки расщепления растворов и переходов жидкость — пар измеренная величина вязкости оказывается меньше истинной. Этот эффект обусловлен взаимодействием градиента скорости движения жидкости в вискозиметре и развитых флуктуаций концентрации (или плотности). Такое взаимодействие описывается безразмерным параметром  $\lambda$  /1/:

$$\lambda = (r_c^3/kT)\eta|dV/dx|, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $dV/dx$  — градиент скорости движения жидкости,  $V$  — скорость жидкости. Само изменение вязкости, рассчитанное в /1/ численно, в пределах  $0,1 < \lambda < 30$  можно аппроксимировать выражением

$$\Delta(\lambda) = [\eta(0) - \eta(\lambda)]/\eta(0) = 0,184 \ln(\lambda + 0,54) + 0,0128. \quad (2)$$

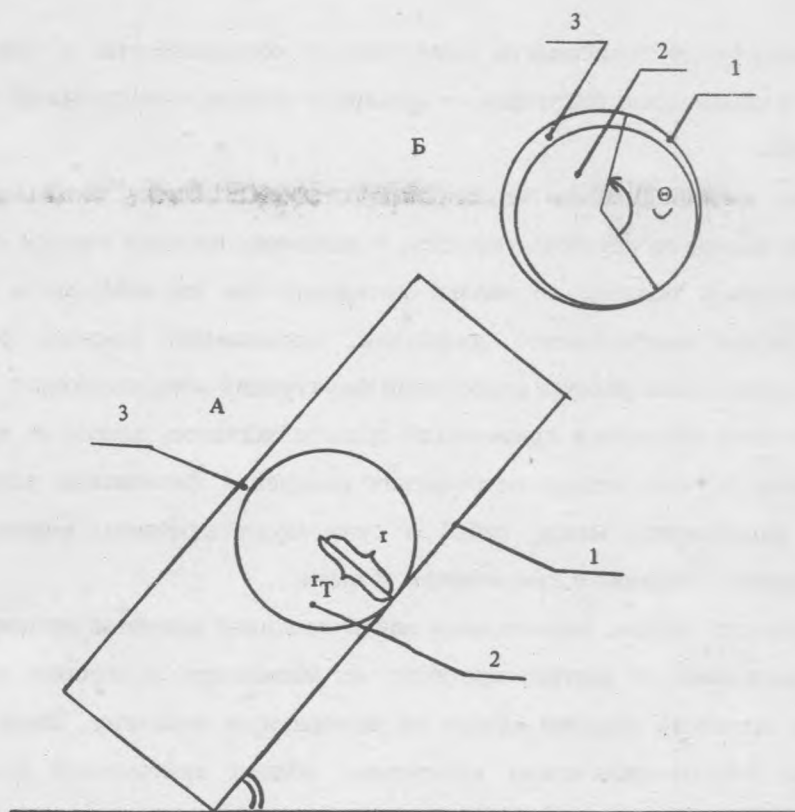


Рис. 1. Схематическое изображение вискозиметра Хепплера: А — вид сбоку; Б — вид вдоль оси; 1 — стенка трубки; 2 — шарик радиуса  $r$ , который катится внутри трубки радиуса  $r_T$ , наполненной жидкостью; 3 — зазор серповидной формы между шариком и трубкой;  $\theta$  — угол, отсчитываемый от радиуса трубки, направленного в точку касания трубки и шарика.

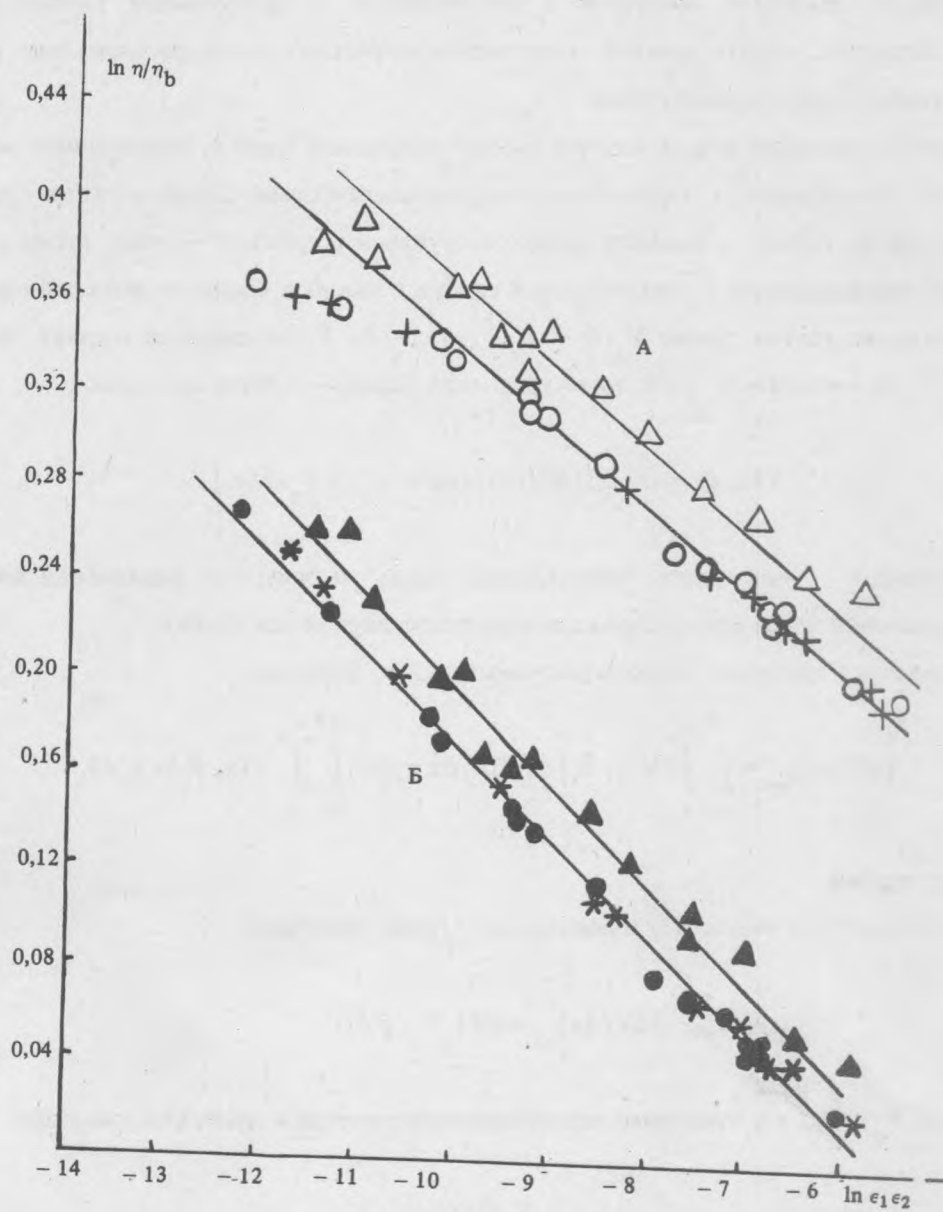


Рис. 2. Зависимость величины  $\ln \eta/\eta_b$  от  $\epsilon_1 \epsilon_2$ . А — величина  $\ln(\eta/\eta_b) + 0,12$  в зависимости от  $\epsilon_1 \epsilon_2$ , не исправленная на влияние взаимодействия флуктуаций концентрации с градиентом скорости движения жидкости в вискозиметре при  $\Delta T = 8,73$  °C ( $\Delta$ );  $2,90$  °C (+);  $1,41$  °C (O). Б — величина  $\ln(\eta/\eta_b)$  в зависимости от  $\epsilon_1 \epsilon_2$ , исправленная на влияние взаимодействия флуктуаций концентрации с градиентом скорости движения жидкости в вискозиметре при  $\Delta T = 8,73$  °C ( $\Delta$ );  $2,90$  °C (\*);  $1,41$  °C (●).

Настоящая работа посвящена изучению поведения вязкости в критическом растворе гваякол — глицерин. Одновременно в ней проводится расчет поправки, учитывающей взаимодействие градиента скорости движения жидкости в вискозиметре и флуктуаций концентрации для вискозиметра Хепплера, вблизи нижней и верхней критических точек расслаивания раствора, а также вблизи двойной критической точки.

В вискозиметре Хепплера шарик катится внутри наклонной трубки, наполненной исследуемой жидкостью (рис. 1) и образует с трубкой зазор серповидной формы. Ширина зазора меняется как  $x_n(\theta) = \Delta r(1 - \cos \theta)$ , где  $\Delta r$  — разность радиусов трубки и шарика,  $\theta$  — угол, отсчитываемый от радиуса трубки, направленного в точку касания трубки и шарика. Скорость движения поверхности шарика относительно трубки равна:  $V_n(\theta) = V_0(1 - \cos \theta)$ ,  $V_0$  — скорость шарика. Если учесть форму зазора,  $V_n(\theta)$  и считать  $V_{x,y} = 0$ , то из уравнения Навье — Стокса получим:

$$V(x, \theta) = (1/2\eta)(\partial P/\partial z)[x(x - x_n) + V_0 x/\Delta r], \quad (3)$$

где  $P$  — давление;  $z$  — координата, направленная вдоль трубки,  $x$  — радиальная координата в плоскости, проходящей через центр шарика и перпендикулярной оси трубки.

Средний по потоку градиент скорости рассчитывался по формуле:

$$\left| \frac{dV}{dx} \right|_{\text{eff}} = \int_0^{2\pi} \int_0^x V(x, \theta) \left| \frac{dV}{dx} \right| dx r_T d\theta / \int_0^{2\pi} \int_0^x V(x, \theta) dx r_T d\theta, \quad (4)$$

где  $r_T$  — радиус трубки.

Проинтегрировав (4) с учетом (3) и допущения  $r_T \gg \Delta r$ , получим:

$$\left| \frac{dV}{dx} \right|_{\text{eff}} = 63 r_T V_0 / 5(\Delta r)^2. \quad (5)$$

Теперь, выразив  $V_0$  через  $\eta$  и известные параметры вискозиметра и жидкости, получим:

$$\lambda = r_T \Delta \rho K_b r_c^3 / 2(\Delta r)^2 kT, \quad (6)$$

где  $\Delta \rho$  — разность плотностей жидкости и шарика,  $K_b$  — постоянная вискозиметра.

Зная измеренное  $\eta(\lambda)$ , можно из (6) и (2) найти  $\eta(0)$ .

Измерения температурных зависимостей вязкости производились в растворах гваякол — глицерин с различными добавками воды. В таких растворах на фазовой диаграмме (концентрация

С, температура Т) существует замкнутая область раслаивания и, соответственно, верхняя (UCSP) и нижняя (LCSP) критические точки раслаивания /2/. Размер этой области уменьшается с уменьшением количества добавленной воды, при объемной концентрации воды  $\approx 1\%$  UCSP и LCSP сливаются, образуя двойную критическую точку (DCP). Изучались растворы критической концентрации с размерами областей раслаивания  $\Delta T = T_c^U - T_c^L = 1,41; 2,90; 8,73$  °С, где  $T_c^U$  и  $T_c^L$  — верхняя и нижняя критические температуры раслаивания. Измерения проводились вискозиметром Хепплера марки ВЗ с заводской градуировкой. Температура измерялась с точностью  $0,02^\circ$ . Критическая температура определялась визуально по потере раствором прозрачности. Полученные экспериментальные данные описывались известной формулой для вязкости в области критических температур /3 — 6/:

$$\eta/\eta_b = (Q_0 r_c)^{X_\eta}, \quad (7)$$

где  $\eta_b$  — фоновая часть вязкости;  $Q_0$  — постоянная, имеющая размерность  $\text{см}^{-1}$ ;  $r_c = r_0(\epsilon_1 \epsilon_2)^{-\nu} / 6$  — радиус корреляции флуктуаций концентрации;  $r_0$  — параметр;  $\nu$  — критический показатель для  $r_c$ ;  $X_\eta$  — критический индекс вязкости;  $\epsilon_1 = (T - T_c^U)/T_c^U$ ;  $\epsilon_2 = (T - T_c^L)/T_c^L$ .

Фоновая часть вязкости определялась графически. Для этого использовались "сухой" раствор, в котором отсутствует критическая часть вязкости, и раствор с областью раслаивания  $2,8$  °С, в котором при добавлении  $0,7\%$  этилового спирта область раслаивания "схлопнулась" и критические флуктуации концентрации исчезли. Кривые температурной зависимости вязкости в указанных растворах коллинеарны и описываются выражением  $\eta_b = A(T - T_0)^b$ , где  $A, b$  — константы. Они позволяют определить форму температурной зависимости для растворов с областью раслаивания, используя наиболее удаленные по температуре от области раслаивания экспериментальные значения вязкости.

Необходимые для расчета поправки (1), (2) величины  $r_c$  определялись по результатам настоящих измерений вязкости и измерений ширины центральной поляризованной рэлеевской линии рассеянного света (последние будут приведены отдельно). Для указанных выше  $\Delta T$  величины  $r_0$  и  $\nu$  равны:  $r_{0, 1,41} = 1,9 \text{ \AA}$ ,  $r_{0, 2,90} = 1,62 \text{ \AA}$ ,  $r_{0, 8,73} = 1,39 \text{ \AA}$ ,  $\nu_{1,41} = 0,594$ ,  $\nu_{2,90} = 0,613$ ,  $\nu_{8,73} = 0,63$ .

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе приведены результаты подгонки к формуле (7) с поправкой (6) и (2) (рис. 2Б) и без нее (рис. 2А). Видно, что в случае, когда поправка не учитывалась, при  $\ln(\epsilon_1 \epsilon_2) \lesssim -10$ , а  $r_c \gtrsim 900 \text{ \AA}$  начинается отклонение данных от прямой. По-видимому, этим же эффектом объясняется тот факт, что экспериментально наблюдается



увеличение  $\eta$  относительно  $\eta_b$  при приближении к критической температуре всего на 17 — 20%, хотя формула (7) предполагает рост  $\eta/\eta_b$  до бесконечности.

Таким образом, из наших измерений следует, что учет поправки (6) и (2) необходим уже для случая, когда  $r_c \approx 900 \text{ \AA}$ .

В результате выполненных измерений, учета поправки, связанной с взаимодействием флуктуаций концентрации и градиента скорости жидкости, а также последующей обработки полученных результатов по формуле (7) определен критический индекс вязкости  $X_\eta$  для изученных растворов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Критический индекс вязкости для  
раствора гваякол — глицерин

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	1,41	2,9	8,73
$X_\eta$	0,0664	0,0648	0,0632

Приведенные результаты хорошо согласуются с критическими индексами вязкости, полученными в /5/.

Авторы благодарны И. Л. Фабелинскому за полезное обсуждение полученных результатов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О х т о б у D. W. J. Chem. Phys., 62, 1463 (1975).
2. К р и в о х и ж а С. В. и др. ЖЭТФ, 89, 85 (1985).
3. О н т а Т. J. Phys., C10, 791 (1977).
4. В h a t t a c h a r j e e J. K. et al. Phys. Rev., 24, 1469 (1981).
5. B e r g R. F., M o l d o v e r M. R. J. Chem. Phys., 93, 1926 (1990).
6. Д а в и д о в и ч Л. А., Ш и н д е р И. И. ЖЭТФ, 95, 1289 (1989).

Поступила в редакцию 13 марта 1992 г.