

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ и Е. М. ШЛОСБЕРГ

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ВЯЗКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МАЯТНИКА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 VII 1948)

Коллоидные системы обладают структурной вязкостью и в ряде случаев более или менее отчетливо выраженной упругостью сдвига.

Измерения упругости, начатые Шведовым (1), производились неоднократно, полученные результаты все же ограничены и относятся к применению статических методов, т. е. таких, в которых напряжение совсем не меняется по знаку и изменяется по величине с очень малой скоростью (2-4). Существенную роль при таких измерениях играет релаксация. При малом времени релаксации ϑ и большой скорости упругого последствия величина эффективного модуля упругости будет зависеть от времени, в частности от скорости нагружения системы. Поэтому применение динамических периодических методов, позволяющих варьировать скорость и знак наложения нагрузки, приобретает особую ценность. А. Александров с сотр. (5) измеряли деформацию каучукоподобных тел при периодическом одностороннем сжатии с различной частотой, а В. Каргин с сотр. (6) — концентрированных студней желатины. Для разбавленных коллоидных систем, отличающихся текучестью, целесообразнее исследовать модуль упругости E на сдвиг.

Периодическое наложение нагрузки с различной частотой осуществляется в методе маятника. Этот метод применялся одним из авторов к монослоям (7) и в 1942—1943 гг. к объемным олеофильным зольям и гелям — простейшим консистентным смазкам. В ограниченной форме метод маятника применялся для измерения E стекловидных тел (8).

Метод маятника позволяет измерить как E , так и начальную вязкость системы $\eta_{нач}$ (часто называемую „нулевой“ η_0), при малых градиентах скорости, почти совершенно не исследованную. Если период колебаний маятника $T \gg \vartheta$ системы, то возникающие упругие напряжения будут успевать рассасываться и маятник будет испытывать лишь повышенное затухание. При малых $T < \vartheta$ коллоидная система будет вести себя как упругое тело, вызывающее сильное уменьшение периода до $T < T_0$ (период в растворителе или в воздухе) и лишь небольшое повышение декремента затухания λ . В зависимости от частоты $\nu = 1/T$ маятника, $E_{эфф}$ изобразится кривой рис. 1. Экспериментально изменение T_0 осуществляется подбором момента инерции или массы M и упругости пружины маятника C_0 .

Интересные примеры для нафтената алюминия в углеводородах фракции 160—250° изображены кривыми на рис. 2. Они характеризуются несколькими начальными колебаниями маятника возле „мнимого“ нуля, смещающегося к истинному и после затухания движущегося апе-

риодически к положению истинного равновесия. По три кривые для двух концентраций (*A*) растворов, относящиеся к различным временам выдержки τ_v в отклоненном исходном положении, объясняются тиксотропно-релаксационными процессами восстановления структуры.

Кривая более сложного вида (в правом верхнем углу рис. 2) относится к стеарату алюминия в велосите. Ее аперриодическая часть имеет отчетливый изгиб, соответствующий изменению коэффициента затухания, что на кривой $\lg(\varphi_1/\varphi) = f(\tau)$ соответствует излому. Это указывает на наличие двух последовательно действующих начальных вязкостей $\eta_{нач}''$ и $\eta_{нач}'$ (более или менее постоянных). Существенно, что обе эти вязкости реализуются после упругих колебаний, т. е. определяются неразрушенной структурой и поэтому ни одну из них нельзя считать „бингамовской“.

Период колебаний *T* начальной части кривой не зависит от времени выдержки. Уменьшение *T* определяется возрастанием упругости маятника до $C = C_0 + \Delta C$ за счет упругости коллоидной системы ΔC . Последняя вычисляется как $\Delta C = C - C_0 = 4\pi^2 M \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right)$, считая

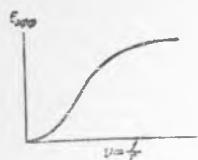


Рис. 1

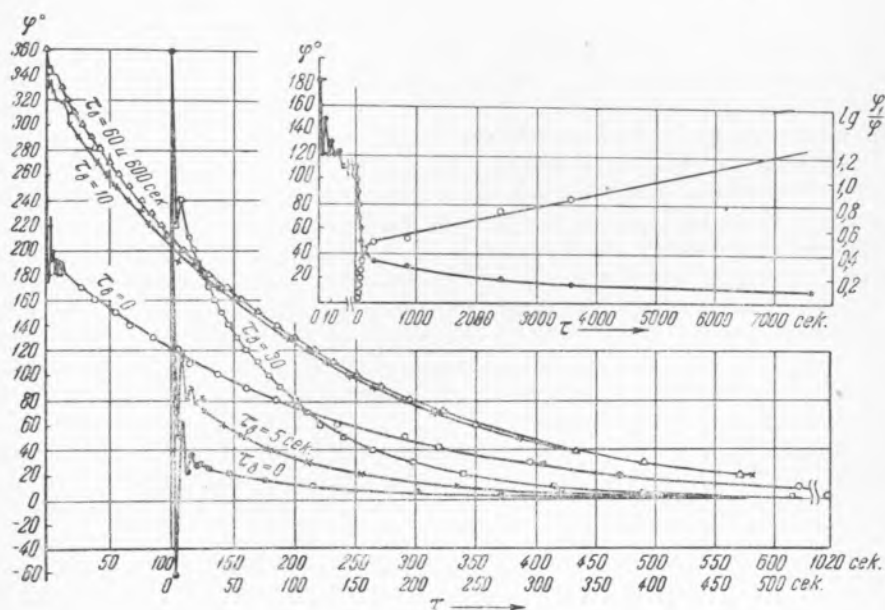


Рис. 2

$M = \text{const}$ и пренебрегая увеличением периода за счет слабого затухания. Для коаксиальных цилиндров по ΔC может быть вычислен E в абсолютных единицах: $E = K\Delta C$, где $K = \frac{1}{4\pi L} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)$; L — высота внутреннего цилиндра; R_1 и R_2 — радиусы внутреннего и внешнего цилиндров (пренебрегая эффектом концов цилиндра).

Амплитуды упругих колебаний соответствуют 10–20% и более относительного сдвига, что указывает на „сверх-эластичность“ данных систем.

Участок кривой аперриодического движения является следствием вязкого трения коллоидной системы, для которого может быть вычислен момент сил трения p по уравнению $\varphi = \varphi_1 e^{-C_0 \tau / p}$, где φ_1 — угол

Таблица 1

M, г	C ₀ =11 г/см		C ₀ =17,78 г/см		C ₀ =36,5 г/см		C ₀ =55,5 г/см	
	T	ΔC	T	ΔC	T	ΔC	T	ΔC
119,6	0,400	19,0	0,356	20,13	—	—	0,225	18,0
170,6	0,463	20,8	—	—	0,353	18,5	—	—
223,3	0,536	20,15	0,504	17,4	0,404	18,3	—	—
324,4	0,68	18,3	0,617	16,6	0,485	19,6	—	—
427,6	—	—	0,712	16,1	0,552	19,75	0,541	18,4
539,2	—	—	—	—	0,622	19,3	0,612	18,5
694,0	—	—	—	—	0,712	18,5	—	—
Среднее		19,55		18,3		18,98		18,3

Таблица 2

C₀=427,5 дин·см/рад.; M = 3856,1 г·см²; T₀=18,87 сек.; K = 0,05775

A, %	T, сек.	E, дин/см ²	η, пуаз	φ=η/E, сек.
Нафтенат алюминия				
5	8,38	100,5	2280,0	22,7
10	2,8	1096,6	4985,0	4,5
Стеарат алюминия				
5	4,8	356,88	$\frac{6187,2}{233474,0}$	$\frac{17,3}{654,2}$

Таблица 3

C₀=2882,4 дин·см/рад.; A = 7%; R₂=1,5 см; L = 8,0 см

	M, г·см ²	T ₀ , сек.	T, сек.	E, дин/см ²
R ₁ = 0,2021	110,5	1,23	1,011	331,08
K = 0,2392	297,9	2,02	1,704	279,41
	978,0	3,66	3,198	213,58
	3846,5	7,26	6,6	144,4
R ₁ = 0,3996	111,73	1,24	0,79	241,69
K = 0,5775	996,35	3,66	2,23	206,43
	3847,8	7,29	4,85	290,44
R ₁ = 0,80	340,6	2,16	0,65	320,01
K = 0,011055	3912,1	7,32	2,87	175,4
R ₁ = 1,203	1191,7	4,04	0,535	387,6
K = 0,002457	4085,0	7,48	1,14	297,8

соответствующий началу аperiodического движения, φ — текущий угол, τ — время от начала этого движения, откуда для коаксиальных цилиндров коэффициент вязкости η = Kρ. Эта вязкость, соответствующая минимальным градиентам скорости, является следствием релаксации упругих напряжений.

Зависимость lg(φ₁/φ) = f(τ) (рис. 3) выражается для 10% раствора нафтената алюминия точно прямой для углов отклонения от 180, 300 и 330° до 10—20°, повидимому, и до меньших углов, что говорит

о постоянстве ρ и $\eta_{\text{нач}}$. Для 5% раствора кривые слегка изогнуты, т. е. $\eta_{\text{нач}}$ не вполне постоянна. Интересно, что для трех сильно отличающихся режимов движения значения η (наклоны кривых) все же достаточно близки.

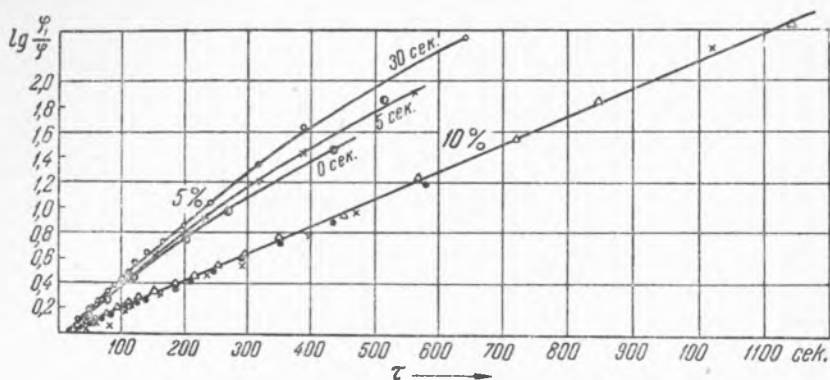


Рис. 3

Исследования проводились с маятниками 2 видов (рис. 4): а) Вертикально поступательный маятник, с рабочим телом в виде шарика ($d=1,0$ см) на тонком стержне ($d=0,1$ см), в сосуде $d=4,8$ см, с высотой уровня жидкости 5 см. Упругость 5% раствора нафтената алюминия с маятником этого типа выражена в значениях ΔC , соответствующих приросту упругости пружины в г/см. Величины ΔC в табл. 1, относящиеся к различным M и C_0 , т. е. $T=0,2-0,8$ сек., совпадают, следовательно, время релаксации ϑ данного раствора значительно больше 0,8 сек. Периоды отсчитывались для амплитуд, изменявшихся в пределах 1,0—0,2 см.

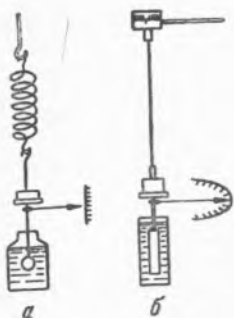


Рис. 4

б) Маятник с коаксиальными цилиндрами, к которому относятся результаты, показанные на рис. 2 и 3 и табл. 2 и 3 (растворы в случаях а) и б) различны, табл. 3 относится к раствору нафтената алюминия в неполярных углеводородах). Для растворов двух концентраций $A=5\%$ и 10% , E отличаются в 10 раз, $\eta_{\text{нач}}$ всего в 2,3 раза. Времена релаксации, вычисленные как $\vartheta=\eta/E$, оказались 23 и 4,5 сек., однако в действительности они, вероятно, несколько больше. Табл. 3 дает представление о совпадении значений E при изменении константы K в 100 раз, а также показывает уменьшение $E_{\text{эфф}}$ с увеличением периода T при каждом значении K .

Описанная методика была применена к исследованию фазовых превращений в олеофильных коллоидах.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
15 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Schwedoff, J. de Phys., (2) 3, 341 (1889). ² E. Hatscheck u. R. S. Jane, Koll. Z., 89, 300 (1926). ³ H. Freundlich u. W. Rawitzer, Koll. Beih., 25, 231 (1927). ⁴ С. Я. Вейлер и П. А. Ребиндер, ДАН, 49, № 5 (1945). ⁵ А. Александров и Ю. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1249 (1939); А. Александров, Тр. I и II конференции по высокомолекулярным соединениям, 49, М.—Л., 1945. ⁶ В. А. Каргин, там же, 68, М.—Л., 1945. ⁷ А. А. Трапезников, Совещание по вязк. жидк. и коллоид. растворов, М.—Л., 1941. ⁸ М. П. Волярович, Б. В. Дерягин и Л. А. Леонтьев, ЖФХ, 8, 479 (1936).