

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  $\vartheta$  и большой скорости упругого последействия 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“  $\eta_0$ ), 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  $\lambda$ . 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 (А) растворов, относящиеся к различным временам выдержки  $\tau_v$  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 аperiодическая 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  $\Delta C$ . Последняя вычисляется как  $\Delta C = C - C_0 = 4\pi^2 M \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right)$ , считая

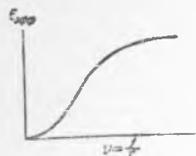


Рис. 1

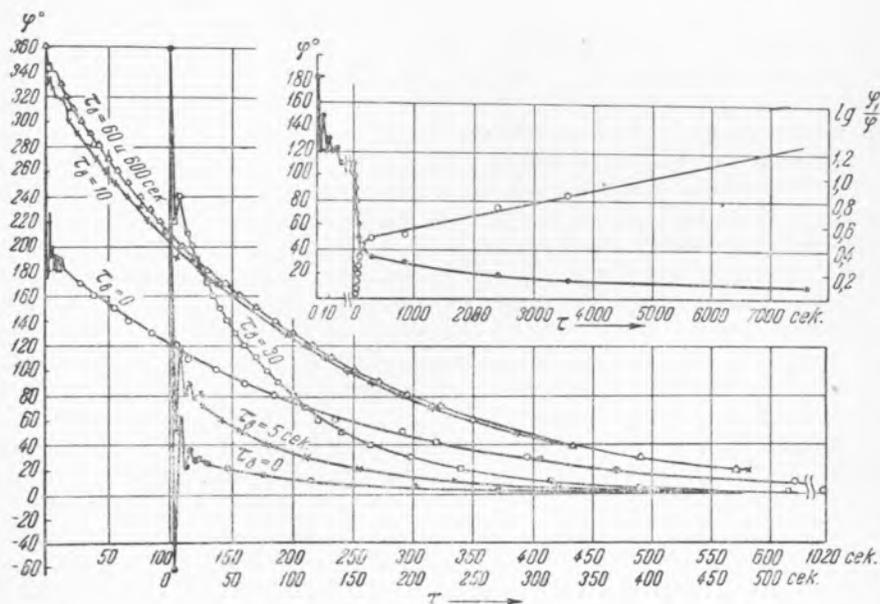


Рис. 2

$M = \text{const}$  и пренебрегая увеличением периода за счет слабого затухания. Для коаксиальных цилиндров по  $\Delta C$  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 аperiодического 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  $\varphi_1$  — угол

Таблица 1

M, г	C <sub>0</sub> =11 г/см		C <sub>0</sub> =17,78 г/см		C <sub>0</sub> =36,5 г/см		C <sub>0</sub> =55,5 г/см	
	Т	ΔС	Т	ΔС	Т	ΔС	Т	ΔС
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

C<sub>0</sub>=427,5 дин·см/рад.; M = 3856,1 г·см<sup>2</sup>; T<sub>0</sub>=18,87 сек.; K = 0,05775

A, %	T, сек.	E, дин/см <sup>2</sup>	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

C<sub>0</sub>=2882,4 дин·см/рад.; A = 7%; R<sub>2</sub>=1,5 см; L = 8,0 см

	M, г·см <sup>2</sup>	T <sub>0</sub> , сек.	T, сек.	E, дин/см <sup>2</sup>
R <sub>1</sub> = 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 <sub>1</sub> = 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 <sub>1</sub> = 0,80	340,6	2,16	0,65	320,01
K = 0,011055	3912,1	7,32	2,87	175,4
R <sub>1</sub> = 1,203	1191,7	4,04	0,535	387,6
K = 0,002457	4085,0	7,48	1,14	297,8

соответствующий началу аperiодического 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(φ<sub>1</sub>/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  $\rho$  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  $\eta$  (наклоны кривых) все же достаточно близки.

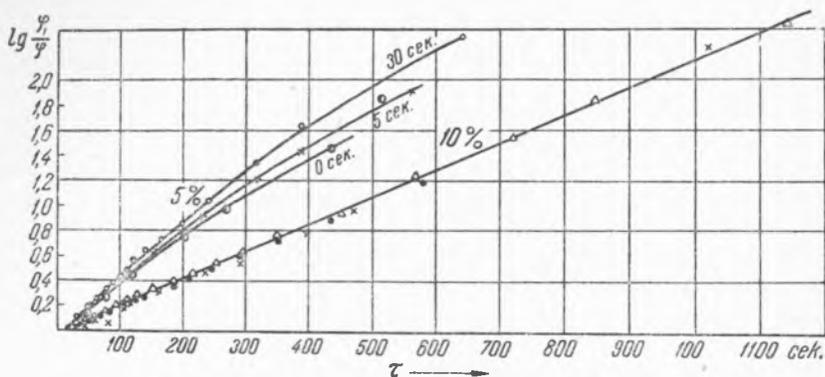


Рис. 3

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  $\Delta C$ , соответствующих приросту упругости пружины в г/см. Величины  $\Delta C$  в табл. 1, относящиеся к различным  $M$  и  $C_0$ , т. е.  $T=0,2-0,8$  сек., совпадают, следовательно, время релаксации  $\vartheta$  данного раствора значительно больше 0,8 сек. Периоды отсчитывались для амплитуд, изменявшихся в пределах 1,0—0,2 см.

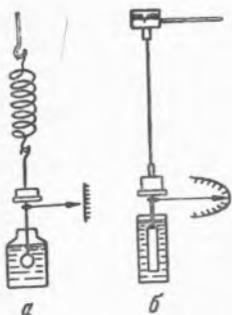


Рис. 4

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

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