

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик П. А. РЕБИНДЕР и Е. Е. СЕГАЛОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧНО-ВЯЗКИХ СВОЙСТВ
СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Для характеристики медленного стационарного течения в дисперсных системах пользуются понятием условной (эффективной) вязкости $\eta^* = P / \frac{d\varepsilon}{d\tau}$ (P — напряжение сдвига, $d\varepsilon/d\tau = \dot{\varepsilon}$ — скорость относительного сдвига). Для структурированных или вообще аномально вязких систем η^* не является инвариантом, завися от условий течения и степени разрушения или тиксотропного восстановления структуры в потоке, а следовательно, не может служить физико-химической характеристикой самой системы и сохраняет значение лишь как условная гидравлическая характеристика потока. Вместе с тем, в области малых скоростей сдвига необходимо установить наименьшее число физико-химических величин, которые бы достаточно полно характеризовали упруго-пластично-вязкие свойства данной коллоидной системы с неразрушенной структурой. Общественное значение этой задачи связано с тем, что деформационные свойства являются основными и наиболее непосредственно определяются особенностями структурных элементов системы (мицелл, макромолекул) и сил взаимодействия между ними, например при образовании пространственной сетки в процессе перехода золь — гель.

Для характеристики деформационных свойств таких систем, учитывая их релаксационные особенности, в последнее время применяются «колебательные» методы^(1,2), не дающие, однако, в простой количественной форме всех необходимых параметров системы, а в основном характеризующие ее лишь качественно.

Для решения поставленной задачи мы воспользовались экспериментальным определением семейства кривых деформация чистого сдвига (ε) — время (τ), дающих нарастание сдвига во времени под действием постоянного напряжения $P = \text{const}$: $\varepsilon = \varepsilon(\tau)$ (последствие нагрузки). Такие кривые получаются в нашей лаборатории⁽³⁾ по методу пластинки, тангенциально смещаемой в плоском зазоре⁽⁴⁾, или с крутильным прибором типа Шведова⁽⁵⁾, несколько видоизмененном нами, в узком цилиндрическом зазоре. При визуальном отсчете такие методы могут служить для исследования процессов релаксации и последствия с периодами большими, чем время нагружения и время первого отсчета τ_0 (около 1 сек.). Такое условие определяет и понятие условно мгновенной (начальной) деформации $\varepsilon = \varepsilon_0$, развивающейся за время τ_0 .

Кривые $\varepsilon(\tau)$, получавшиеся нами в области неразрушенных структур, относятся к одному из двух основных типов.

1. Рис. 1, кривая I — при достаточно малых $P < P_k$ (верхний предел упругости или предел текучести) кинетика развития деформаций ограничивается одним упругим последствием и достигает верхнего предела ε_m , сохраняющегося далее постоянным. При этом вся возникшая

деформация обратима* по величине и после разгрузки (указанной стрелкой на рисунке) постепенно спадает до 0.

II. При $P > P_k$ (кривая II) кривые $\varepsilon(\tau)$ обнаруживают непрерывное нарастание остаточной деформации с переходом к стационарному течению после того, как упругое последствие в потоке завершено. Вдоль таких кривых $d\varepsilon/d\tau$ стремится к наименьшему постоянному значению $(d\varepsilon/d\tau)_{ост}$. Разгрузка, произведенная в любой точке кривой после достижения стационарности, показывает нам, что остаточная деформация нарастала с момента нагружения с той же посто-

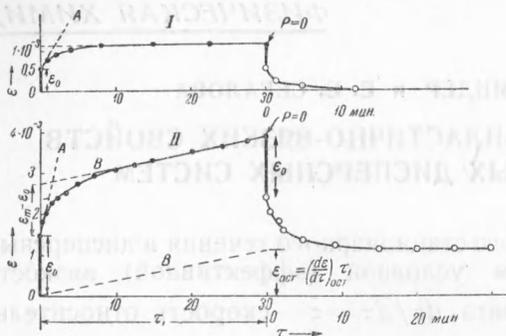


Рис. 1. Кривые кинетики развития деформации сдвига $\varepsilon = \varepsilon(\tau)$ при постоянном напряжении: I — $P = 4,90 \cdot 10^3$ дин/см², II — $P = 12,25 \cdot 10^3$ дин/см². Наклон начальной касательной A определяет наибольшую скорость упругого последствия, а прямолинейного участка B — скорость установившегося течения

возможны случаи, когда при P , меньших некоторого значения P_l ($P_l < P_k$) — нижнего предела упругости, заметного упругого последствия не наблюдается, и данная система ведет себя как идеально упругое тело ($d\varepsilon/d\tau = 0$). Часто, однако, можно полагать $P_l \approx 0$, считая, что в структурированных или высокомолекулярных системах упругое последствие становится измеримым, начиная с самых малых P .

Помимо предела упругости P_k как значения параметра P , соответствующего переходу кривых $\varepsilon(\tau)$ от типа I к типу II (а в случае наличия P_l — обоих пределов), из измерений $\varepsilon(\tau)$ легко найти следующие независимые характеристики системы:

1. Начальный (условно-мгновенный) модуль упругости сдвига $E_1 = P/\varepsilon_0$. Наши измерения показывают, что во всех случаях E_1 не зависит не только от размера и вида прибора, но и от P почти до его значения, соответствующего разрушению структуры при данном режиме деформации $P_m > P_k$. Отсюда следует, что условно-мгновенные деформации ε_0 растут пропорционально P по закону Гука и для них отсутствует понятие о пределе упругости. Кроме того, это означает, что за время первого визуального отсчета заметная остаточная деформация действительно не успевает „натечь“, чем условно-мгновенная деформация и отличается от последующей, развивающейся одновременно с течением.

2. Истинная (релаксационная) вязкость η_1 , вычисляемая в условиях стационарного потока по наклону конечного линейного участка B кривых $\varepsilon(\tau)$, согласно общему уравнению $\eta_1 = P' / \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau} \right)_{ост}$, где

* Конечно, не в термодинамическом смысле, так как упругое последствие (упругий гистерезис) сопровождается рассеянием энергии.

$P' = P - P_k$ — действующее напряжение, поддерживающее стационарный поток. После разгрузки спустя произвольное время τ_1 можно независимым путем определить η_1 как $\eta_1 = P' / \frac{\epsilon_{ocm}}{\tau_1}$.

Вычисленные таким образом η_1 оказываются инвариантными, не зависят от P при правильном определении значения P_k , что, в свою очередь, дает независимый метод уточнения этой величины. Для упруго-вязких систем, проявляющих эластичность и текучесть, но лишенных пластичности, $P_k = 0$. Значения η_1 характеризуют истинную вязкость структуры, неразрушенной или полностью успевающей тиксотропно восстанавливаться в потоке при использовавшихся нами градиентах скорости, не превышающих $\dot{\epsilon} \approx 10^{-6}$ сек $^{-1}$. А. С. Колбановская в нашей лаборатории показала, что эффективная вязкость, измеренная в этих предельных условиях обычными вискозиметрическими приемами, т. е. являющаяся наибольшей, совпадает с нашим значением η_1 .

3. Модуль эластичности $E_2 = P / (\epsilon_m - \epsilon_0)$, характеризующий своей обратной величиной способность к эластической деформации, постепенно развивающейся во времени и также постепенно спадающей после разгрузки (кривые типа I). Для кривых типа II ϵ_m определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат продолжением конечного линейного участка кривой течения, как это видно по разности $\epsilon - \tau_1 (d\epsilon / d\tau)_{ocm} = \epsilon_m$.

4. Условная вязкость упругого последействия η_2 , своим обратным значением характеризующая начальную, т. е. наибольшую скорость нарастания эластической деформации. При любом P $\eta_2 = P / \left[\left(\frac{d\epsilon}{d\tau} \right)_0 - \left(\frac{d\epsilon}{d\tau} \right)_{ocm} \right]$. η_2 характеризует период упругого последействия $\theta_2 = \eta_2 / E_2$, если определять его, как и всякий соответствующий период релаксации, отрезком, отсекаемым начальной касательной на асимптоте $\epsilon = \epsilon_m$ при $P < P_k$. В простейшем случае, когда последействие представляется механической моделью Кельвина, $\epsilon = \epsilon_0 + (\epsilon_m - \epsilon_0) [1 - \exp(-\tau / \theta_2)]$. θ_2 в этом уравнении имеет указанный выше смысл и η_2 является вязкостью, моделируемой вязким сопротивлением, демпфирующим пружину в механической модели.

Все указанные величины E_1 , E_2 , η_1 , η_2 , P_k являются инвариантными, т. е., как мы показали, не зависят от размеров и видов прибора и от приложенного напряжения в области напряжений или скоростей деформации, не вызывающих разрушения структуры и заметной ориентации в потоке в широком интервале P . Только при сравнительно очень высоких напряжениях, которые приводят к постепенному разрушению структуры в потоке, это разрушение возникает лавинно, что выражается в резком загибе вверх кривых типа II.

Изложенные характеристики позволяют предсказать деформационное поведение изученных систем и, в частности, происходящие в них релаксационные процессы. Действительно, периоды релаксации в этих системах определяются комбинациями соответствующих модулей и пропорциональны одной из вязкостей η_1 или η_2 . Прямые измерения релаксации напряжений подтверждают эти выводы.

Изложенная в этой статье простая система характеристик упруго-пластично-вязких свойств применима к самым различным случаям, исследованным в нашей лаборатории. Таковы: олеогели (золи) металлических мыл в углеводородах с добавками поверхностно-активных веществ, коагуляционные структуры, образуемые микрорекристалликами парафина в углеводородных растворителях и нефтепродуктах (в связи с явлениями застывания), растворы каучуков, коллоидные суспензии бентонитовых глин в воде, масляные и водные суспензии при различных степенях стабилизации. Для этих систем инвариантные характеристики изменялись в пределах: E_1 от 10^2 до $3 \cdot 10^6$ дин/см 2 , E_2 от $8 \cdot 10^{-1}$

до $2 \cdot 10^8$ дин/см², η_1 от $7 \cdot 10^3$ до $7 \cdot 10^{10}$, η_2 от $7 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^9$, P_k от 0 до $2 \cdot 10^4$ дин/см². Вычисляемые из этих характеристик периоды релаксации составляют от 30—90 сек. для быстрой (эластической) релаксации до 5—17 час. для истинной релаксации напряжений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Александров и Ю. В. Лазуркин, ЖТФ, 9, 1241 (1939). ² П. И. Зубов, З. Н. Журкина и В. А. Каргин, Коллоидн. журн., 9, 109, 367 (1947).
³ Е. Е. Сегалова и П. А. Ребиндер, там же, 10, 223 (1948). ⁴ С. Я. Вейлер и П. А. Ребиндер, ДАН, 49, 354 (1945). ⁵ Ф. Н. Шведов, Journ. de phys., 8, 341 (1889).