

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ВИНОГРАДОВ, В. П. ПАВЛОВ, К. И. КЛИМОВ и М. М. ГВОЗДЕВ

О РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ БЕНТОНИТОВЫХ ПСЕВДОГЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 3 III 1952)

Реологическому изучению зелей и гелей бентонита — одного из наиболее замечательных природных высокодисперсных коллоидов — посвящено большое число работ. Среди этих работ значительный интерес представляют исследования П. А. Ребиндера (^{1, 2}) и К. Ф. Жигача (^{3, 4}) с сотрудниками. Однако до последнего времени изучались механические свойства систем, содержащих гидрофильный бентонит, и отсутствовали попытки провести сопоставление свойств подобных систем со свойствами псевдогелей других составов, отличающихся от паст гидрофильной глины как в отношении дисперсионной среды, так и дисперсной фазы. С этой точки зрения представляется важным сравнить механические свойства бентонитовых паст и таких систем, как, например, консистентные смазки, которые также относятся к типичным псевдогелям, однако с неводной дисперсионной средой. Такого рода сравнение может способствовать обобщению результатов исследования указанных систем, которые на первый взгляд не имеют между собой ничего общего. Кроме того, это облегчает выделение псевдогелей в особый класс дисперсных систем. Понятие о них было впервые введено П. П. Веймарном (⁵). Они представляют собой системы с микро- и субмикрокристаллической дисперсной фазой, частицы которой образуют пронизывающий тело непрерывный структурный каркас, обуславливающий особого рода реологическую характеристику этих систем. Сформулированная выше проблема тем более актуальна, что в последнее время были описаны неводные псевдогели бентонита (⁶⁻⁸).

Образованная кремнекислородными тетраэдрами (SiO_4) поверхность частиц бентонита отличается высокой гидрофильностью. Повидимому, благодаря неполной компенсации первичных валентностей в поверхностных слоях эти слои обладают интенсивным силовым полем, вследствие чего частицы бентонита способны взаимодействовать с различными веществами и прежде всего с гидроксилсодержащими соединениями. Кроме того, на поверхности частиц бентонита имеется значительное количество ионов Na^+ , которые способны к замещению и которые обуславливают поведение бентонитов как типичных гидрофильных коллоидных электролитов. Олеофильные (гидрофобные) бентониты получают (⁶⁻⁸) путем обменной реакции их гидрозолей с растворами солей алкиламинов. Иногда, особенно в случае первичных и вторичных аминов с невысоким содержанием углеродных атомов у центрального атома азота, псевдогели в неводных средах образуются только в присутствии пептизаторов, молекулы которых содержат полярные группы.

В настоящей работе был использован щелочной бентонит — аскангель (месторождение Цихис Убани Груз.ССР), отличающийся высокой обменной способностью, дисперсностью и гидрофильностью. Работа проводилась на водных псевдогелях аскангеля и на системах, содер-

жавших 20% аминированного аскангеля, 15% пептизаторов и 65% веретенного масла. Водные псевдогели, содержавшие 15 и 20% аскангеля, считая на высушенную при 100° глину, обозначим, соответственно, как образцы 1 и 2. Псевдогели на веретенном масле, полученные с помощью различных пептизаторов, будем именовать образцами 3 и 4. Кроме того, в работе использовалась типичная смазка — жировой солидол промышленного изготовления, полученный на веретенном масле и содержащий 17,5% Са-мыл и 2% воды. Эта смазка была щелочной и удовлетворяла всем требованиям ГОСТ-1033 41 (температура каплепадения 84°).

Упругие свойства рассматриваемых систем изучались на торсионном эластометре ⁽⁹⁾, согласно методу, разработанному для смазок.

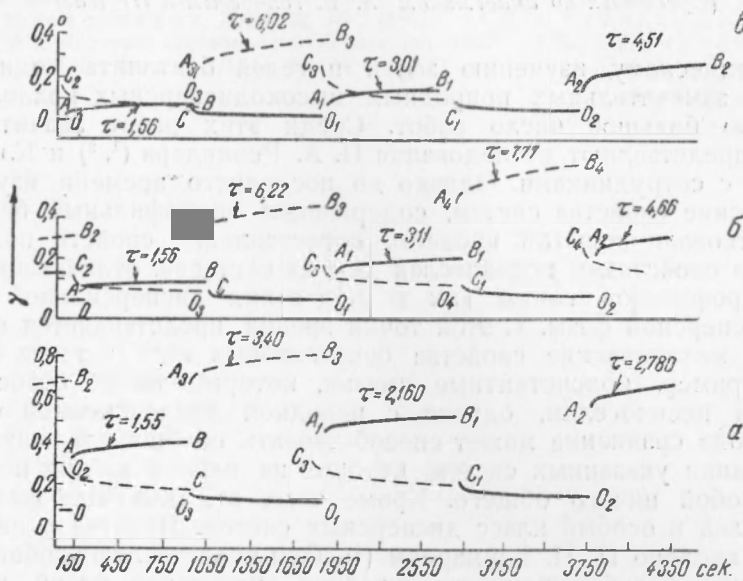


Рис. 1. Фотограммы кинетики деформаций псевдогелей. а — водный бентонит (содержание 15 вес. %); б — олеопсевдогель аминированного бентонита (20 вес. %); в — жировой солидол

На рис. 1 показаны фотограммы кинетики деформаций, соответственно, для образцов 1, 3 и для солидола при 20°. По оси ординат отложены углы поворота погруженного в образцы цилиндрического сердечника, напряжения сдвига (τ в $\Gamma/\text{см}^2$) на поверхности которого даны у соответствующих кривых; по оси абсцисс дано время.

На фотограммах рис. 1 приняты следующие обозначения; O, O_1, \dots — момент приложения нагрузки постоянной величины; A, A_1, \dots — начало развития прямого упругого последствие; B, B_1, \dots — момент снятия нагрузки; C, C_1, \dots — начало развития обратного последствие. На рассматриваемых рисунках отрезки OA, BC, \dots соответствуют мгновенным деформациям образцов, кривые AB, CO_1, \dots описывают прямое и обратное упругое последствие.

Результаты обработки специально снимаемых фотограмм быстрой записи ⁽⁹⁾, а именно связь между мгновенно-упругими деформациями и напряжениями сдвига для исследованных систем, показаны на рис. 2. На основе данных этого рисунка были вычислены модули сдвига мгновенно-упругих деформаций, которые для перечисленных выше образцов имеют следующие значения: 0,17; 1,12; 0,700; 0,385; 1,56 $\text{кГ}/\text{см}^2$.

На рис. 3 представлена картина деформаций исследованных образцов при 20° и непрерывно возрастающих нагрузках. В этих испытаниях образцы доводят до предела прочности, а затем и до установившегося вязкого течения в зоне действия наивысших напряжений сдвига (у поверхности сердечника в торсионном эластометре). При этом пунктирные кривые дают результаты повторных испытаний, проводимых через 30 мин. после первого испытания, во время которого сердечнику эластометра давали совершить один полный оборот. Из рис. 3 видно, что во всех случаях пределы прочности выражены достаточно резко. Для указанных выше образцов они имеют следующие значения: 12,5; 38,2; 10,3; 7,0; 9,9 Г/см². Интенсивность разупрочнения, определяемая отношением первоначально найденного значения предела прочности к его значению, соответствующему повторным опытам (пунктирные кривые), была равна для этих образцов 1,6; 1,5; 2,8; 1,5; 2,8.

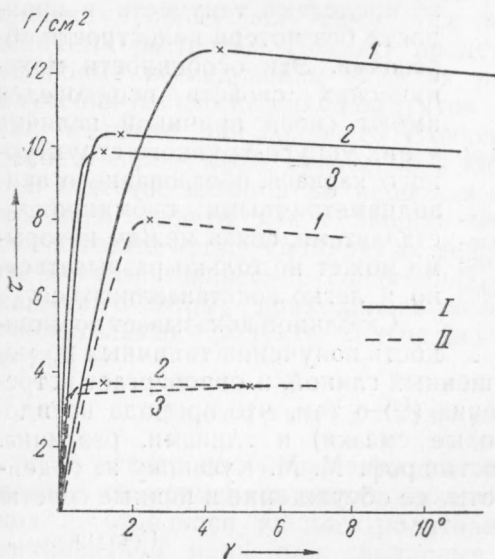


Рис. 3. Зависимость деформаций псевдогелей от напряжений сдвига при непрерывно возрастающих нагрузках. I — водный псевдогель бентонита (содержание 20 вес. %); 2 — олеопсевдогель бентонита; 3 — жировой солидол. I — первый замер, II — повторный замер, × — предел прочности

Из рис. 4 видно, что кривые течения солидола, водных и неводных псевдогелей бентонита имеют сходный характер. Кривая А, расположенная слева на рис. 4, относится к испытаниям водного псевдогеля бентонита при 5, 20, 35°. Из рис. 4 видно, что кривые течения водного псевдогеля бентонита идут очень круто и для указанных температур практически совпадают. Высокий загущающий эффект действия бентонита почти полностью нивелирует зависимость вязкости воды от температуры. При меньших его концентрациях водные системы

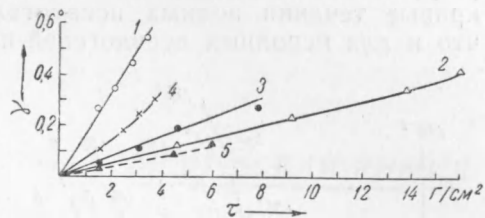


Рис. 2. Зависимость мгновенно-упругих деформаций псевдогелей от напряжений сдвига. 1 — водный псевдогель бентонита (содержание 15 вес. %); 2 — водный псевдогель бентонита (20 вес. %); 3, 4 — олеопсевдогели бентонита (20 вес. %); 5 — жировой солидол

Сопоставление всех вышеприведенных рисунков между собой показывает, что хотя водные псевдогели бентонита отличаются несколько более высокой эластичностью, чем олеопсевдогели, тем не менее все рассмотренные системы обладают сходными упруго-пластическими свойствами — различия между ними количественные, но не качественные.

Наряду с исследованием упруго-пластических свойств водных и олеопсевдогелей, с помощью капиллярного вискозиметра высоких давлений и постоянных расходов (10) были изучены также их вязкостные свойства. На рис. 4 приведены типичные кривые течения образцов 1, 3, 4 и солидола. Здесь по оси ординат отложены средние скорости деформаций ($\bar{D} = Q/\pi R^3$, где Q — секундный расход, R — радиус капилляра), по оси абсцисс — напряжения сдвига на стенке капилляра.

обнаруживают зависимость эффективной вязкости от температуры. Эта зависимость отличается той же особенностью, что и для смазок — эффективные вязкости (при постоянных \bar{D}) изменяются с температурой значительно медленнее, нежели вязкости воды (11). В общем кривые течения водных псевдогелей бентонита имеют тот же вид, что и для неводных псевдогелей и смазок.

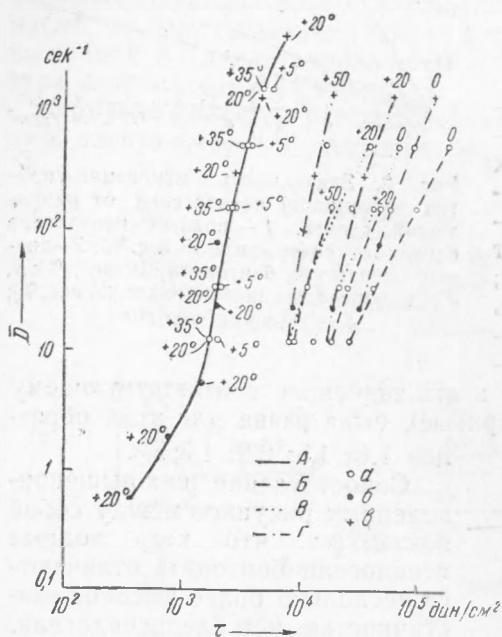


Рис. 4. Кривые течения псевдогелей. А — водный псевдогель бентонита; Б и В — олеопсевдогели; Г — жировой солидол. Капилляры: а — $R = 0,500$, $L = 89,3$; б — $R = 0,99$, $L = 89,3$; в — $R = 0,247$, $L = 90,5$ мм

На основе проведенного выше сопоставления упруго-пластических и вязкостных свойств солидола, водных и неводных псевдогелей бентонита мы приходим к важному выводу о том, что все эти системы относятся к одному реологическому классу тел — к псевдогелям, для которых характерно особое сочетание упругих и вязкостных свойств, хрупкости, проявляющихся в их тиксолабильности и разупрочнении, и пластичности — способности давать иногда неограниченно большие деформации чистого сдвига за пределами текучести и прочности без потери целостности образцами. Эти особенности механических свойств псевдогелей имеют своей причиной наличие у них упруго-хрупкого структурного каркаса, образованного анизодиаметричными субмикросталлитами, связь между которыми может не только разрываться, но и легко восстанавливаться.

Сказанное доказывает возможность получения типичных по механическим свойствам смазок, загущенных глиной, и опровергает встречающуюся в литературе точку зрения (12) о том, что природа псевдогелей, загущенных мылами (жировые смазки) и глинами, различна.

Авторы выражают признательность проф. М. М. Кусакову за содействие в постановке настоящей работы, ее обсуждение и ценные советы

Поступило
23 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Серб-Сербина и П. А. Ребиндер, Колл. журн., **9**, 381 (1947).
² П. А. Ребиндер, Сборн. Новые методы физ.-хим. исследований поверхностных явлений, изд. АН СССР, 1950, стр. 5. ³ К. Ф. Жигач и Э. Г. Кистер, ДАН, **69**, 813 (1949). ⁴ К. Ф. Жигач и Д. Е. Злотник, ДАН, **72**, 527 (1950). ⁵ П. П. Веймарн, ЖРФХО, ч. хим., **46**, 610, 624, 625 (1914); **47**, 2163 (1915); **48**, 532 (1916).
⁶ J. W. Jordan, Mineral. Mag., **28**, 598 (1949). ⁷ J. W. Jordan, Journ. Phys. Coll. Chem., **53**, 294 (1949). ⁸ J. W. Jordan et al., *ibid.*, **54**, 1196 (1950). ⁹ Г. В. Виноградов и К. И. Климов, Тр. 2-й Всес. конф. по трению и износу в машинах, **3**, 300, 1949. ¹⁰ Г. В. Виноградов и В. П. Павлов, Сборн. Низкотемпературные свойства нефтепродуктов, 1949, стр. 61. ¹¹ К. Царевич и др., Глинистые растворы в бурении, гл. III, § 16, 1935. ¹² С. М. Finlayson and P. R. McCarthy, Inst. Spokesman, **14**, No. 2, 13 (1950).