

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ и В. А. ФЕДОТОВА

**ТИКСОТРОПИЯ И МЕТОДЫ ЕЕ ОЦЕНКИ В ЖИДКО-ПЛАСТИЧНЫХ
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 XII 1953)

Начиная с работ Фрейндлиха ⁽¹⁾, тиксотропные свойства жидко-пластичных систем (неньютоновских жидкостей, обладающих упругостью сдвига) изучались многими авторами ^(2, 3), однако применявшиеся методы не могли дать ясной и полной картины.

В большинстве случаев тиксотропию оценивают по понижению вязкости системы при возрастающей и убывающей скорости вращения в ротационных вискозиметрах или при повторных продавливаниях через капилляр, иногда после механического перемешивания. При этом часто строят «петли гистерезиса» ⁽⁴⁻⁶⁾, однако в их основе лежит сравнительно неопределенный режим скоростей деформации. Предлагают критерием тиксотропии считать снижение вязкости во времени ⁽⁷⁾, рассматривая его как процесс максвелловской релаксации при постоянной скорости деформации ⁽⁸⁾; последнее неправильно, так как снижение вязкости является следствием разрушения структуры, а не релаксации. Иногда под тиксотропией понимают обычную аномалию вязкости ⁽⁷⁾. Наиболее правильная количественная оценка тиксотропии твердо-пластичных систем была дана П. А. Ребиндером с сотр. на основе измерений прочности структуры по максимуму кривой напряжение — деформация при исследовании гидрогелей бентонитовых глин ⁽⁹⁾ и олеогелей ⁽¹⁰⁾. В то же время существует представление о том, что структура и связанная с нею тиксотропия могут иметь место только в твердо-пластичных системах, обладающих пределом текучести, ниже которого течение практически отсутствует, тогда как в жидко-пластичных системах наличие структуры и тиксотропные свойства отрицаются.

Нами было выяснено ⁽¹¹⁾, что по общему комплексу физико-механических параметров жидко-пластичные системы аналогичны твердо-пластичным. Данные этой работы показывают, что аналогия может быть проведена и в отношении тиксотропии, причем для оценки ее в жидко-пластичных системах мы также можем использовать прочность структуры, определяемую по максимуму кривой напряжение — деформация. Особенности жидко-пластичных систем в некотором отношении позволяют даже точнее установить общие закономерности тиксотропии, хотя количественно выраженной иначе, чем в твердо-пластичных системах.

Установление тиксотропии на описанном ранее ⁽¹¹⁾ жидко-пластичном 4% олеогеле нафтената алюминия в декалине, на сконструированном нами приборе для комплексного исследования деформационно-прочностных и вязкостных свойств коллоидных систем, проводилось следующим образом. Олеогель, выстоявшийся достаточное время в приборе, деформировался со скоростью вращения внешнего цилиндра ω и снималась кривая $P - \tau$ (эквивалентная $P - \theta$, где θ — деформация ⁽¹¹⁾). Если после достижения $P = P_s$ ω снизить до нуля, P также

упадет до нуля. Если снова задать ту же ω , не дав системе «отдохнуть», то напряжение P возрастет только до P_s , не переходя через максимум P_r . Если же после остановки систему выдержать в покое некоторое время, то на кривой $P - \tau$ появится максимум P_r , пройдя который, P снизится до прежнего P_s . С возрастанием времени «отдыха» t и восстановления структуры в системе, P_r достигает своего предельного первоначального значения, тогда как P_s всегда остается одинаковым. На рис. 1 показаны относящиеся к двум скоростям $\omega = 2,05$ и $\omega = 4,81$ рад/сек две кривые $P_r = f(t)$ и, соответственно, две прямые $P_s = f(t)$, указывающие на возрастание P_r и постоянство P_s при возрастании времени «отдыха». Таким образом, здесь ясно обнаруживается разрушение структуры при механическом воздействии на систему с данной скоростью вращения ω и восстановление ее во времени. В данном случае время

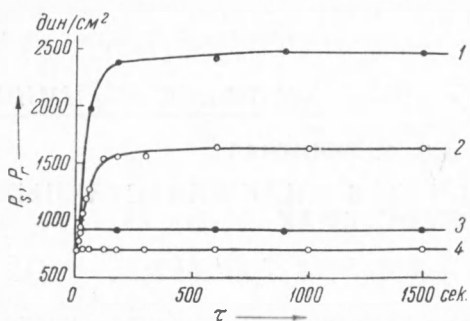


Рис. 1. 1 — P_r , $\omega = 4,81$ рад/сек; 2 — P_r , $\omega = 2,05$ рад/сек; 3 — P_s , $\omega = 4,81$ рад/сек; 4 — P_s , $\omega = 2,05$ рад/сек

полного восстановления $t_b = 600$ сек. при $\omega = 2,05$ рад/сек и $t_b = 900$ сек. при $\omega = 4,81$ рад/сек. Интересные результаты получаются, если на систему накладывать не сразу заданную скорость, например $\omega_4 = 0,025$ рад/сек, а ступенчато $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4$. Так как при каждой скорости $\omega > \omega_k$ часть связей остается неразрушенной, успевающей полностью восстанавливаться в потоке, то при увеличении ω разрушение дополнительной части связей проявляется в соответствующем максимуме.

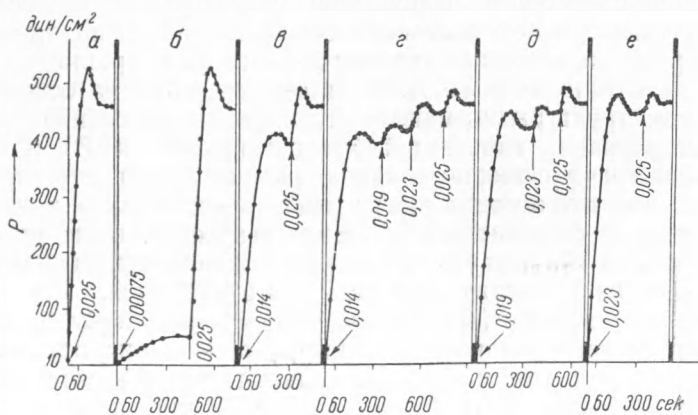


Рис. 2

На рис. 2а дана исходная кривая для $\omega_4 = 0,025$ рад/сек. Если теперь сначала задать $\omega_1 = 0,014$, затем $\omega_4 = 0,025$ рад/сек, то получим кривую рис. 2в. Аналогично на рис. 2 г, д и е скорость $\omega_4 = 0,025$ рад/сек достигнута, соответственно, в 4, 3 и 2 степени. Во всех этих случаях (рис. 2в, г, д и е) P_r при $\omega = 0,025$ рад/сек не достигает своего первоначального значения (рис. 2 а), так как часть связей разрушается при промежуточных $\omega < \omega_4$, однако во всех случаях имеются максимумы, указывающие на дополнительное разрушение структуры.

Нами отмечалось ⁽¹¹⁾, что при $P < P_k$ и $\omega < \omega_k$ течение идет с неразрушенной структурой. Это подтверждается следующим: если сначала задать $\omega < \omega_k = 0,001455$ (например, $\omega = 0,00075$ рад/сек) и затем после-

достижения P_s повысить ее до $\omega = 0,025$ рад/сек, то на кривой получим максимум P_r , одинаковый с исходным (см. рис. 26). С другой стороны, мы считали, что при $P_s > P'_r$ связи в основном разрушены. Если это так, то система, подвергнутая воздействию дополнительной скорости деформации с $\omega > \omega'_r$, без отдыха, не должна давать почти никакого максимума. Рис. 3 это подтверждает. Увеличение ω вдвое от 0,14 до 0,237 и 0,286 рад/сек не дает почти никакого максимума.

Все эти опыты показывают, что в жидко-пластичных системах может быть обнаружен тиксотропный эффект, по общему виду вполне аналогичный тиксотропному эффекту в твердо-пластичных системах.

На основании установленной нами ранее ⁽¹¹⁾ «развилки» между ветвями кривых $P_r - G$ и $P_s - G$ и связанного с ней тиксотропного эффекта, описанного в данной работе, можно указать на следующие характерные особенности тиксотропии коллоидных систем.

1. Тиксотропия системы не может проявляться при $P < P_k$ и $G < G_k$. Тиксотропия проявляется только при $P > P_k$ и $G > G_k$, причем в условиях стационарного течения полное восстановление структуры невозможно, так как часть связей в потоке обязательно будет разрушена (поэтому пластическая вязкость $\eta_{12} = f(P)$ при $P > P_k$ всегда меньше, чем истинно релаксационная вязкость, соответствующая течению без разрушения структуры, η_{11} при $P < P_k$).

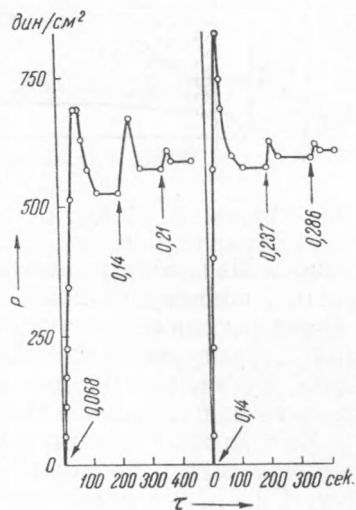


Рис. 3

2. Вискозиметрическая кривая $P_s - G$, отвечающая стационарному течению и аномалии вязкости, не может характеризовать тиксотропию. Она соответствует нижнему пределу тиксотропного разрушения структуры, поэтому вполне обратима и независима от направления ее снятия (повышения или понижения скорости). Кривая $P_r - G$ отвечает верхнему пределу тиксотропного восстановления структуры.

3. Тиксотропный эффект при каждом градиенте скорости в силовом выражении характеризуется падением напряжения сдвига от предельного P_r к предельному P_s , т. е. величиной $\Delta P = P_r - P_s$.

4. Возможность проявления тиксотропного эффекта системы и его величина при различных градиентах скорости ограничивается площадью «развилки» между ветвями кривых $P_r - G$ и $P_s - G$ при $G > G_k$

$$S = \int_{G_k}^{G_n} P_r(G) dG - \int_{G_k}^{G_n} P_s(G) dG,$$

где G_k — критический градиент, соответствующий пределу текучести P_k ⁽¹¹⁾ (рис. 4); G_n — градиент, до которого оценивают тиксотропию.

5. В общем виде время полного восстановления структуры t_b зависит от скорости деформации системы при разрушении ее структуры. Максимальное значение t_b , достигающееся при наибольших градиентах, является характерной константой тиксотропных свойств системы.

Сопоставляя проявление тиксотропии в жидко- и твердо-пластичных системах с их структурой, можно объяснить их качественное отличие в обычных условиях испытания (перемешивание, встряхивание).

Анизодиаметрические частицы в твердо-пластичной системе велики по размерам и массе, соединяются значительными силами сцепления,

образуя структуры типа каркаса (¹¹), после разрушения которого остаются обломки и отдельные частицы, свободно перемещающиеся в маловязкой дисперсионной среде. В неразрушенном состоянии система почти не релаксирует (необратимо) при $P < P_k$; для нее G_k чрезвычайно мал, поэтому при обычно применяемых малых G обнаруживается значительный перепад от P_r к P_s и, соответственно, «развилка»

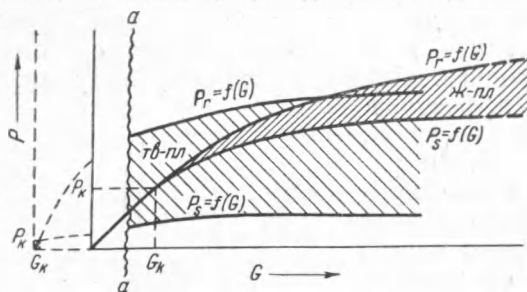


Рис. 4

должна иметь очень большую ширину при малых G (см. рис. 4). Самая начальная часть «развилки» для такой системы — точка P_k , отвечающая слиянию ветвей $P_r - G$ и $P_s - G$, и линейная часть кривой $P_s - G$ при $P < P_k$ (во многих случаях экспериментально недостижимые) показаны пунктиром в левой части рис. 4

в сильно увеличенном масштабе.

При повышении концентрации дисперсной фазы P_s сильно растет, поэтому резкость перепада от P_r к P_s уменьшается, система теряет типично тиксотропные свойства. Время восстановления структуры в твердо-пластичных системах составляет минуты, часы, сутки, вполне достаточные для обнаружения их жидкого состояния и петли гистерезиса при кратковременных испытаниях.

В жидко-пластичных системах частицы или сегменты длинных цепочек малы, подвижны, соединены более слабыми силами сцепления. Они легко релаксируют при $P < P_k$ и $G < G_k$, поэтому начало «развилки» и линейная часть кривой $P_s - G$ при $P < P_k$ для них экспериментально легко обнаруживаются. t_B измеряется здесь секундами.

Различие проявляется и в том, что с повышением G прирост P_r в твердо-пластичных (диспергационных) системах мал (^{12, 13}), тогда как в жидко-пластичных он может быть очень велик (¹¹).

В растворах эфиров целлюлозы, каучука тиксотропию надо определять при большей скорости наложения нагрузки в первый момент времени, а не после перехода к стационарному течению. Повидимому, в условиях применения капиллярного вискозиметра тиксотропное разрушение реализуется во входных эффектах, когда перед переходом к стационарному потоку происходит упругая деформация и разрушение большого числа связей.

Поступило
12 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Фрейндлих, Тиксотропия, 1939. ² С. А. Гликман, ЖФХ, 6, 511 (1935). Уч. зап. Саратовск. гос. ун-в. хим., 21, 21 (1949). ³ Rogowin, W. Ivanowa, Koll. Zs., 86, 72 (1935); S. Rogowin, M. Schlachover, ibid., 78, 224 (1937). ⁴ H. Green, R. N. Weltmann, Coll. Chem., 6, 328 (1946); H. Green J. Coll. Sci., 3, 129 (1948). ⁵ М. П. Волярович, М. Ф. Никишина, Колл. журн., 12, 169 (1950). ⁶ В. Л. Вальдман, Тр. Всесоюз. конф. колл. хим., Киев, 1952, стр. 227. ⁷ М. Бунин, ЖФХ, 5, 996 (1934). H. Umstätter, Koll. Zs., 75, 135 (1936); Strukturmechanik, Dresden, 1948. ⁸ Н. Н. Серб-Сербина, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 9, 381 (1947). ⁹ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, 223 (1948). ¹⁰ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, 81, 1101 (1951); ДАН, 82, 97 (1952). А. А. Трапезников, Тезисы доклада на дискуссии по структурно-механическим свойствам коллоидов, ИФХ АН СССР, декабрь 1952. ¹¹ А. А. Трапезников, С. Х. Закеева, ДАН, 73, 519 (1950). ¹² Г. В. Виноградов, М. М. Гвоздев, ДАН, 86, 341 (1952). ¹³ П. А. Ребиндер, Вязкость жидкостей и коллоидных растворов, М., 1941.