

нина, обладающей соотнесенными, хотя в значительной мере случайными, характеристиками, что обеспечивает относительную независимость характеристик ДМ от используемых мембран-подложек во II области, по крайней мере в изученном диапазоне размеров их пор. Образование такой пористой среды возможно путем первоначальной адсорбции частиц лигнина на стенках пор с дальнейшим их заклиниванием в суженных порах либо коагуляцией в поровом слое.

1. Tanny G. B. Dynamic membranes in ultrafiltration and reverse osmosis.— Separ. and Purif. Meth., 1978, 7, N 2, p. 183—220.
2. Drioli E., Lonsdale H. K., Pusch W. Dynamically formed membranes prepared from aluminum ion.— J. Colloid and Interface Sci., 1975, 51, N 3, p. 355—359.
3. Князькова Т. В., Кавицкая А. А., Кульский Л. А. Исследование формирования и свойств порового слоя динамических мембран.— Химия и технология воды, 1983, 5, № 4, с. 315—321.
4. Условия формирования динамически сформированных мембран из полиакриловой кислоты / М. Igawa, Sh. Joshida, M. Seno et al.— Сейсан кэнкю, Seisan Kenkyu, 1976, 28, N 10, p. 429—431.— РЖ Химия, 1977, № 12 Т 208.
5. Цапюк Е. А., Бадеха В. П., Кучерук Д. Д. Влияние размера мембранообразующих частиц и пор ацетилцеллюлозной подложки на свойства динамических мембран.— Химия и технология воды, 1982, 4, № 1, с. 10—13.
6. Сульфатный черный щелок и его использование / Н. Ф. Комшилов, М. Н. Лентомяки, Л. Г. Пилюгина и др.— М.: Леспром., 1969.—184 с.
7. Жужиков В. А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий.— М.: Химия, 1971.—398 с.
8. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг.— М.: Леспром., 1975.—632 с.
9. Борышкевич Л. Д., Князькова Т. В. Определение порогов осаждения сульфатного лигнина в водных растворах.— Химия и технология воды, 1983, 5, № 3, с. 219—223.
10. Богомолов Б. Д., Тиранов П. П., Бабилова Н. Д. Исследование сульфатного лигнина промышленной выработки.— Химия древесины, 1975, № 3, с. 52—54.
11. Полупроницаемые мембраны «Владипор» марки УАМ / Е. Е. Каталевский, В. П. Дубяга, С. Г. Бикмаев и др.— В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей.— Владимир, 1977, с. 95—96.

Институт коллоидной химии  
и химии воды им. А. В. Думанского  
АН УССР, Киев

Поступила  
28.04.83

УДК 541.182

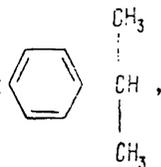
## ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ МОЛЕКУЛ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОСИЛСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

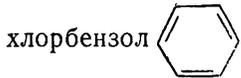
А. С. Макаров, Н. Н. Круглицкий, В. А. Сушко, И. А. Андреева

В связи с широким применением аэросила во многих отраслях промышленности в качестве загустителя или активного наполнителя различных композиций исследование реологических свойств модельных коллоидных систем на основе дисперсного кремнезема приобретает большое значение. Этому способствуют хорошо изученные химические свойства и структура поверхности аэросила, а также достаточно узкое распределение частиц по размерам [1].

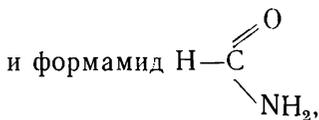
Поскольку структурно-механические и деформационные показатели коллоидных систем зависят от физико-химических свойств дисперсионных сред — полярности  $\mu$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , сольватирующей способности  $E_t$ , представляет интерес выяснить влияние указанных характеристик на реологические свойства гелей. Исходя из это-

го, в качестве жидкой фазы органоделей использовали кумол





Cl, нитробензол



перечисленные показатели которых, как видно из табл. 1, значительно отличаются [2—4]. Твердой фазой служил гидратированный аэросил с удельной поверхностью 200 м<sup>2</sup>/г.

Перед приготовлением дисперсных систем аэросил термовакuumировали при 140° в течение 4 ч для устранения физически сорбированной влаги. Органические среды с целью удаления примесей подвергали

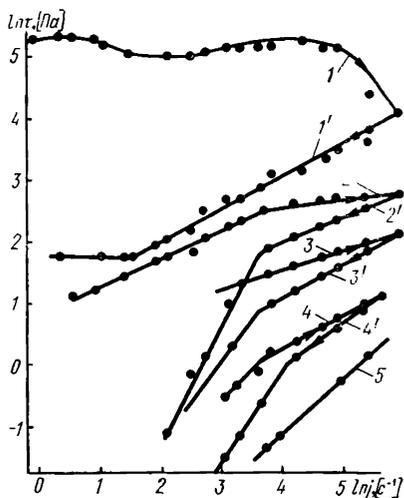
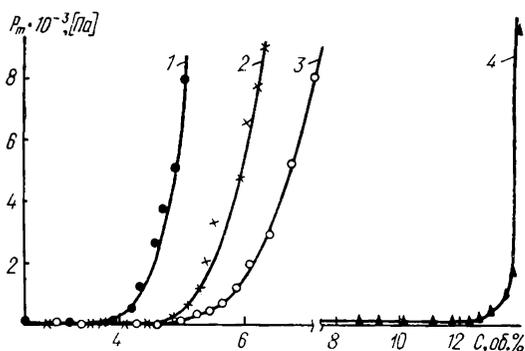


Рис. 1. Зависимость пластической прочности от концентрации аэросила в системах на основе: 1—кумола; 2—хлорбензола; 3—нитробензола; 4—формамида.

Рис. 2. Реологические кривые течения аэросилсодержащих дисперсий на основе кумола при концентрациях: 1, 1'—3,0; 2, 2'—2,5; 3, 3'—2,0; 4, 4'—1,5; 5—1,0 об. %.

персгонке, а также обезвоживанию металлическим натрием. Присутствие остаточной влаги в них контролировали по температуре кипения, которая соответствовала приведенной в табл. 1. Дисперсии готовили в сухом боксе и сохраняли в эксикаторе над силикагелем.

Концентрационные зависимости пластической прочности систем измеряли на коническом пластометре, конструкция которого описана в работе [5]. Как следует из рис. 1, пластическая прочность органо-дисперсий на основе кумола, хлорбензола и нитробензола с ростом содержания аэросила увеличивается монотонно, а кривая для органо-дисперсий на основе формамида — с изломом, указывающим на существование критической концентрации структурообразования (ККС),  $C = 13,6$  об. %. Загущающая способность дисперсий уменьшается в ряду кумол, хлорбензол, нитробензол, формамид и они существуют соответ-

Таблица 1

Физико-химические свойства дисперсионных сред

Углеводород	$d, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\mu^{25}, D [2]$	$\epsilon^{25} [3]$	$E_T, \text{ кДж/моль} [4]$	$\eta, 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$
Кумол	0,8618	152,0	0,85	2,38	125—167	1,02
Хлорбензол	1,07	132,0	1,58	5,69	125—167	0,8
Нитробензол	1,199	210,9	3,8	34,9	167—196	2,03
Формамид	1,133	210,0	3,8	111	209—250	1,1

ственно в следующем диапазоне концентрации твердой фазы, об. %: 2,5—5,5; 2,6—6,2; 3,2—7,0; 6—14,7. В приведенных интервалах содержания твердой фазы минимальные значения объемного заполнения (2,5; 2,6 и 3,2 об. %) соответствуют  $C_{нач}$  [6], при которой бесконечный кластер связанных частиц [7] образуется сразу после приготовления дисперсий. Становится принципиально возможным измерение пластической прочности системы с помощью конического пластометра высокой чувствительности [5], то есть структура может быть охарактеризована минимальным касательным напряжением, вызывающим течение типа ползучести. Максимальные значения объемного заполнения (5,5; 6,2; 7,0 об. %) отвечают  $C_{кон}$  [6] — концентрации дисперсной фазы, при которой достигается предельное загущение среды и коэффициент тиксотропий  $K_T = \frac{P_n - P_0}{P_0}$  (где  $P_0$  — начальная прочность дисперсной системы;  $P_n$  — ее конечная прочность через время  $t$ , равное 24 ч) падает до нуля [6], то есть системы становятся не тиксотропными.

Учитывая, что на концентрационных кривых пластической прочности  $P_m$  в указанных органогелях излом, свидетельствующий о наличии ККС, выражен слабо и нахождение ККС затруднено, сравнение структурно-механических показателей проводили при концентрациях сравнения  $C_{ср}$ , являющихся средним арифметическим между  $C_{нач}$  и  $C_{кон}$  [6].

Структурно-механические характеристики изучаемых дисперсий, необходимые для количественной оценки структурированных систем, определяли на приборе Вейлера-Рейбиндера, принцип работы которого основан на снятии семейства кривых деформация — время при  $P = \text{const}$  [8]. Перед экспериментом системы выдерживались в течение 24 ч — времени завершения процессов структурообразования. Точность измерений составляла 10 %.

Как видно из табл. 2, в органогелях формируются пространственные каркасы, которым присущи все три вида деформаций, характерные для структурированных систем. Они относятся к IV или 0 структурно-механическому типу, отличающемуся преобладающим развитием быстрых эластических  $\epsilon_0$  деформаций, что характерно для хрупких систем. Пластические прочности  $P_m$ , модули быстрой  $E_1$  и медленной  $E_2$  эластических деформаций, равновесные модули упругости  $E$ , наибольшие пластические (шведовские) вязкости  $\eta_1$ , измеренные при концентрациях сравнения, уменьшаются в ряду кумол, хлорбензол, нитробензол. С понижением содержания твердой фазы наблюдается увеличение быстрых  $\epsilon'_0$  и медленных эластических  $\epsilon'_2$  деформаций, являющихся следствием шарнирного поворота и скольжения относительно друг друга структурных элементов, образованных частицами твердой фазы.

Таблица 2

Структурно-механические показатели дисперсных систем

Дисперсионная среда	$C$ , об. %	$P_{k_1}$	$E_1, 10^3$	$E_2, 10^3$	$\eta_1, 10^3$	$E, 10^3$	$\epsilon'_0$	$\epsilon'_2$	$\epsilon'_1 \cdot \tau$	Структурно-механический тип
Кумол	3,3	190	9,7	26,5	24,0	7,1	57,7	21,1	21,1	0
	3,5	395	18,1	51,0	41,3	13,4	58,5	20,7	20,8	IV
	3,76	970	35,8	105,0	62,2	26,7	61,3	20,6	18,1	0
	4,0*	1200	89,4	277,0	123,2	67,6	62,0	20,0	18,0	0
Хлорбензол	3,8	408	21,0	49,5	42,0	14,7	54,9	23,1	21,9	0
	4,1	845	35,0	88,4	60,1	25,1	57,7	22,8	19,5	0
	4,4*	1100	85,0	215,0	103,3	60,9	58,4	22,6	19,0	0
Нитробензол	4,8	165	18,2	38,5	32,0	12,4	50,1	23,7	26,3	IV
	5,1*	420	28,0	74,0	46,0	20,3	53,3	20,5	25,8	IV
	5,4	795	46,5	131,1	68,0	34,3	56,6	19,7	23,3	IV

\* Концентрация сравнения.

Одновременно уменьшается доля пластических  $\dot{\epsilon}' \cdot \tau$  деформаций, возникающих вследствие разрыва первичных контактов и образования новых связей при нагружении системы выше условного статического предела текучести. При концентрации сравнения с увеличением дипольности дисперсионной среды происходит снижение доли быстрых эластических, с одновременным возрастанием вклада пластических при незначительных вариациях медленных эластических деформаций.

Для выяснения закономерностей образования и разрушения структур в низкоконцентрированных системах с помощью ротационного вискозиметра были получены реологические кривые течения дисперсий, отражающие зависимость между установившимися значениями напряжений сдвига  $\tau$  и скоростью деформирования  $j$  при ступенчатом ее увеличении до максимума в условиях устойчивого ламинарного режима и затем уменьшении до нуля. Критическую угловую скорость вращения внутреннего цилиндра, соответствующую появлению нижнего критического числа Рейнольдса, определяли по эмпирической формуле О. Рей-

нольдса:  $\frac{\omega_b}{\nu} R_n^2 \left(1 - \frac{R_b}{R_n}\right) = 1900$  [9], где  $R_n$  и  $R_b$  — радиусы наружного

и внутреннего цилиндров соответственно, м;  $\nu$  — кинематическая вязкость органогеля, м<sup>2</sup>/с. Логарифмические зависимости  $\tau = f(j)$ , характерные для изучаемых дисперсий при концентрациях твердой фазы 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0 об. %, приведены на примере системы аэросил — кумол (рис. 2). Кривые 1—5 отражают процесс разрушения структуры при постепенном увеличении скорости деформации, более высокое значение которой задавалось после достижения установившегося режима течения за 30—40 с для систем с объемным содержанием аэросила 3,0 и 2,5 об. % и за 10 с — для систем с концентрацией твердой фазы 2,0 и 1,5 об. %. Кривые 1'—4', 5 отражают процесс формирования структуры при последующем снижении  $j$  в условиях достижения равновесных значений напряжений сдвига. Образующаяся гистерезисная петля, площадь которой увеличивается с ростом количества аэросила, является мерой невосстановленности структурных связей в дисперсной системе.

После выдержки дисперсий в течение часа и проведения повторных измерений площадь петель гистерезиса систем с объемным содержанием аэросила 3,0 и 2,5 об. % уменьшалась примерно на 50 % за счет более низкого расположения восходящей ветви, соответствующей возрастающим значениям скоростей сдвига. Это может быть следствием самопроизвольного восстановления части связей, разрушенных в процессе деформирования, то есть склонности к тиксотропии исследуемых дисперсных систем. В системах с объемным содержанием твердой фазы 2,0 и 1,5 об. % гистерезисная петля исчезала вовсе и кривые  $\tau = f(j)$  совпадали с нисходящей ветвью петли, соответствующей убывающим значениям скоростей сдвига, что указывает на необратимое разрушение структурных связей в этих дисперсиях.

При разбавлении органогелей изменяется характер поведения систем от упруго-пластично-вязкого при  $C = 3$  об. % через псевдопластичную жидкость при  $C = 2,5; 2,0; 1,5$  об. % к ньютоновской жидкости при  $C = 1,0$  об. %, характеризующейся постоянным углом наклона кривых течения, равным 45°, а также отсутствием гистерезисной петли.

В случае неньютоновского поведения системы при фиксированном объемном содержании твердой фазы каждому режиму течения отвечает определенное состояние структуры и переход от одного состояния к другому протекает с конечной скоростью, зависящей от времени релаксации. Подобные системы могут быть описаны степенным уравнением  $\tau = K(j)^n$  [10], где  $K$  — показатель консистенции системы;  $n$  — индекс течения, представляющий собой тангенс угла наклона логарифмической зависимости напряжений сдвига от скорости сдвига, который, как следует из рис. 2, увеличивается с уменьшением объемного содержания твердой фазы в дисперсии. Следует отметить, что в диапазоне высоких и низких скоростей сдвига, при одной и той же концентрации, эти пока-

затели различны. Кривая течения 3,0 %-ной дисперсии имеет два положительных максимума. Аналогичные явления наблюдались А. А. Трапезниковым с сотрудниками в опытах с жестким динамометром и системами, обладающими высокой эластичностью [9].

Рассмотрим приведенные выше экспериментальные данные с точки зрения механизма образования коагуляционных связей, возникающих между поверхностями раздела фаз в активной или инактивной среде и являющихся главными носителями упруго-пластичных и прочностных свойств связанно-дисперсных систем. Большинство факторов, тем или иным образом влияющих на коагуляционные связи, одновременно воздействуют на их морфологические особенности (число связей в единице объема, их силовое распределение, величина сближения частиц твердой фазы, площадь кругов касания при непосредственном контакте, закономерность размещения в пространстве дисперсной системы и др.) и, в конечном счете, на топологические особенности формирующейся коагуляционной — тиксотропной системы и ее структурно-реологические свойства.

В условиях отсутствия специфических взаимодействий между твердой фазой и дисперсионной средой реализуется непосредственный аутогезионный контакт частица — частица, обусловленный силами дисперсионного притяжения. Наряду с ними могут иметь место взаимодействия другой природы, например перманентные диполь — дипольные или образование межчастичных водородных связей. Сумма таких контактов в системе приводит к образованию неупорядоченных коллоидных структур, для которых характерны монотонный вид концентрационной зависимости предельного напряжения сдвига, отсутствие критической концентрации структурообразования, низкие предельные содержания твердой фазы, преобладание высокоэластических деформаций. Примером таких систем могут служить дисперсии кремнезема на основе парафиновых углеводов [1].

При наличии сильных специфических взаимодействий на границе раздела фаз контактное взаимодействие (фиксация частиц) осуществляется через защитную жидкую прослойку активной дисперсионной среды. В качестве такой прослойки могут выступать адсорбционно-сольватные (гидратные) слои, а также молекулярные слои неионогенных поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ. В этом случае возможно существование потенциальных минимумов не только в отрицательной ( $\Delta U < 0$ ), но и в положительной области энергии ( $\Delta U > 0$ ) [11]. По мере повышения концентрации твердой фазы вслед за деформированием («сплющиванием») защитных слоев начинается их полное продавливание в наиболее слабых местах и образование непосредственных контактов частица — частица, приводящее к резкому повышению предельных напряжений сдвига. Такие системы характеризуются наличием критической концентрации структурообразования, высоким, по сравнению с неупорядоченными структурами, предельными содержаниями твердой фазы, а также преобладанием пластических деформаций над эластическими. К ним могут быть отнесены аэросил-содержащие системы на основе спиртов [1] и органогели на основе формамида, для которого энергия водородной связи и предельные содержания дисперсной фазы близки к спиртовым (см. рис. 1, кривая 4).

Очень интересным представляется промежуточный случай, когда активность дисперсионной среды по отношению к поверхности твердой фазы недостаточно велика, чтобы образовать плотный защитный слой той или иной природы, и становится возможным преодоление энергетического барьера частицами твердой фазы [12]. При этом жидкая прослойка продавливается даже при относительно низких содержаниях дисперсной фазы в процессе приготовления дисперсии и в системе одновременно могут существовать контактные взаимодействия обоих видов. Концентрационная зависимость  $P_m$  этих органогелей выражается монотонной кривой с двумя участками, первый из которых характеризуется относительно малым ростом  $P_m$  с увеличением содержания твер-

дой фазы и преобладанием контактов частиц через сольватные прослойки ориентированных диполей молекул среды, а второй — более резким ростом  $P_m$  с возрастанием  $C$  и преобладанием непосредственных контактов между частицами. Пределы загущения таких систем и доля эластических деформаций несколько выше, чем в углеводородных дисперсиях, однако ниже, чем в спиртовых.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что при энергии  $E_T$ , равной 209—250 кДж/моль и достаточной для образования водородной связи между поверхностными гидроксильными группами аэросила и молекулами дисперсионной среды, независимо от величины  $\mu$  реализуется взаимодействие частиц твердой фазы через сольватную прослойку жидкой среды. Характерной особенностью таких систем является наличие ККС. В случае энергии  $E_T$ , равной 125—196 кДж/моль и недостаточной для образования водородной связи, независимо от дипольности молекул жидкой фазы реализуется промежуточный вариант, когда в системе осуществляются контактные взаимодействия обоих типов. Причем с увеличением активности дисперсионной среды по отношению к поверхности твердой фазы в рамках указанных значений  $E_T$  количество непосредственных контактов и их прочность должны уменьшаться.

Таким образом, с увеличением  $\mu$ ,  $\epsilon$ ,  $E_T$  растет диапазон концентраций, при которых существуют структурированные системы и предельные концентрации загущения. Пластическая прочность и структурно-механические показатели органогелей с одинаковым объемным содержанием твердой фазы при этом уменьшаются.

1. Макаров А. С. Структурообразование дисперсного кремнезема в спиртах и парафиновых углеводородах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1972.—24 с.
2. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам.— М.: Высш. школа, 1971.—413 с.
3. Ахадов Н. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей: Справочник.— М.: Изд-во стандартов, 1972.—410 с.
4. Райхард Х. Растворители в органической химии.— Л.: Химия, 1973.—35 с.
5. Макаров А. С., Сушко В. А., Полищук Н. В. Прибор для определения прочностных свойств пластично-вязких дисперсных систем.— Коллоид. журн., 1979, 41, № 3, с. 573—575.
6. Макаров А. С., Сушко В. А., Круглицкий Н. Н. О критической концентрации структурообразования.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 5, с. 438—442.
7. Streng K., Sonntag H. The influence of temperature on the elastic behaviour of structured dispersions.— Colloid and Polymer Sci., 1982, 260, p. 638—640.
8. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики: Учебное пособие для вузов.— К.: Впща школа, 1975.— Ч. 1. 267 с.
9. Белкин И. М., Виноградов Г. В., Леонов А. И. Ротационные приборы.— М.: Машиностроение, 1971.—270 с.
10. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов.— М.: Химия, 1965.—18 с.
11. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры.— Л.: Химия, 1971.—190 с.
12. Коагуляционные контакты в дисперсных системах / В. В. Яминский, В. А. Пчелин, Е. А. Амелина, Е. Д. Щукин.— М.: Химия, 1982.—43 с.

Институт коллоидной химии  
и химии воды им. А. В. Думанского  
АН УССР, Киев

Поступила  
21.01.83