

УДК 541.182 : 532.135

ДИЛАТАНТНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ СТРУКТУР И РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Ефремов И. Ф.

Обсужден дилатантный режим течения дисперсии, находящихся в стесненных условиях взаимодействия коллоидных частиц, устойчивых против слипания. В этом случае система ведет себя как дилатантная периодическая коллоидная структура второго типа с ограниченным объемом среды (ПКС_2), в которой действует положительное расклинивающее давление $\Pi_2 > 0$. Показано сходство в дилатантном поведении дисперсных систем и структурированных растворов ПАВ и полимеров. С увеличением концентрации ионов (а также размера частиц) дилатантный режим переходит в аномально-вязкий (тиксотропный), т. е. при этом осуществляется превращение дилатантной ПКС_2 в тиксотропную ПКС_1 (первого типа), в который $\Pi_1 < 0$.

Библиография — 254 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	285
II. Проблема дилатантности дисперсий средних и низких концентраций твердой фазы	287
III. Дилатантно-тиксотропные превращения периодических коллоидных структур	290
IV. Факторы, определяющие дилатантный режим деформации	297
V. Дилатантность мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ, гелей мыл и поверхностных монослоев	301
VI. Дилатантность растворов высокомолекулярных соединений	303

I. ВВЕДЕНИЕ

Особые реологические свойства коллоидных структур, обладающих обычно неньютоновской вязкостью, уже длительное время широко изучаются. Однако до недавнего времени наибольший интерес проявлялся к поведению дисперсий, деформация сдвига которых сопровождается значительным уменьшением эффективной вязкости вследствие разрушения коллоидной структуры под воздействием градиентных потоков жидкой среды¹.

Величина аномалии вязкости определяется изменением прочности структуры в процессе деформации. В свою очередь, прочность тиксотропной системы зависит от энергии связи между составляющими ее элементами и соответственно от глубины вторичного минимума на потенциальных кривых взаимодействия (рис. 1 и 2) [5]. Системы, возникающие в результате фиксации микрообъектов во вторичном минимуме, представляют собой периодические коллоидные структуры первого типа (ПКС_1), обладающие тиксотропными свойствами. Как правило, ПКС_1 имеют локальный характер, т. е. они образуются не во всем объеме системы (при определенных условиях и достаточной концентрации твердой фазы возможна полная иммобилизация дисперсии) и состоят из микроупорядоченных областей — тактоидов, перемежающихся отдельными «аморфными» участками меньшей плотности [6]. Такая тактоидная структура, известная для дисперсий многих веществ, в частности глинистых минералов [7—10], обуславливает возможность появления аномалии вязкости, величина которой $\eta_0 - \eta_m$ (η_0 и η_m — значения вязкости практически неразрушенной структуры и предельно разрушенной структуры) зависит, естественно, от глубины потенциального минимума $U_{\min II}$ (рис. 3) [1, 11, 12].

¹ Изменение вязкости возможно также вследствие ориентации анизометрических микрообъектов в потоке, но эти эффекты сравнительно невелики и в настоящей работе не учитываются [1—4].

Вместе с тем авторы ряда работ [13—15] обращают внимание на то, что величина аномалии вязкости не определяет способности системы к тиксотропному восстановлению и не является однозначной характеристикой тиксотропных свойств: тиксотропия есть изотермическое и обратимое превращение золь \rightleftharpoons гель [16, 17]. Необходимо учитывать, что большое количество коллоидных структур разрушается необратимо (частично или полностью); полная обратимость представляет собой редкий случай вследствие протекания синерезиса и других возможных процессов². Полностью необратимые ПКС не являются, строго говоря, тиксотропными системами. Однако происхождение, строение и многие свойства, например пептизируемость, сближают обратимые и необратимые

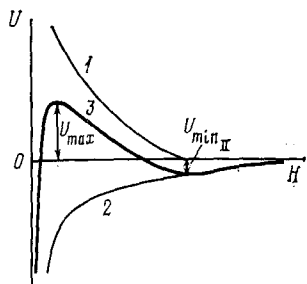


Рис. 1

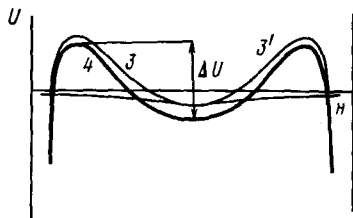


Рис. 2

Рис. 1. Потенциальные кривые взаимодействия двух дисперсных частиц; 1 — кривая отталкивания; 2 — кривая притяжения; 3 — результирующая кривая при наличии барьера отталкивания U_{\max} и вторичного минимума глубиной $U_{\min II}$ (U — потенциальная энергия взаимодействия частиц, H — расстояние между частицами)

Рис. 2. Потенциальная кривая взаимодействия одной пробной частицы с двумя соседними (4) при наличии энергетического минимума ΔU . 3 и 3' — результирующие кривые парного взаимодействия

ПКС. Кроме того, те и другие ПКС испытывают синерезис, который при внешних воздействиях, вызывающих разрушение структуры, может резко ускоряться и протекать с частичным или полным отделением фазы в осадок. Однако возможно в какой-то степени микровосстановление, о чем можно судить только на основе специальных исследований.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных тиксотропии [1, 5, 6, 11—27], механизм процессов восстановления, их энергетика и кинетика мало известны. Так, не ясно, какие дисперсии могут восстанавливать свою структуру, до какой степени и в течение какого времени. Одной из причин такого положения является, по-видимому, недостаточная изученность структурных превращений на микроуровне с установлением количественных закономерностей взаимодействия микрообъектов, находящихся во внешних силовых полях. В ряде работ сделана попытка количественной интерпретации тиксотропного восстановления на основе уравнений общего вида, имеющих обычно эмпирический (или полуэмпирический) характер [например, 23, 24, 28—31]. Результаты анализа тиксотропных поликомпонентных смесей с учетом кинетики разрушения и восстановления структурных элементов приведены в [12, 26]. Модель тиксотропной системы, разработанной с использованием методов гидродинамики, реологии, теории информации и математического аппарата марковских процессов, предложена в [32]. В [33, 34] явление тиксотропии рассмотрено на основе термодинамики необратимых процессов.

Авторы [14, 35] отмечают, что тиксотропия может быть двух видов: прочностная, характеризующая разрушение и восстановление структур-

² Нередко к обратимым системам относят различные вяжущие смеси, в которых протекают процессы твердения, обуславливающие увеличение прочности и возможность ее восстановления после разрушения структуры смеси. В этом случае термин «обратимость» имеет, конечно, ограниченное значение.

ной сетки, и вязкостная, отражающая разрушение и восстановление отдельных агрегатов коллоидных частиц.

К характерным реологическим свойствам коллоидных дисперсий помимо тиксотропности относится также дилатантность, выражаемая обычно в повышении вязкости в некотором среднем интервале деформаций (рис. 4). Дилатансия часто играет важную роль в производственных и в природных процессах. Дилатантные эффекты нередко затрудняют технологию и транспорт дисперсий, лимитируют интенсификацию процессов деформирования [6, 36—41]. В природе широко распространены дилатантные породы (грунты, почвы и др.), реология которых интересует многих специалистов; на поведение этих пород дилатансия оказывает большое влияние (например, при различных случаях «упрочнения»

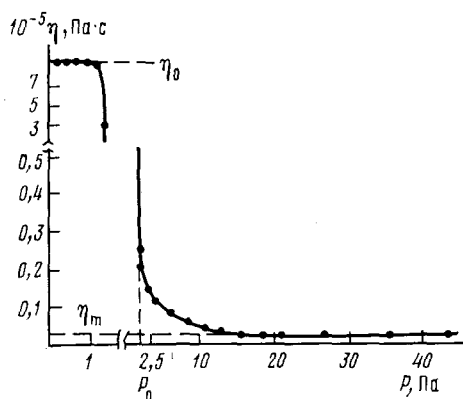


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига 10%-ной водной (масс.%) дисперсии бентонита [11]

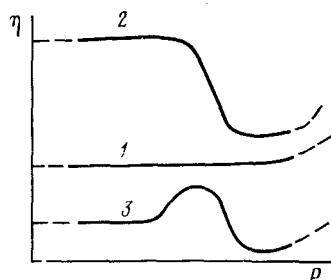


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для систем: 1 — псевдопластичной (бингамовской); 2 — структурно-вязкой (тиксотропной); 3 — дилатантной

глинистых грунтов [42], при обработке почв [43], при разных геологических процессах и т. д.). Вместе с тем причины наступления дилатантного режима течения недостаточно установлены, и существующие объяснения не отличаются единообразием [5, 6, 15, 36, 44—46].

II. ПРОБЛЕМА ДИЛАТАНТНОСТИ ДИСПЕРСИЙ СРЕДНИХ И НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Согласно [47—49], дилатансию (дилатацию) определяют как однородную деформацию всестороннего объемного расширения высококонцентрированных дисперсных систем. Расширение таких дисперсий вызывается тем, что при повышении скорости сдвига частицы переходят в состояние менее плотной упаковки, вследствие чего возникают поры, в которые всасывается жидкость; при этом увеличивается объем системы и повышается диссипация энергии. Особенно отчетливо это наблюдается в пастах, в которых дисперсные частицы упакованы почти плотно. При деформации частицы отодвигаются друг от друга (некоторые могут сближаться), что приводит к увеличению объема [6, 21, 50—52]. Объем многих дисперсных систем с плотной упаковкой частиц изменяется при деформировании, независимо от того, заполнены промежутки между частицами водой или воздухом [51]. Некоторые концентрированные дисперсии увеличивают вязкость и объем при изменении скорости сдвига, хотя непосредственный контакт между коллоидными частицами, по всей вероятности, у них отсутствует [53, 54].

Однако дилатантные явления более многообразны, чем это соответствует представлениям о дилатансии как деформации объемного расширения [48—50]. С позиции этих представлений трудно объяснить такие реологические данные, как отсутствие расширения при дилатантном

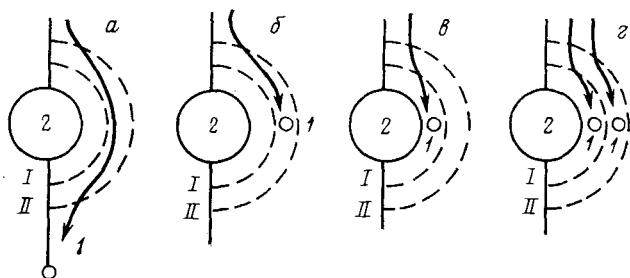


Рис. 5. Схема взаимодействия микрообъектов в потоке: а — связь между частицами 1 и 2 не образуется; б — частица 1 фиксируется во вторичном (II) минимуме; в — частица 1 фиксируется в первичном (I) минимуме; г — частицы 1 фиксируются в первичном и вторичном минимуме [80]

режиме деформации, например в случае крахмальных паст [52]; некоторые авторы вообще считают необязательным увеличение объема при дилатансии [21]. Кроме того, дилатантность обнаружена у многих дисперсий, содержащих твердую фазу в количестве, значительно меньшем, чем это соответствует плотной упаковке.

Диапазон составов дилатантных дисперсий очень широк. Так, начиная от предельно концентрированных систем, например гидродисперсий кремнезема или кварцевого стекла (при объемной доле твердой фазы $\phi = 0,85 \div 0,87$) [55, 56], дилатанты: дисперсии глинозема в воде (0,60) [56]; железа в CCl_4 (0,46) [57]; водные пласты глины (0,40—0,47) [58], кварца (0,41—0,45) [59], крахмала (0,38—0,48) [56, 59]; дисперсии в жидкостях различной природы; латексов (0,30—0,50) [44, 45, 60—62], диоксида титана (0,30—0,43) [63, 64], сульфата и карбоната бария (0,30) [65]; латексные ПКС (0,12—0,40) [66—68] и др.



Рис. 6. Электронная микрография агрегации палочкообразных частиц сепиолита, обладающих электрическими дипольными моментами [94]

Указанные особенности — дилатантность коллоидных структур с небольшим содержанием дисперсной фазы и отсутствие расширения при сдвиге — привели к предположению о различных механизмах дилатансии (вернее, увеличения вязкости при сдвиге) в высоко- и низкоконтрированных дисперсиях [15, 44, 45, 51, 53, 61, 69—71]. Для деформации последних систем предложены различные названия: «квазидилатансия» [44, 61], «псевдо-дилатансия» [72], «антитиксотропия» [73], «отрицательная тиксотропия» [74, 75] и др., сохраняя термин «дилатансия» для процессов, отвечающих приведенному выше определению [47—50]. Однако эта терминология не нашла широкого распространения.

Сложность обсуждаемой проблемы заключается не столько в отсутствии унификации названий, сколько в том, что увеличение вязкости при сдвиге или, иначе, возрастание сопротивления, оказываемого системой внешним воздействием, может быть следствием протекания различных (одного или сразу нескольких), сравнительно мало изученных процессов (многие из них обратимы); это очень затрудняет установление действительного механизма, ответственного за поведение системы в условиях деформации. Отметим следующие процессы.

1. Обратимая деформация высококонцентрированной дисперсии, сопровождаемая увеличением вязкости и объема системы (дилатация по Рейнольдсу и Рейнеру [47—49]).

2. Обратимая деформация дисперсий средних и низких концентраций, сопровождаемая увеличением вязкости при постоянном объеме (квазидилатансия по [44, 61]).

3. Реопексия — ускорение восстановления предварительно разрушенной тиксотропной структуры (по Фрейндлиху и Юлиусбургеру [76]).

4. Дальняя агрегация (дальняя коагуляция) с фиксацией микрообъектов во вторичном потенциальном минимуме, а также ближняя коагуляция (фиксация в первичном минимуме), провоцируемые потоком (рис. 5) [5, 77—85]. Статистическая теория агрегирования в условиях стационарного течения развита в [86].

5. Упрочнение дисперсии в результате однонаправленного и периодического деформирования и их наложения [14, 87—89], а также вибровоздействия [90—92]. В [89] отмечается, что в зависимости от скорости сдвига или от частоты синусоидальных колебаний гидродисперсии каолина в ней возникают либо тиксотропные, либо дилатантные эффекты. Увеличение скорости сдвига при одном и том же напряжении в условиях суперпозиции двух видов деформации может возникнуть при течении в трубах вследствие появления случайных источников колебаний. В [92] сделан вывод, что способность к тиксотропным превращениям уплотняемой при вибровоздействии дисперсии возрастает с увеличением плотности среды. Однако возрастание вязкости с ростом плотности среды значительно превосходит ее снижение за счет тиксотропного разрушения. В [93] обсуждены закономерности образования и разрушения дисперсных структур в условиях совместного действия вибрации и добавок ПАВ.

6. Упрочнение коллоидной структуры в результате ее перестройки под влиянием потока. Так, например, структура из неравномерно расположенных частиц может увеличить свою прочность после их более равномерного распределения: или же прочность связей между анизометричными частицами — палочками, пластинками, обладающими постоянными электрическими дипольными моментами, может возрасти под действием гидродинамических сил, что, по-видимому, характерно для дисперсий глинистых минералов (рис. 6) [5, 81, 94—99].

7. Текучесть дисперсии может уменьшиться при наступлении турбулизации, что можно воспринять как увеличение вязкости [100—103]; это не всегда легко обнаружить, особенно в случае аномального микро-турбулентного режима, а также при одновременном протекании процессов агрегации [104].

Кроме того, были высказаны соображения о возможности протекания других процессов, приводящих к упрочнению системы. В [105] предположено, что упругость дисперсий газовой сажи в минеральном масле определяется разрушением сетки сажевых частиц с образованием цепочечных фрагментов; на формирование коагуляционной сетки и перестройку ее структуры при дилатансии указывается в ряде работ. Многие исследователи отмечают необходимость учета сил взаимодействия, эффектов сольватации и других факторов, которые могут влиять на режим течения. При всей важности подобных объяснений, они, однако, являются в значительной степени гипотетическими и обычно имеют односторонний характер.

Установление механизма процессов, которые протекают в дисперсных системах, находящихся во внешних силовых полях, — очень сложная задача, решение которой с помощью только реологических методов изучения, без детального описания системы, встречается, как правило, большие трудности. В результате недостаточного учета этого обстоятельства возникла пестрая картина в реологической терминологии [14, 15, 70, 88, 90]; нередко случаи неправильного использования терминов, что обсуждается в [13—15, 70, 99, 106 и др.]. Так, в [107, 108] термин «реопексия» применен (не в соответствии с [76]) для обозначения, по-видимому, дилатантного повышения вязкости дисперсии³; в [109] увеличе-

³ В [15, 70] аномальное возрастание вязкости при деформации сдвига без увеличения объема системы предложено называть кинепексией (вместо квази- или псевдодилатансии, антистиксотропии и т. д.).

ние вязкости раствора ПАВ при соответствующем изменении рН называют реопексным. Нередко изменения вязкости раствора полимера под воздействием деформации сдвига называют тиксотропными [110, 111 и др.], что нельзя признать правильным.

Нередко процессы, при которых происходит уменьшение прочности или вязкости системы, относят к тиксотропным, хотя по своему механизму они могут быть весьма далеки от тиксотропии [106]. В качестве примера можно привести понижение упругих свойств раствора полимера при разрыве трехмерной сетки, возникающей вследствие химической «сшивки» цепей, а также разрушение гелеобразного монолита (набухшего волокна, оводненного сорбента и т. д.). Часто в работах по реологии в понятие о коллоидных структурах вкладывается разный смысл; авторы [71, 81] обращают внимание на недостаточную определенность названия «коагуляционные структуры», не отражающего всего многообразия различных типов дисперсий [5, 81, 99, 112, 113].

Малая изученность явлений дилатансии не дает возможности достаточно полно объяснить основные экспериментальные данные. Например, неясно, чем определяется различие между объемом плотно упакованной дисперсной фазы и ее объемом, при котором наступает дилатантное течение; причем это различие может быть в одних случаях небольшим [56, 114], в других — очень существенным [57, 65—68, 115]. Далее, почему в пластизолях поливинилхлорида ($\phi=0,5$) для частиц одного размера дилатантность проявляется, но отсутствует при наличии частиц двух размеров [116]; дилатантность лакокрасочных систем на основе TiO_2 исчезает при 50°C [64], а в случае дисперсий кварцевого стекла — при 80°C [117].

В последнее время появились работы по изучению реологических свойств ПКС. Оказалось, что ПКС_2 (с ограниченным объемом среды) средних и малых концентраций при определенных условиях являются дилатантными в отличие от ПКС_1 — псевдопластиков. Подробная количественная характеристика этих дисперсий позволила несколько иначе, чем прежде, интерпретировать процессы деформации и установить общие факторы, определяющие наступление дилатантного режима в различных системах.

III. ДИЛАТАНТНО-ТИКСОТРОПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ СТРУКТУР

Различия между ПКС разных типов определяются характером и силами взаимодействия между микрообъектами [5, 81]. ПКС_1 , возникшие вследствие преобладания на дальних расстояниях сил притяжения, являются тиксотропными системами как обратимыми, так и частично или полностью необратимыми. Второй тип периодических коллоидных структур (ПКС_2), с ограниченным объемом дисперсионной среды, характеризуется превращением сил отталкивания над силами притяжения, т. е. в ПКС_2 дисперсные частицы взаимодействуют в «стесненных» условиях, что определяет крупномасштабность упорядочения. Поэтому ПКС_2 заполняют полностью весь объем, и их квазикристалличность часто легко индицируется по радужной окраске [118]. Стесненные условия играют важную роль в поведении дисперсий: для ПКС_2 характерны легкость пептизации, разжижение при добавлении небольшого количества электролита, а при дальнейшем его добавлении — превращение в тиксотропные ПКС_1 (рис. 7) [5]. ПКС_2 — стабилизированные дисперсии благодаря наличию двойных ионных слоев (ДИС) или адсорбционно-сольватных слоев (АСС), обладают дилатантными свойствами (это установлено при изучении водных дисперсий полиакрилонитрила (ПАН) [66—68, 119] и Al_2O_3 [120—123 и др.]).

Дисперсии ПАН ($a \approx 150$ нм; ζ -потенциал равен 40—52 мВ), дилатантные при малых концентрациях NaCl (0,004—0,024 М) и тиксотропные при средних концентрациях (0,024—0,035 М), по характеру седиментации и по величине заряда относятся к устойчивым ионно-стабили-

зированным системам (рис. 8). На рис. 9 и 10 представлены функции $1/\tau=f(P)$, где τ — время движения шарика в цилиндре вискозиметра, P — нагрузка. Видно, что с уменьшение содержания NaCl или с повышением концентрации ПАН дилатантный участок начинается при меньших скоростях потока и при более высоких нагрузках. Это обусловлено увеличением удельного эффективного объема (доли) дисперсной фазы ϕ_e , включающего действительный ее объем ϕ и объем поверхностных слоев ϕ_s (иммобилизованных вследствие образования на поверхности частиц

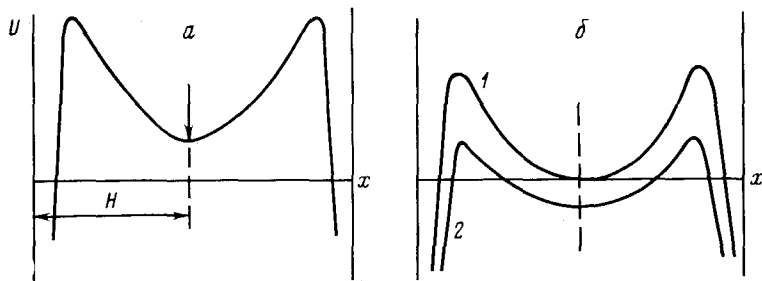


Рис. 7. Потенциальные кривые взаимодействия частиц: *a* — при малом содержании электролита — в ПКС₂; *b* — по мере увеличения содержания электролита — в ПКС промежуточного типа (1) и в ПКС₁ (2)

ДИС или АСС). Увеличение ϕ_e приводит к уменьшению эффективного свободного или вакантного объема ϕ_v :

$$\phi_v = 1 - \phi_e = 1 - (\phi + \phi_s) \quad (1)$$

или

$$\phi_v = \phi_0 - \phi_s \quad (2)$$

где $\phi_0 = 1 - \phi = \phi_v + \phi_s$ — объемная доля жидкой среды, включающая объем поверхностных слоев (ДИС или АСС). Уменьшение ϕ_v (вследствие увеличения ϕ_s , обусловленного уменьшением c_{NaCl} и расширением ДИС, или увеличения ϕ с повышением содержания ПАН) приводит к большей стесненности в движении частиц, которая затрудняет релаксацию возникающих в системе напряжений. Поэтому, чем меньше ϕ_v , тем при меньших скоростях начинается дилатансия и одновременно требуются большие усилия для деформирования (при прочих равных условиях).

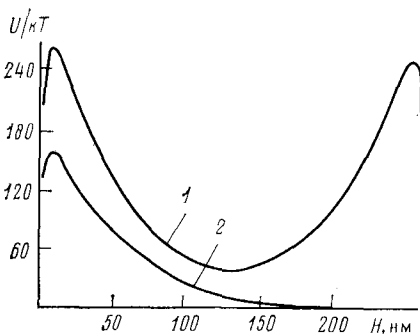


Рис. 8

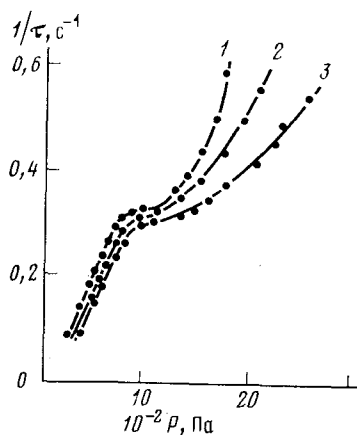


Рис. 9

Рис. 8. Потенциальные кривые взаимодействия частиц ПАН (при объемной концентрации дисперсной фазы $\phi=0,25$) для трех частиц при $\zeta=52$ мВ (1); для двух частиц при $\zeta=41$ мВ (2)

Рис. 9. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига водных дисперсий ПАН ($\phi=0,165$) при 18°С и различных концентрациях NaCl: 1 — 0,020; 2 — 0,014; 3 — 0,004 М

Долю «свободного» критического объема, соответствующую наступлению дилатантного режима, можно обозначить через $\varphi_{v,cr}$. Тогда

$$\varphi_{v,cr} = 1 - \varphi_{e,cr} = 1 - (\varphi_{cr} + \varphi_{s,cr}) \quad (3)$$

или

$$\varphi_{v,cr} = \varphi_{0,cr} - \varphi_{s,cr} \quad (4)$$

На схемах модельных ПКС₂ (рис. 11) изображены указанные компоненты объемных долей. Видно, что величина, $\varphi_{e,cr} = 1 - \varphi_{v,cr}$ должна быть приблизительно равна доле заполнения объема системы твердой фазой в случае плотной упаковки дисперсных частиц в отсутствие ионных и сольватных слоев, т. е. когда $\varphi_s = 0$ и

$$\varphi_{v,cr} = \varphi_{0,cr} = 1 - \varphi_{cr} \quad (5)$$

Из приведенных соотношений между объемными долями (1)–(5) следует, что различия в критических значениях концентрации дисперсной фазы в разных случаях деформирования обусловлены главным образом влиянием ДИС и АСС, объемная доля которых $\varphi_{s,cr}$ дополняет объемную долю твердой фазы φ_{cr} до $\varphi_{e,cr}$ — эффективной доли заполнения объема при «плотной» упаковке. В этом случае

$$\varphi_{e,cr} \approx \varphi_{cr} + \varphi_{s,cr} \quad (6)$$

Таким образом, критическое значение эффективного объема $\varphi_{e,cr}$ есть эквивалент объема твердой фазы при ее плотной упаковке, соответствующей появлению дилатансии; при этом величина $\varphi_{e,cr}$ представляет собой сумму объемов твердой фазы φ_{cr} и защитных слоев $\varphi_{s,cr}$ (АСС и ДИС) при их критических значениях или, иначе, $\varphi_{e,cr}$ есть эффективный гидродинамический объем дисперсной фазы.

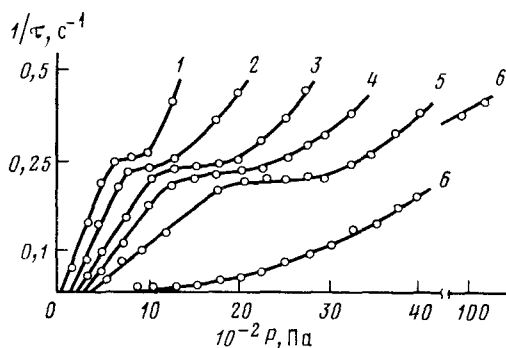


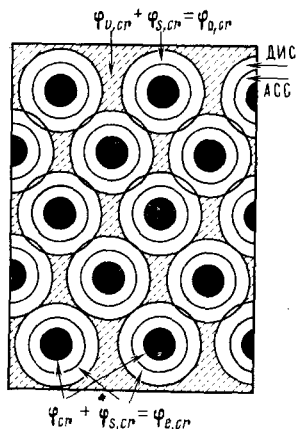
Рис. 10. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига водных дисперсий ПАН при 18°С в различных концентрациях NaCl — 0,024 (1–3) и 0,005 М (4, 5) и объемных долях ПАН: 1—0,127; 2—0,196; 3—0,224; 4—0,351; 5—0,387; 6—0,455

Значение $\varphi_{e,cr}$ для ионно-стабилизированной дисперсии (рис. 11) можно с некоторым приближением определить методом построения потенциальных кривых по [5, 124] или аналитически по [125, 126]. Однако для получения действительного значения $\varphi_{e,cr}$, при котором наступает дилатантный режим, необходимо учесть времена релаксации ДИС и всей дисперсной системы, что является сложной задачей. Как известно, релаксация ДИС происходит сравнительно быстро [127]⁴, но это относится к ДИС в отсутствие структурированных граничных жидких слоев, которые могут в значительной степени определить особенности реологического поведения концентрированных дисперсий, их структурно-вязкостные свойства. Поэтому верхний концентрационный предел, соответствующий исчезновению дилатантности и наступлению структурно-вязкого течения (рис. 12), обусловлен, по-видимому, большими временами релаксации системы вследствие значительного утоньшения жидких прослоек ($\varphi_v \rightarrow \min$ при $\varphi \rightarrow \max$), перекрытия сжатых ДИС и уменьшения глубины энергетической ямы (рис. 13), что усиливает процессы агрега-

⁴ Время релаксации ДИС (θ) является функцией параметров системы. В ионном растворе при обычных условиях для данного растворителя и электролита θ зависит только от концентрации $c_{ол}$. Так, для водного раствора при обычной температуре $\theta \approx 10^{-10}/c_{ол}$; при $c_{ол} = 10^{-3}$ N значение $\theta \approx 10^{-7}$ с [127].

ции и коагуляции. Разрыв связей между частицами, испытывающими при деформации перегруппировку, требует приложения значительных нагрузок. При этом система ведет себя подобно тиксотропным высоковязким ПКС₁, что соответствует кривой на рис. 12.

Рис. 11. Периодическая коллоидная структура (ПКС₂), стабилизированная двойным ионным слоем. Эффективный объем (доля) дисперсной фазы и «свободный» объем имеют критические значения



При повышении температуры дилатантный участок на реологических кривых дисперсий ПАН смещается в область более высоких значений скоростей сдвига и приложенной нагрузки (рис. 14). Можно видеть, что а) при сравнительно высокой температуре (68° С) и малой концентрации ПАН ($\varphi_1=0,15$) дилатантный режим выражен достаточно четко вследствие особенностей ионной стабилизации (большой толщины ДИС при малом содержании ионов, сохранения ионной стабилизации при повышенных температурах); б) увеличение содержания ПАН смещает дилатантный участок (аналогично повышению температуры) в область более высоких значений скоростей сдвига и приложенной нагрузки.

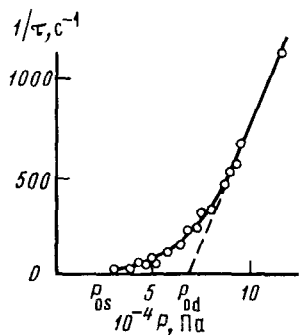


Рис. 12

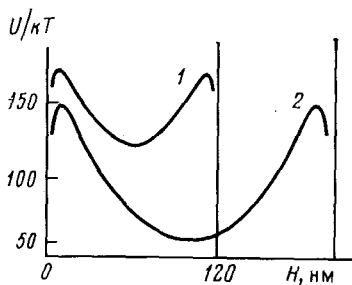


Рис. 13

Рис. 12. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига водной дисперсии ПАН ($\varphi=0,485$) при концентрации NaCl, равной 0,005 М; P_{0s} — статическое предельное напряжение сдвига; P_{0d} — динамическое предельное напряжение сдвига

Рис. 13. Потенциальные кривые взаимодействия частиц водных дисперсий ПАН: 1— $\varphi=0,415$ (расстояние между поверхностями $H_1 \approx 60$ нм); 2— $\varphi=0,30$ ($H_2 \approx 100$ нм) [119]

Интересные результаты получены в [120—123] при изучении водных дисперсий Al_2O_3 двух фракций I и II (эффективные значения диаметров частиц 4 и 40 мкм; форма частиц близка к эллипсоидам с соотношением осей 1:3). Дисперсионной средой был раствор натрийкарбоксиметилцеллюлозы (0,1 масс. %); при pH 9,5 у частиц был ξ -потенциал ≈ -140 мВ. Построение потенциальных кривых взаимодействия частиц высокодисперсной системы Al_2O_3 при $\varphi \approx 0,50$ показало, что она представляет собой ПКС₂, у которой между частицами (среднее расстояние

35 нм) преобладают силы отталкивания. Дисперсия Al_2O_3 из крупных частиц, фиксированных во вторичном потенциальном минимуме, является тиксотропной ПКС₁. При изучении реологических свойств этих систем были обнаружены следующие особенности.

1. Высокодисперсная ПКС₂ (фракция I) обладает дилатантными свойствами (рис. 15, кривая 1), что определяется стесненными условиями взаимодействия частиц.

2. При введении в ПКС₂ небольших количеств КСI дилатантные свойства вырождаются, и режим деформации становится близким к ньютоновскому. Дальнейшее прибавление электролита вызывает (в соответствии с рис. 7) превращение ПКС₂ в тиксотропную ПКС₁ (рис. 15, кривые 2 и 3).

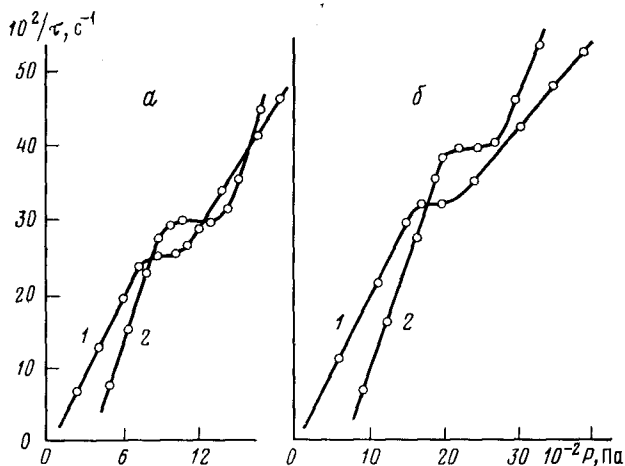


Рис. 14. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для водных дисперсий ПАН при $c_{\text{NaCl}} = 0,22 \text{ M}$: а — $\varphi_1 = 0,15$ и 20°C (1) и 68°C (2); б — $\varphi_2 = 0,25$ и 10°C (1) и 50°C (2) [46]

3. Тиксотропная ПКС₁, образованная низкодисперсной фракцией II, при введении в нее электролита упрочняется вследствие увеличения глубины минимума (рис. 15, кривые 4 и 5).

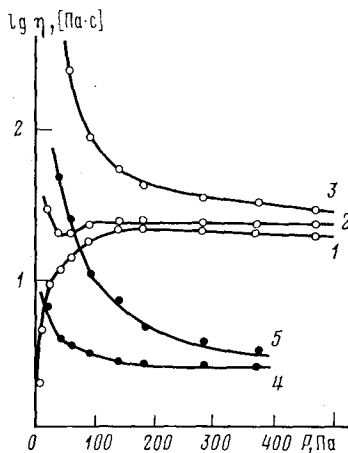


Рис. 15

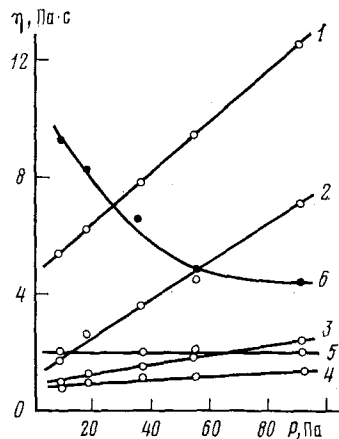


Рис. 16

Рис. 15. Реологические кривые дисперсий Al_2O_3 , характеризующие изменение типа ПКС в зависимости от дисперсности твердой фазы и концентрации КСI: 1 — 0; 2 — 0,08; 3 — 0,25 M (фракция I); 4 — 0; 5 — 0,25 M (фракция II) [122]

Рис. 16. Кривые течения дисперсий Al_2O_3 ($\varphi \approx 0,50$) при различных весовых отношениях фракций I/II: 80/20 (1); 70/30 (2); 50/50 (3); 40/60 (4); 20/80 (5); 10/90 (6) [121]

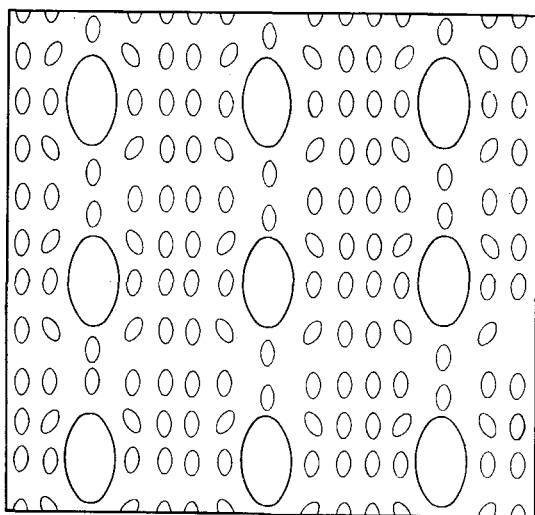


Рис. 17

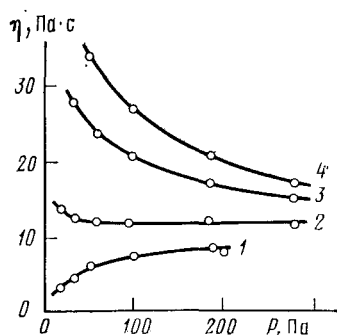


Рис. 19

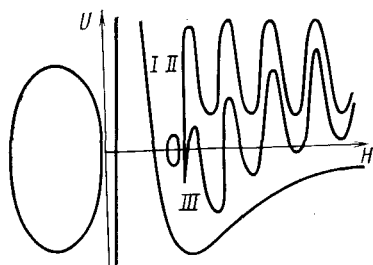


Рис. 18

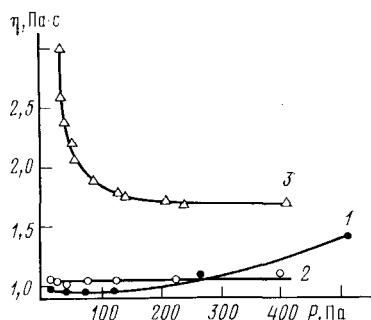


Рис. 20

Рис. 17. Элемент сложной периодической коллоидной структуры, состоящей из крупных и мелких частиц

Рис. 18. Потенциальные кривые, характеризующие взаимодействие эллипсоидальных мелких частиц с крупной; *I* — кривая парного взаимодействия частиц; *II* — периодическая кривая взаимодействия нескольких мелких частиц в отсутствие крупной частицы; *III* — суммарная кривая взаимодействия разнородных частиц

Рис. 19. Влияние добавок латенской глины (вместо соответствующего количества Al_2O_3) на течение дисперсий Al_2O_3 (фракция I): 0 (1); 1,0 (2); 1,5 (3); 2,0% глины (4) [121]

Рис. 20. Зависимость вязкости дисперсий гидроксида алюминия от напряжения сдвига при концентрации оксинитрата алюминия: 1 — 16; 2 — 60; 3 — 100 г/л [130]

4. Дилатантный режим деформации PKC_2 превращается в структурно-вязкий (тиксотропный) при изменении дисперсного состава путем добавления к ней низкодисперсной фракции II взамен одинаковой по массе части фракции I (рис. 16). При этом осуществляется переход $\text{PKC}_2 \rightarrow \text{PKC}_1$, и образуются сложные структуры высшего порядка (рис. 17) [99, 128]; в последних взаимодействие крупной центральной частицы с мелкими можно иллюстрировать периодической потенциальной кривой (рис. 18) [129]. Разрушение этих сложных агрегатов при внешнем воздействии определяет структурно-вязкий режим деформации.

5. Дилатантный режим деформации PKC_2 также превращается в структурно-вязкий при введении в систему 1—2 масс.% латенской глины (или модифицированного аэросила) вместо соответствующего количества Al_2O_3 (рис. 19 [121]). Значительное упрочнение дисперсии при введении глины может быть следствием агрегации разнородных частиц, особенно при учете возможности наличия у частиц глины перманентно-

го дипольного электрического момента [5, 99]. Разрушение этих агрегатов должно приводить к структурно-вязкому режиму деформации.

В [121—123] впервые было показано, что реология дисперсий определяется их устойчивостью и, следовательно, условиями и природой сил взаимодействия микрообъектов: дилатантные свойства проявляются в первую очередь в агрегативно устойчивых системах, находящихся в стесненных условиях, а структурно-вязкостные пластические свойства характерны для менее устойчивых тиксотропных дисперсий.

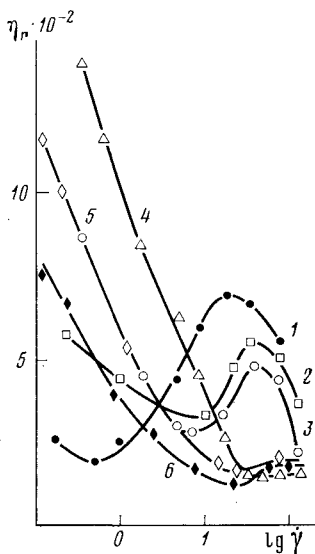


Рис. 21

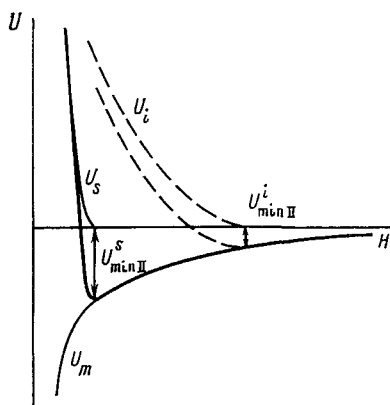


Рис. 22

Рис. 21. Зависимость относительной вязкости дисперсии ПММА в ДБФ, ДОС и их смесях от скорости сдвига. Содержание ДОС: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 70; 6 — 100 об. % [131]

Рис. 22. Потенциальные кривые парного взаимодействия; $U_{\min II}^s$ — вторичный минимум, обусловленный наличием сольватных слоев на поверхности; $U_s(H)$ — кривая энергии отталкивания этих слоев; $U_{\min II}^i$ — вторичный минимум, обусловленный превышением на больших расстояниях энергии притяжения (кривая $U_m(H)$) над энергией отталкивания двойных ионных слоев (кривая $U_i(H)$) [99]

В [130] приведены результаты исследования дисперсий гидроксида алюминия в водных растворах оксинитрата алюминия. Содержание твердой фазы в дисперсиях (1) и (3) 64% ($\varphi=0,64$), в (2) — 62% ($\varphi=0,62$); форма коллоидных частиц (средний диаметр ~ 1 мкм) близка к сфере. При малом содержании оксинитрата алюминия дисперсии $Al(OH)_3$ агрегативно устойчивы и обнаруживают дилатантность (рис. 20, кривая 1); с увеличением содержания ионов происходит переход от дилатантного режима течения к ньютоновскому и далее к структурно-вязкому, т. е. имеет место трансформация $PKC_2 \rightarrow PKC_1$ (рис. 20, кривые 2 и 3). Повышение температуры вызывает (так же, как и в случае с дисперсиями ПАН) разжижение системы.

В [131] установлен переход дилатантных дисперсий ($\varphi=0,48$) полиметилметакрилата (ПММА) в дибутилфталате (ДБФ) в тиксотропные структурно-вязкие системы при последовательной замене ДБФ диоктилсебацнатом (ДОС) (рис. 21). Авторы [131] объясняют это различием в сольватирующих свойствах ДБФ и ДОС, с чем можно в основном согласиться, хотя остается открытым вопрос о роли двойных ионных слоев (ДИС), которые могут существенно определять, наряду с сольватацией, поведение дисперсий, особенно в области больших концентраций ДОС. Однако вряд ли можно сомневаться, что в данном случае реализуется переход $PKC_2 \rightarrow PKC_1$.

IV. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДИЛАТАНТНЫЙ РЕЖИМ ДЕФОРМАЦИИ

Во введении было отмечено, что многие исследователи указывают на различные факторы, которые, по их мнению, ответственны за появление дилатансии при деформации разных дисперсий. Обсуждение этих факторов приводит к выводу, что, несмотря на существенные отличия в своей природе и характере влияния, их действие сводится в конечном счете к уменьшению величины «свободного» объема φ_* -системы и к большему торможению релаксационных процессов. При этом оказывается, что результаты, полученные при изучении ПКС и изложенные в предыдущем разделе, имеют общее значение, и использование их при реологических исследованиях представляет определенный интерес. Рассмотрим основные факторы, на которые ссылается большинство исследователей при объяснении механизма возникновения дилатантного режима течения.

1. Адсорбционно-сольватные слои

В [69] установлено, что дисперсии ($\varphi=0,48$) сополимера акрилонитрила с метакрилатом в пропаноле-1 и в ацетате 2-нитропропанола-1, а также в ацетате 2-нитробутанола-1 вязкопластичны, а дисперсии того же сополимера в 2-нитропропаноле-1 и 2-нитробутаноле-1 дилатантны. Авторы [69] дилатантность объясняют сольватацией и особым поведением Н-связей; наряду с этим они также предполагают, что разрушение возникших в покое агрегатов дисперсных частиц и образование коагуляционных структур должно также вызвать дилатансию. Конечно, в случае вязкопластичных дисперсий меньшая сольватация может определить их строение, аналогичное строению ПКС₁. Более же прочные сольватные слои, на которые могли повлиять Н-связи, способны (при достаточной их толщине h) привести к стесненным условиям — уменьшению φ_* и образованию дилатантных ПКС₂. Это согласуется с тем, что граничные жидкие слои с замедленной релаксацией способны придать системе, находящейся в стесненных условиях, высокую вязкость. Однако для окончательного вывода необходимо экспериментально обнаружить эти слои и установить роль ДИС, которые должны существовать на поверхности полимерных частиц и оказывать также стабилизирующее действие и соответственно уменьшать величину φ_* .

Реология дисперсий ПММА в разбавленных растворах поливинилхлорида и в диалкилфталате изучена в [132, 133]. Показано, что тиксотропное поведение присуще дисперсиям со слабо выраженными эффектами сольватации адсорбции; наступление дилатансии, наоборот, связано с достаточно сильным проявлением этих эффектов, а также в некоторой степени зависит от вязкости дисперсионной среды. В [45] дилатантная латексная дисперсия в покое рассматривается как система не взаимодействующих набухших микрообъектов, отделенных друг от друга структурно-механическим барьером. При достаточно больших напряжениях сдвига, способных деформировать слои набухшего полимера и преодолеть силы отталкивания, возникает структурная сетка, которая после прекращения внешних воздействий деформируется. Сделан вывод, что с ростом степени лиофильности полимерные дисперсии переходят от тиксотропных к дилатантным (иначе, происходит превращение ПКС₁ → ПКС₂). Таким образом, изменением взаимодействия на границе полимер — пластификатор и созданием на поверхности частиц полимера набухшего слоя оптимальной структуры, можно придать системы дилатантные свойства. Определяющее значение сольватации и адсорбции в дилатантности дисперсий обсуждается также в ряде других работ [63, 64, 134—137].

В [63, 64] установлено, что дисперсии TiO_2 ($\varphi=30\text{—}42\%$) в уайт-спирите обладают тиксотропными или дилатантными свойствами в зависимости от содержания пентафталевых смол: при $c_{\text{ПАВ}}=2\div5\%$ дисперсии тиксотропны, а при $c_{\text{ПАВ}}=7,5\%$ — дилатантны. Таким образом,

сравнительно тонкий адсорбционный слой ПАВ определяет, по-видимому, взаимодействие частиц TiO_2 на дальнем расстоянии с образованием ПКС_1 (рис. 22) [99]; более толстые и высоковязкие слои приводят к стесненным условиям и ПКС_2 , электропроводность которых на несколько порядков меньше электропроводности ПКС_1 . То, что дилатантность исчезает при температуре до 50°C или при повышении растворяющей способности растворителя, является важным подтверждением правильности положения об ответственной роли АСС в придании дилатантных свойств дисперсиям TiO_2 ; ионно-стабилизированные ПКС_2 сохраняют дилатантность при значительно более высоких температурах [138]. В [117, 139] обнаружено резкое уменьшение дилатантности крахмальных дисперсий ($\varphi=0,48$) с увеличением температуры, в то время как дилатантность водной дисперсии кварцевого стекла ($\varphi=0,77$) исчезает только при 80°C . Для частиц кварца в водной среде при pH 5,0 значение ζ -потенциала $\sim |30|$ мВ [134]; следовательно, дисперсия была, по всей вероятности, ионно-стабилизированной ПКС_2 .

В [140, 141] влияние адсорбционного слоя ПАВ на эффективную величину объемной доли дисперсной фазы при условии малой толщины слоя h , т. е. при $(h/a) \ll 1$, учитывали с помощью следующего выражения:

$$\varphi_e \approx \varphi(1 + 3 h/a) \quad (7)$$

где φ — объемная доля твердой фазы, h — толщина слоя ПАВ, a — радиус частиц.

2. Двойные ионные слои

Будучи широко распространенными, ДИС часто решающим образом влияют на наступление дилатантного режима деформации. Это находит подтверждение в цитированных в предыдущем разделе работах и в ряде других. Так, в [134] подробно изучено влияние концентрации прибавленного электролита, природы и pH жидкой среды, размера и концентрации дисперсных частиц SiO_2 на характер деформации системы. Определение седиментационных объемов и ζ -потенциала позволило описать стабилизацию частиц, а также найти эффективный объем дисперсной фазы φ_e и его составляющие — ионно-электростатическую и сольватационную. В результате объяснены отклонения в реологии дисперсий SiO_2 от ньютоновского поведения, соответствующего уравнению Эйнштейна,

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi) \quad (8)$$

где η и η_0 — значения вязкости дисперсии и дисперсионной среды, φ — объемная доля дисперсной фазы.

Дисперсии SiO_2 в зависимости от параметров системы и режима течения обладали или тиксотропными, или дилатантными свойствами, что было объяснено электровязкостным эффектом, т. е. влиянием ДИС на процесс деформации, а также наличием на поверхности частиц сольватного слоя толщиной h . Величину h в [134] находили графически, используя уравнение (8) в виде:

$$\eta_{sp} = 2,5 \varphi_e = k\varphi \quad (9)$$

Из (9) можно получить выражение ⁵

$$\frac{k}{2,5} = \frac{\varphi_e}{\varphi} = \frac{\pi(a+h)^3}{\pi a^3} = \left(1 + \frac{h}{a}\right)^3 \quad (10)$$

где a — радиус дисперсной частицы. Значения h , как отмечается в [134], были несколько заниженными — $1,5 \div 1,7$ нм.

При изучении вязкостных изменений латекса в процессе диализа обнаружен так называемый электровязкостный эффект, который заключается в том, что вязкость латекса в результате диализа увеличивается в

⁵ Разлагая в ряд куб суммы и ограничиваясь при $(h/a) \ll 1$ первыми двумя членами, получим уравнение (7).

сотни раз и восстанавливается после прибавления электролита [142, 143]. Такое обратимое превращение золь \rightleftharpoons гель указывает на переход $\text{PKC}_2 \rightleftharpoons \text{PKC}_1$, который происходит в ионно-стабилизированном латексе при изменении концентрации ионов. В [144] показано, что плотность электрического заряда на поверхности латексных частиц и ионная сила жидкой среды существенно влияют на реологию дисперсий вследствие возрастания эффективного объема частиц, увеличивающего их гидродинамический объем; обсуждена связь между приращением радиуса частиц и параметром Дебая κ .

Таким образом, АСС и ДИС являются основными факторами дилатансии; их роль сводится к увеличению эффективного объема дисперсной фазы $\varphi_e = \varphi + \varphi_s$ или, иначе, к уменьшению свободного объема системы $\varphi_s = 1 - \varphi_e$. При достаточном развитии этих слоев появляются стесненные условия даже в низкоконцентрированных дисперсиях в соответствии с уравнением (3).

Механизм влияния АСС и ДИС заключается в том, что в стесненных условиях смещение частиц относительно друг друга при сдвиге приводит к перекрытию слоев и к их взаимному отталкиванию, создающему напряжение, релаксация которого зависит от многих параметров системы. Развиваемые представления подтверждаются большим количеством опытных данных и соображениями различных исследователей. Так, во многих работах указывается на связь между дилатансией и а) свободным объемом дисперсии [56, 62, 145—151], б) сольватацией и адсорбцией [36, 40, 45, 63, 64, 131—137], в) двойным ионным слоем, ξ -потенциалом и устойчивостью коллоидных частиц [67, 68, 119, 134, 143—146, 152—155], г) взаимодействием частиц и образованием связи [40, 42, 59, 62, 88, 121—123, 130, 134—136, 138, 143, 156—158], д) наложением и отталкиванием АСС и ДИС [63, 64, 121—123, 135]; в ряде работ дилатансия объясняется доминирующим действием сил отталкивания [6, 45, 67, 68, 119, 122, 123, 138, 146, 159]. В [45] привлекаются представления об энтропийном отталкивании (хотя было бы, по-видимому, более правильным использовать концепцию осмотического давления [160, 161] или в общем случае расклинивающего давления [5, 81]).

Приведенные далеко не полностью основные результаты исследований, направленных на установление факторов дилатансии, находятся в хорошем согласии с выводами, полученными в многочисленных экспериментальных и теоретических работах по изучению общих закономерностей реологического поведения коллоидных структур в различных условиях. Кроме ряда цитированных выше работ [например, 54, 79, 80, 83, 134, 146, 152 и др.] отметим еще работы [162—168], в которых обсуждаются количественные зависимости между реологическими и энергетическими параметрами дисперсий.

3. Пептизация

При пептизации агрегатов до индивидуальных дисперсных частиц 1) на свежих поверхностях возникают защитные поверхностные слои (АСС и ДИС); 2) уменьшается толщина жидких прослоек между частицами, распределение которых становится более равномерным; 3) увеличивается площадь суммарной поверхности частиц; 4) уменьшается свободный объем дисперсии φ_s . Поэтому при деформировании агрегативно неустойчивых дисперсий может происходить пептизация агрегатов под действием сдвиговых усилий [78] с образованием АСС и ДИС определенной толщины, что должно вызывать резкое уменьшение величины φ_s . Таким образом, пептизация является важным вспомогательным фактором дилатансии. Основными же факторами и в этом случае остаются АСС и ДИС, так как только вследствие их образования уменьшается свободный объем и возникают стесненные условия. Естественно, что в агрегативно устойчивых дисперсиях пептизации или не будет совсем, или же под действием потока возможно протекание обратимых процес-

сов агрегации и дезагрегации, которые будут тем менее выражены, чем стабильнее система [77—79].

В [14, 63, 71, 169—171] указывается на важную роль пептизации и равномерного распределения частиц в появлении дилатансии при деформации различных дисперсий. В [172] установлено, что слабо диспергированные взвеси агрегатов и отдельных латексных частиц ПММА ($\varphi=0,5$) в ДБФ дилатантны (рис. 23), что предположительно объясняется ориентацией частиц в потоке и образованием новой дополнительной коагуляционной структуры. По-видимому, следует согласиться с авторами [172], в том что пептизация агрегатов частиц ПММА приводит к образованию ПКС₂ (дополнительной «коагуляционной» структуры⁶ по [172]), уменьшению величины φ_e и наступлению дилатансии.

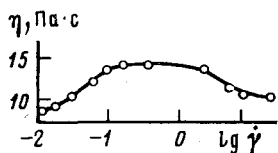


Рис. 23. Зависимость вязкости дисперсии ПММА в ДБФ ($\varphi=0,50$) от градиента скорости сдвига [172]

Вместе с тем при объяснении дилатансии нередко ограничиваются общими положениями о различных «переупаковках коагуляционных структур» — сетчатых, цепочечных и др. Так, в [153] принято, что изучаемая дисперсия состоит из отдельных флокул, в которых коллоидные частицы образуют цепочки. В сдвиговом потоке флокулы объединяются со смещением частиц из их положения равновесия. В [145] отмечается переупаковка частиц при дилатансии с образованием менее упорядоченной структуры. Авторы других работ также считают, что при дилатансии возникают различные «коагуляционные структуры» и т. д.

Нельзя отрицать возможность протекания в потоке процессов агрегации и дезагрегации [77—80, 86], однако представления о них должны быть в каждом конкретном случае достаточно обоснованы, что, как правило, трудно сделать, используя одни только реологические данные. В связи с этим многие исследователи стремятся при реологических исследованиях применять также различные современные методы физики и физической химии. Здесь необходимо отметить попытки количественного описания в деформируемых системах сил межчастичного взаимодействия [67, 68, 119—123, 134, 142, 145, 149], термодинамических свойств [33, 34, 83, 86, 137], физико-химических характеристик [63, 79, 80, 152, 164, 173].

Наряду с этим продолжается модифицирование и усовершенствование реологических методов. В [14, 88, 170, 171] для изучения структуры дисперсий аэросила в органической и кремнийорганической жидкостях, а также гелей нафтената алюминия применены методы однонаправленного и периодического деформирования и их наложения. Установлено, что при некоторых условиях деформирования зависимость динамического модуля сдвига G^I (действительная часть комплексного модуля $G^x = G^I + iG^{II}$) от величины периодической деформации (синусоидального режима) характеризуется сильно выраженным максимумом; упрочнение системы в этом случае объясняется переходом коагуляционной структуры в результате пептизации в более упорядоченное состояние (т. е. переходом ПКС₁→ПКС₂). Аналогично в [89] обнаружено, что 70%-ные гидродисперсии каолина при низких частотах синусоидальных колебаний тиксотропны, а при высоких — дилатантны (ПКС₁→ПКС₂).

Ранее было отмечено, что с повышением температуры дилатансия вырождается. Однако, данные различных исследователей показывают, что в первом приближении существуют две температурные области перехода дилатантного режима в ньютоновский или в структурно-вязкий. Первая область (40—50°С) соответствует значительному разрушению

⁶ Называть коллоидные структуры типа ПКС₂ коагуляционными ошибочно. Образование ПКС₂ есть вынужденный процесс, сопровождаемый увеличением энергии системы [119].

и перестройке АСС. Так, в [63] установлено, что дилатансия дисперсий SiO_2 в растворах пентафталевых смол в уайт-спирите исчезает до 50°C вследствие повышения растворяющей способности растворителя и уменьшения адсорбции смол. Вторая область ($75\text{--}90^\circ\text{C}$) отвечает резкому повышению скорости релаксации ДИС и напряжений, возникших в результате действия внешних усилий. В этой области исчезают дилатантные свойства у концентрированных водных дисперсий SiO_2 [117], оксидов железа [174], а также, по-видимому, у низкоконцентрированных ионно-стабилизированных латексов ПАН [67, 68]. Конечно, возможны другие варианты. В [175] обнаружено, что относительная вязкость бентонитовых суспензий малых концентраций слабо зависит от температуры, а при более высоких концентрациях наблюдается значительное увеличение вязкости и ее резкая зависимость от температуры, что объясняют структурообразованием.

Попытка построения количественной теории дилатантного поведения дисперсий на основе учета сил притяжения Ван-дер-Ваальса, сил отталкивания ДИС и внешних сил, вызывающих деформацию сдвига, предпринята в [145, 176]. Обстоятельный анализ безразмерных геометрических, энергетических и механических параметров деформируемой дисперсии ($\varphi=0,65$) дан в [149]; приведены уравнения, описывающие реологические свойства загущающихся и разжижающихся под действием сдвиговых деформаций дисперсных систем. В [156] и [177] предложены также реологические уравнения тиксотропно-дилатантных структур. В [178] зависимость относительной вязкости дисперсий сферических не взаимодействующих частиц от объемной доли представлена однопараметрическим уравнением:

$$\eta_r = \left[1 + \frac{1,25\varphi}{1 - (\varphi/\varphi_{\max})} \right]^2 \quad (11)$$

где φ_{\max} — значение φ при плотной упаковке. При наличии на поверхности частиц АСС или ДИС вместо φ применяют φ_e , используя уравнение типа (10), или при малой толщине этих слоев — уравнение (7) [178].

Для концентрированных дисперсий стеклянных шариков ($d \cong 27\text{--}118$ мкм) в низкомолекулярном полиизобутилене используют уравнение [179]:

$$\eta_r = \left[1 + 0,75 \left(\frac{\varphi/\varphi_{cr}}{1 - \varphi/\varphi_{cr}} \right) \right]^2 \quad (12)$$

Для моодисперсных систем $\varphi_{cr} \approx 0,6^7$, для бимодальных — зависимость вязкости от содержания меньших частиц (при постоянной суммарной концентрации) проходит через минимум, что непосредственно связано с тиксотропными и дилатантными свойствами дисперсий. Аналогичная зависимость обнаружена в [121, 180, 181 и др.].

V. ДИЛАТАНТНОСТЬ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ГЕЛЕЙ МЫЛ И ПОВЕРХНОСТНЫХ МОНОСЛОЕВ

Мицеллярные растворы являются, как известно, термодинамически равновесными системами. Мицеллы имеют различную форму, чаще всего сферическую, цилиндрическую или пластинчатую. Поверхность цилиндрических мицелл неизотропна (не обладает круговой симметрией), что объясняется особой ориентацией находящихся на поверхности дипольных молекул [113, 182]. Существующие в растворе мицеллы при не очень больших концентрациях ПАВ состоят из гидратированных молекул ПАВ; между мицеллами имеются сравнительно толстые жидкие прослойки [183].

⁷ Значение $\varphi_{cr} \approx 0,6$ не соответствует плотной упаковке моодисперсных сфер ($\varphi \approx 0,74$). Это расхождение обусловлено, по-видимому, наличием на поверхности стеклянных шариков АСС или ДИС (см. уравнение (6)).

В [108] приведены результаты изучения вязкостных свойств 1—15%-ных водных растворов диоктилсульфосукцината. При концентрации 5% и выше растворы, приготовленные на дистиллированной воде, тиксотропны (т. е. представляют собой ПКС₁). В случае же наличия неорганических электролитов ($c_{эл}=1N$) вязкость системы при малых скоростях деформации уменьшается, а при больших — увеличивается. Эти реологические аномалии объяснены в [138] на основе учета высаливающего действия ионов, в результате которого образуются сравнительно крупные мицеллы, разделенные гидратными прослойками (ПКС₁), и распада при больших скоростях деформации крупных мицелл на мелкие, что приводит к стесненным условиям и возникновению ПКС₂. Таким образом, обнаруженное в этих растворах превращение тиксотропного режима течения в дилатантный удовлетворительно объясняется переходом ПКС₁→ПКС₂ (рис. 24). Кроме того, при высаливании в растворах ПАВ возможно также преимущественное образование мицелл вытянутой формы вместо сферической, приводящие к увеличению вязко-упругих свойств [184—186].

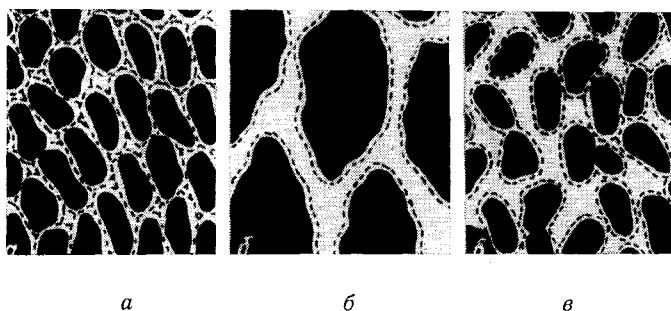


Рис. 24. Схема изменения мицеллярности растворов ПАВ при добавлении электролита ($a \rightarrow b$) и при увеличении скорости деформации сдвига ($b \rightarrow a$)

Механизм дилатантного увеличения вязкости в разбавленных растворах метилнафталингексадецилтриметиламмонийбромид в [187] объясняется возникновением под воздействием потока сетки из стержневидных мицелл. В [138] сделано предположение, что сетка формируется с самого начала деформации, но при малых скоростях преобладает разрыв связей между мицеллами (тиксотропное разжижение), а при больших — разрушение самих мицелл, приводящее к стесненным условиям и образованию ПКС₂. Эти растворы обладают аномальными реологическими свойствами при 22° С, а при более высоких температурах — становятся ньютоновскими жидкостями.

а) Дилатантность гелей мыл

Дилатантное загущение обнаружено в гелях олеата аммония [188], органических солей алюминия [17, 74]. В [169, 189] установлено увеличение прочности гелей нафтената алюминия (6%) в вазелиновом медицинском масле (как чистых, так и наполненных аэросилом) в результате наложения гармонических колебаний при постоянной скорости сдвига. В [190] отмечается, что само измерение динамического модуля гелей мыл вносит некоторое разрушение структуры. Значительное повышение прочности углеводородных гелей абietата аммония при сдвиге обнаружено в [191].

При обсуждении этих случаев дилатансии необходимо учитывать микрогетерогенную природу гелей ПАВ. Можно предположить, что при достаточно высоких скоростях сдвига элементы решетки геля — флокулы, состоящие из ассоциированных молекул (ионов) ПАВ и растворителя, не успевают релаксировать и подвергаются разрушению, что приводит к стесненным условиям и образованию структур, аналогичных ПКС₂. Такое объяснение находится в согласии с результатами ряда работ. Так

в [192] при изучении реологических свойств кальциевых пластичных смазок, представляющих собой мыльно-масляные гели, установлено, что а) размер и форма частиц дисперсной фазы (волокон мыла) решающим образом влияют на свойства смазок и б) уменьшение размера этих частиц сопровождается увеличением вязкости и прочности, а также повышением коллоидной стабильности системы. Легко усмотреть общность в механизме влияния степени дисперсности, гранулометрического состава и пептизации на структурно-механические свойства ПКС различных типов. Кстати, Са-смазки оптически анизотропны, что указывает на упорядоченность структуры [193].

В ряде работ приведены результаты изучения «наполненных» систем, имеющих большое научно-практическое значение [169, 170, 189, 190, 194, 195]. В [170] исследовано явление разрушения структуры геля нафтената алюминия в вазелиновом масле, наполненном аэросилом, при периодических деформациях и упрочнения структуры при однонаправленной деформации. В [194] установлено, что бентонитовые водные гели, к которым прибавлено немного (доли%) неионных ПАВ, являются тиксотропными системами; в случае ионных ПАВ (анионных или катионных) эти гели обнаруживают дилатантные свойства. Существование, что за изменение свойств бентонитовых гелей ответственны ПАВ, вернее, ДИС, возникающие на поверхности адсорбционных слоев⁸. Сами же частицы глины, будучи «закапсулированы», играют при этом вспомогательную роль. Такие системы можно рассматривать как промежуточные между типичными гидрофобными дисперсиями и мицеллярными растворами. С другой стороны, в [196] показано, что малосмолистые битумы с большим содержанием асфальтенов ведут себя как типичные дисперсные системы, а битумы высокосмолистые с малым содержанием асфальтенов по реологическим свойствам подобны концентрированным растворам полимеров. Между этими крайними структурно-реологическими типами располагаются битумы, обладающие переходными свойствами.

б) Дилатационная поверхностная вязкость монослоев

В [197] предложен метод определения поверхностной вязкости монослоев ПАВ на основе совместного динамического исследования поверхностного давления и поверхностного потенциала; приведены результаты изучения динамических свойств нерастворимых упругих и высокоэластичных монослоев, позволившие установить роль дилатационной вязкости в поведении этих монослоев. В [198] дан анализ поведения жидкой капли, находящейся в другой жидкой фазе; показано, что период циркуляции капли в ее экваториальной плоскости может быть использован для расчета величины $(3k + 2\epsilon)$, где k — дилатационная поверхностная вязкость, а ϵ — сдвиговая поверхностная вязкость. Метод определения k предложен также в [199]⁹.

VI. ДИЛАТАНТНОСТЬ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Полимерные молекулы в растворах часто образуют агрегаты или ассоциированные комплексы, что обычно хорошо выражено в случае растворов полярных полимеров и полиэлектролитов. В результате взаимодействия агрегатов могут возникать упорядоченные структуры, аналогичные, с одной стороны, ПКС, а с другой — жидким кристаллам [201—208]; это объясняется общностью закономерностей действия ионно-электростатических и молекулярных сил в дисперсных системах и в растворах полиэлектролитов [99]. В ряде работ, появившихся в последнее время, показано, что растворы многих полимеров структурированы. Так, в [209—212] в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) установ-

⁸ В противоположность этому неионный оксиэтилированный октиловый спирт, адсорбированный на частицах фталоцианиновых пигментов, резко уменьшает тиксотропию дисперсии вследствие образования достаточно развитых АСС [195].

⁹ Количественный анализ дилатационных вязкоупругих свойств толстой пленки с одним растворимым ПАВ проведен в [200].

лены сложные упорядоченные комплексы — глобулярные ассоциаты и микрогели (авторы работы [213] считают возможным сравнивать эти образования с коллоидными частицами). В [214] термическими, реологическими и морфологическими методами обнаружено, что в водных растворах поливинилпирролидона, оксиэтил-крахмала, поливинилового спирта и полиэтиленгликоля существуют очень большие агрегаты гидратированных макромолекул. В ряде других работ также обсуждается агрегация макромолекул в растворах различных полимеров [215—217]. В [218] на основе реологических исследований раствора полиизобутилена в вазелиновом масле сделан вывод о существовании в этом растворе структуры из полимерных цепей.

Структурированные растворы многих полимеров обладают дилатантными (антитиксотропными) свойствами [110, 111, 218—231]. В литературе приводятся различные факторы, определяющие наступление дилатантного режима деформации. Некоторые исследователи указывают на ориентацию элементов структуры полимера, их агрегацию и кристаллизацию, которые обусловлены градиентным потоком, а также перемешиванием, как на основные факторы дилатансии [221, 232—237]. Упорядоченные агрегаты макромолекул, сильно взаимодействующих с растворителем, представляют собой своего рода кристаллогидраты, ориентированные в потоке [209—212, 238—242]. Аналогичную структуру имеют свежеформированные гель-волокна [243]; кристаллическая природа фибрилл, содержащих растворитель, отмечается в [240, 244—246]. В ряде работ утверждается, что основным условием возникновения дилатансии является плохая растворимость полимера и, как следствие этого, наличие ассоциированных комплексов и агрегатов молекулярных цепей [226, 230, 232 и др.]. В [247] показано, что существование флуктуационной сетки в растворах сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты определяет антитиксотропию как в условиях простого сдвига, так и при сложных (преимущественно, продольных) деформациях течения.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что повышение вязкости растворов полимеров при сдвиге является следствием пептизации ассоциатов и агрегатов цепей и возникновения стесненных условий, в которых осуществляется взаимодействие дезагрегатов — частично распавшихся агрегатов и отдельных макромолекул, а также их звеньев. В случае малой структурированности раствора на первой стадии деформации интенсифицируется комплексобразование и структурообразование [224]. При более высоких скоростях может протекать пептизация и более прочных комплексов, приводящая к стесненным условиям дилатансии [138].

Развиваемые представления находятся в согласии с экспериментальными данными и с выводами других исследователей. Так, в [218] обсуждается формирование второй структуры при деформациях сдвига после частичного разрушения первой структуры в растворах полимеров. Очевидно, вторая структура возникает в результате пептизации исходной первой структуры с образованием равномерно распределенных сольватированных микрофибрилл в стесненных условиях. В [248—250] повышение вязкости в начальной стадии деформации растворов ряда полимеров объясняется ориентационными эффектами. Авторы работы [248] обнаруженное относительное расширение волокнистых полимерных гелей в процессе растяжения связывают с перестройкой их структуры.

Пептизацию агрегатов и микрогелевых частиц в растворах полимеров можно иллюстрировать примером из технологии бумажного производства. Размол сравнительно легко текучей бумажной массы в ролле сводится в основном к диспергированию крупных волокнистых частиц до получения мельчайших гидратированных волоконцев — фибрилл. При высокой степени размола (при «жирном» или «слизком» размоле) масса становится гелеобразной, с повышенной вязкостью, что обусловлено увеличением суммарной поверхности фибрилл и уменьшением ф. [251].

В этом случае свободно-дисперсная система в результате пептизации превращается в ПКС₂. Для полноты аналогии можно представить, что фибриллированная после жирного размола масса подвергается дальнейшему диспергированию вплоть до «молекулярной» пептизации с образованием «структурированного раствора», обладающего дилатантными свойствами и подобного обычным дилатантным растворам полимеров [5].

* * *

Можно отметить общие черты в реологическом поведении ПКС и растворов полимеров, что определяется следующими общими закономерностями взаимодействия микрообъектов.

1. ПКС₂ дилатантны вследствие преобладающего действия в системе сил отталкивания или, иначе, проявления положительного расклинивающего давления $\Pi_2 > 0$; ПКС₁ тиксотропны и характеризуются отрицательным расклинивающим давлением $\Pi_1 < 0$.

2. В растворах полимеров пептизация или дезагрегация структурных элементов (комплексов ассоциатов) приводит при стабилизации продуктов дезагрегации АСС или ДИС к уменьшению φ_* , более равномерному распределению полимера и стесненным условиям. Это возможно тогда, когда частицы полимера будут достаточно сольватированы или защищены ионными слоями и силы отталкивания будут доминирующими, т. е. $\Pi_2' > 0$, что обусловит дилатантность. Если в растворе продукты дезагрегации не являются устойчивыми против слипания, т. е. $\Pi_1' < 0$, то при разрушении во время деформации одних структур будут возникать другие, более плотные; при этом «сплошность сетки» будет нарушаться, а вязкость соответственно уменьшаться.

Явление дилатансии рассмотрено в данном обзоре в наиболее простом виде, когда увеличение сопротивления сдвигу определяется в основном свойствами жидких прослоек, разделяющих микрообъекты. Однако оно нередко осложнено различными сопутствующими процессами агрегации разной природы, которые перечислены во второй главе. Кроме того, независимо от внешних воздействий, в дисперсных системах спонтанно протекает синерезис, а в растворах высокомолекулярных соединений — разные процессы деградации растворенных полимеров, которые могут интенсифицироваться при деформации [218, 252—254]. Вследствие этого процессы, протекающие в потоке, могут иметь сложный характер, установление которого является первоочередной реологической задачей. В частности, классическая дилатансия в связи с большими размерами частиц (песка или других веществ) и плотной упаковки, что затрудняет их смещение при сдвиге, представляется если не исключением, то предельным случаем. Здесь также проявляется действие общих факторов — АСС и ДИС, но в условиях большой стесненности, определяемой малой величиной φ_* (или близким к единице отношением объемной концентрации дисперсной фазы к предельно достижимой плотной упаковке [56]).

Обсуждение механизма дилатансии коллоидных структур приводит к вопросу об инвариантности реологических характеристик неньютоновских жидкостей. Оказывается, что параметры потока, определяющие наступление дилатантного режима течения, зависят от условий деформации [146, 179]. Учитывая это обстоятельство, авторы [146] отмечают, что наблюдаемый при деформации дилатантный эффект представляет собой своеобразный инструментальный артефакт. Дальнейшее изучение взаимодействия микрообъектов в энергетическом и кинетическом аспектах позволит установить связь между микропараметрами дисперсии и ее интегральными характеристиками, что явится основой разработки методов рационального управления структурно-механическими свойствами дисперсий, а также позволит построить количественную теорию дилатантно-тиксотропных превращений в коллоидных структурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. В кн.: Успехи коллоидной химии. Ред. Ребиндер П. А., Фукс Г. И. М.: Наука, 1973, с. 174.
2. Mason S. G. J. Colloid Interface Sci., 1967, v. 23, № 4, p. 533.
3. Cox R. G., Mason S. G. Ibid., 1967, v. 23, № 4, p. 547.
4. Okagawa A., Mason S. G. Ibid., 1974, v. 47, № 2, p. 559.
5. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971.
6. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах, т. 1, М.: ИЛ, 1955.
7. Martin R. T. Research Report R 62-42, MIT Department of Civil Engineering Soil Eng. Div. Publ. 127, Cambridge, Mass; Proc. IX Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals. Indiana, 1960.
8. Van Olfen H. J. Colloid Sci., 1964, v. 19, № 4, p. 313.
9. Lahav N., Banin A. J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 26, № 2, p. 240.
10. Gilbert M., Laudelout H. Ibid., 1971, v. 35, № 3, p. 486.
11. Абдурагимова Л. А., Ребиндер П. А., Серб-Сербина Н. Н. Коллоидн. ж., 1955, т. 17, с. 184.
12. Cross M. M. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 33, № 1, p. 30.
13. Трапезников А. А., Шалопалкина Т. Г. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, с. 232.
14. Трапезников А. А., Тараненко В. Г. Там же, 1976, т. 38, с. 616.
15. Trapeznikov A. A. Proc. VII Int. Congr. on Rheology. Gothenburg, Sweden, 1976, p. 320.
16. Freundlich H., Rawitzer W. Kolloid-Z. 1927, B. 41, № 1, S. 102.
17. Фрейндлих Г. Тиксотропия. М.— Л.: ГОНТИ, 1939.
18. Ребиндер П. А. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, с. 1284.
19. Трапезников А. А. Докл. АН СССР, 1958, т. 118, с. 994.
20. Vinogradov G. V., Sinitsyn V. V. J. Inst. Petrol., 1961, v. 47, № 455, p. 357.
21. Bauer W. H., Collins E. A. Thixotrophy and Dilatancy. In: Rheology, v. 4, Ed. Eirich F. R. New York: Acad. Press, 1967, p. 423.
22. Федотова В. А., Ходжаева Х., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, с. 435.
23. Овчинников П. Ф., Крутецкий Н. Н., Михайлов Н. В. Реология тиксотропных систем. Киев: Наукова думка, 1972.
24. Жуховицкий С. Ю. В кн.: Успехи коллоидной химии, Ред. Ребиндер П. А., Фукс Г. И. М.: Наука, 1973, с. 184.
25. Mewis J., Bleyser R. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 40, № 3, p. 360.
26. Ruckenstein E., Mewis J. Ibid., 1973, v. 44, № 3, p. 532.
27. Параска П. И., Ребиндер П. А. Изв. АН МССР, сер. биол. и хим. наук, 1974, № 1, с. 78.
28. Зуев Ю. С. В кн.: Тр. Всесоюз. конф. по коллоидной химии. Ред. Думанский А. В. Киев: Изд-во АН УССР, 1952, с. 196.
29. Krieger I. M., Dougherty T. J. Trans. Soc. Rheol., 1959, v. 3, № 1, p. 137.
30. Papir Y. S., Krieger I. M. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 34, № 1, p. 126.
31. Suzuki A. Kolloid-Z. und Z.-Polymer, 1972, B. 250, H. 4, S. 360, 365.
32. Рафалес-Ламарка Э. Э., Лишанский Б. А. Инж.-физ. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 624.
33. Seno M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, № 7, p. 1401.
34. Режнер С. А., Шадрин И. Х. Прикл. мат. и мех., 1978, т. 42, № 5, с. 856.
35. Трапезников А. А. В кн.: Успехи коллоидной химии. Ред. Ребиндер П. А., Фукс Г. И. М.: Наука, 1973, с. 201.
36. Попов И. Г. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: НИОПИК, 1975.
37. Фетинг Н. А., Винников Л. И., Ефремов И. Ф., Горелик Г. Н. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, с. 391.
38. Черногоренко В. Б., Гранковский И. Г. Там же, 1962, т. 24, с. 337.
39. Веде Е. И., Жаров Е. Ф. В кн.: Гидратация и твердение вяжущих. Ред. Полак А. Ф. Уфа: ИИИПромстрой, 1978, с. 246.
40. Прокопенко В. А. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Киев: КПИ, 1979.
41. Bernhardt C., Schulze H. J., Ortel M. Powder Technol., 1980, v. 25, № 1, p. 15.
42. Кожобаев К. А. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. геолого-минерал. наук. М.: МГУ, 1977.
43. Бондаренко Н. Ф. Физические основы мелiorаций почв. Л.: Колос, 1975, с. 162.
44. Крашенинников А. И., Малахов Р. А., Фиошина М. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 2, с. 402.
45. Крашенинников А. И., Стальнов А. К., Демишев В. Н. Коллоидн. ж., 1973, т. 35, с. 1165.
46. Ефремов И. Ф., Лукашенко Г. М., Терентьева Э. А. Там же, 1980, т. 42, с. 859.
47. Reynolds O. Nature, 1885, v. 33, p. 429; Phil. Mag., 1885, v. 20, p. 469.
48. Reiner M. Am. J. Math., 1945, v. 67, № 3, p. 350.
49. Рейнер М. Деформация и течение. Введение в реологию. М.: Гостехиздат, 1962.
50. Лодж А. Эластичные жидкости. М.: Наука, 1969, 464 с.
51. Стальнов А. К., Крашенинников А. И., Демишев В. Н., Тишков И. А., Коллоидн. ж., 1971, т. 33, с. 745.
52. Шульман З. П., Берковский В. М. Пограничный слой неньютоновских жидкостей. Минск: Наука и техника, 1966. 240 с.
53. Metzner A. B., Whittok M. Trans. Soc. Rheol., 1958, v. 2, № 2, p. 239.
54. Gillespie T. J. Colloid Sci., 1966, v. 22, № 6, p. 554.

55. Пивинский Ю. Е. Коллоидн. ж., 1973, т. 35, с. 286.
56. Пивинский Ю. Е. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, вып. 6. Киев: Наукова думка, 1974, с. 182.
57. Norton F. N., Jonson A. L., Lawrence W. G. J. Amer. Ceram. Soc., 1944, v. 27, № 5, p. 149.
58. Beazley K. M. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 41, № 1, p. 105.
59. Freundlich H., Röder H. L. Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, № 202, p. 308.
60. Крашенинников А. И., Петров Э. А., Малахов Р. А. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, с. 625.
61. Стальнов А. К., Крашенинников А. И., Демисhev В. Н., Петров Э. А., Ступень Л. В. Там же. 1970, т. 32, с. 308.
62. Бубис Л. Д., Овчинников Ю. В., Рябов А. В., Емельянов Д. Н. Там же, 1973, т. 35, с. 528.
63. Трапезников А. А., Петржик Г. Г., Коротина Т. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 2, с. 378.
64. Петржик Г. Г., Трапезников А. А. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, с. 1193.
65. Поляков Е. В., Хуснутдинов В. А., Ахметов Т. Г., Анаников С. В., Чепегин И. В. Деп. в ВИНТИ, № 4120—76.
66. Ефремов И. Ф., Лукашенко Г. М., Терентьева Э. А. VI Конф. по поверхностным силам. Тезисы докл. М.: Наука, 1976, с. 3.
67. Терентьева Э. А., Лукашенко Г. М., Цветкова Л. С., Ефремов И. Ф. В кн.: Дисперсные системы и их поведение в электрических и магнитных полях. Ред. Лавров И. С., Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976, с. 31.
68. Ефремов И. Ф., Лукашенко Г. М., Терентьева Э. А. В кн.: Машины и технология переработки каучуков, полимеров и резиновых смесей. Ред. Бекин Н. Г. Ярославль: Ярославский политехн. ин-т, 1978, с. 25.
69. Петров Э. А., Крашенинников А. И. Коллоидн. ж., 1971, т. 33, с. 708.
70. Trapeznikov A. A. In: IV Int. Tagung über Grenzflächenaktive Stoffe. Berlin: Akad. Verlag, 1974, S. 39.
71. Трапезников А. А., Фролова Е. А. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, с. 728.
72. Ram A. In: Rheology, IV. Ed. Eirich F., New York: Acad. Press, 1968, p. 280.
73. Crane J., Schiffer D. J. Polym. Sci., 1957, v. 23, № 103, p. 93.
74. Hennig T. Kolloid-Z., 1939, B. 45, № 5, S. 877.
75. Hartley G. S. Nature, 1938, v. 142, Suppl., p. 161.
76. Freundlich H., Juliusburger F. Trans. Faraday Soc., 1935, v. 31, № 24, p. 920.
77. Honig E. P., Roeberson G. J., Wiersema P. H. J. Colloid Interface Sci., 1971, v. 36, № 1, p. 97.
78. Friend J. P., Hunter R. J. Ibid., 1971, v. 37, № 3, p. 548.
79. Utracki L. A. Ibid., 1973, v. 42, № 1, p. 185.
80. Spielman L. A., Cukor P. M. Ibid., 1973, v. 43, № 1, p. 51.
81. Ефремов И. Ф., Усъяров О. Г. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 877.
82. Van de Ven T. G. M., Mason S. G. J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 57, № 3, pp. 505, 517, 535.
83. Spaul A. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 128.
84. Takamura K., Goldsmith H. L., Mason S. G. J. Colloid Interface Sci., 1979, v. 72, № 3, p. 285.
85. Кульчицкий Л. И., Усъяров О. Г. В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Ред. Киселев В. Ф., Квлиддзе В. И., Злочевская Р. И. М.: МГУ, 1980, № 5, с. 82.
86. Бцевич Ю. А., Рывкин А. А. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, с. 19.
87. Шалопалина Т. Г. Там же, 1973, т. 35, с. 1017.
88. Трапезников А. А., Тараненко В. Г. Там же, 1976, т. 38, с. 305.
89. Jones T. E. R., Bullivant S. A. J. Phys. (D), Appl. Phys., 1975, v. 8, p. 1244.
90. Полак А. Ф. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, № 2, с. 206.
91. Takano M., Goldsmith H. L., Mason S. G. J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 27, № 2, p. 268.
92. Урьев Н. Б., Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 2, с. 384.
93. Урьев Н. Б. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, с. 915.
94. Brown B. L., Jennings B. R. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 43, № 1, p. 170.
95. Толстой Н. А., Китанина Э. Л., Рудакова Е. В. и др. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, с. 82.
96. Войтылов В. В., Рудакова Е. В., Трисов А. А. Там же, 1978, т. 40, с. 25.
97. Толстой Н. А., Китанина Э. Л., Почтарева Т. В., Спартакoв А. А., Трисов А. А. Там же, 1978, т. 40, с. 525.
98. Войтылов В. В., Толстой Н. А., Трисов А. А. Там же, 1980, т. 42, с. 1051.
99. Efremov I. F. Periodic Colloid Structures. In: Surface and Colloid Science, v. 8, Ed. Matijevic E. New York: John Wiley, 1976, p. 85.
100. De Lauder W. B., Heller W. J. Colloid Interface Sci., 1971, v. 35, № 2, p. 308.
101. Cleaver J. W., Yates B. Ibid., 1973, v. 44, № 3, p. 464.
102. Delichatsios M. A., Probst R. F. Ibid., 1975, v. 51, № 3, p. 394.
103. Каминский В. А. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, с. 907.
104. Фортье А. Механика суспензий. М.: Мир, 1971, 264 с.
105. Schoukens G., Mewis J. J. Rheol., 1978, v. 22, № 4, p. 381.
106. Epprecht A. G. Farbe und Lack, 1978, № 84, S. 86.
107. Трайнис В. В. Коллоидн. ж., 1967, т. 29, с. 424.
108. Levinson R. S., Allen L. V., Daigle J. J. Colloid Interface Sci., 1976, v. 56, № 2, p. 388.

109. *Levinson R. S., Allen L. V., Vishnupad K. S.* Ibid., 1979, v. 72, № 1, p. 159.
110. *Matsuo T., Pavan A., Peterlin A., Turner D. T.* Ibid., 1967, v. 24, № 2, p. 241.
111. *Pavan A., Matsuo T., Peterlin A., Turner D. T.* Ibid., 1967, v. 24, № 2, p. 273.
112. *Трапезников А. А.* Вестн. АН СССР, 1960, т. 6, № 1, с. 70.
113. *Дерягин Б. В.* Успехи химии, 1979, т. 48, с. 675.
114. *Freundlich H., Röder H. L.* Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, № 202, p. 308.
115. *Попов И. Г., Виноградов Г. В., Сергунькин В. Н.* Вопросы химии и хим. технол., вып. 44. Ред. Лошкарев М. А., Харьков: Изд. Харьковского гос. ун-та, 1976, с. 49.
116. *Штаркман Б. П., Воронкова И. А.* Коллоидн. ж., 1970, т. 32, с. 786.
117. *Пивинский Ю. Б., Круглицкий Н. Н.* В кн.: Физико-химическая механика и люофильность дисперсных систем, вып. 6. Киев: Наукова думка, 1974, с. 111.
118. *Терентьева Э. А., Лукашенко Г. М., Ефремов И. Ф.* Коллоидн. ж., 1977, т. 39, с. 1125.
119. *Ефремов И. Ф., Лукашенко Г. И., Терентьева Э. А.* В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. Ред. Дерягин Б. В., М.: Наука, 1979, с. 21.
120. *Тихонов А. П., Сенапова О. В., Кривощепов А. Ф.* Коллоидн. ж., 1976, т. 38, с. 1022.
121. *Тихонов А. П., Кривощепов А. Ф.* Там же, 1979, т. 41 с. 383.
122. *Тихонов А. П., Кривощепов А. Ф.* Там же, 1979, т. 41, с. 1212.
123. *Тихонов А. П., Кривощепов А. Ф., Скобочкин В. Е.* Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 2251.
124. *Ефремов И. Ф., Ковылов А. Е., Лавров И. С.* Коллоидн. ж., 1972, т. 34, с. 767.
125. *Megen W., Snook I.* Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 399.
126. *Snook I., Megen W. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 216.
127. *Измаилов Н. А.* Электрохимия растворов. Харьков: Изд. Харьковского гос. ун-та, 1959, с. 198.
128. *Ефремов И. Ф.* Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 2683.
129. *Ефремов И. Ф., Усъяров О. Г.* Коллоидн. ж., 1972, т. 34, с. 213.
130. *Романов Ю. А.* Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981.
131. *Рябов А. В., Овчинников Ю. В., Емельянов Д. Н., Бубис Л. Д., Павлицина А. Т.* Там же, 1974, т. 36, с. 399.
132. *Овчинников Ю. В., Бедина А. Т., Бубис Л. Д., Ступень Л. В.* Там же, 1975, т. 37, с. 576.
133. *Бедина А. Т., Бубис Л. Д., Овчинников Ю. В., Емельянов Д. Н.* Там же, 1979, т. 41, с. 972.
134. *Greenberg S. A., Chang T. N. J.* Colloid Sci., 1965, v. 20, № 1, p. 20.
135. *Firth B. A., Hunter R. J. J.* Colloid Interface Sci., 1976, v. 57, № 2, p. 248.
136. *Eros I., Van I.* Acta pharm. hung., 1977, v. 47, № 1, p. 3.
137. *Крашенинников А. И., Червин В. Г.* Коллоидн. ж., 1978, т. 40, с. 139.
138. *Ефремов И. Ф., Лукашенко Г. М., Терентьева Э. А.* Там же, 1980, т. 42, с. 859.
139. *Пивинский Ю. Е., Круглицкий Н. Н.* Там же, 1975, т. 37, с. 996.
140. *Mooney M., Hermonat W. A. J.* Colloid Sci., 1955, v. 10, № 2, p. 121.
141. *Woods M. E., Krieger I. M. J.* Colloid Interface Sci., 1970, v. 34, № 1, p. 91.
142. *Fryling C. F. J.* Colloid Sci., 1963, v. 18, № 8, p. 713.
143. *Brodnyan J. G., Kelley E. L.* Ibid., 1965, v. 20, № 1, p. 7.
144. *Wang Y. L. J.* Colloid Interface Sci., 1970, v. 32, № 4, p. 633.
145. *Hoffman R. L.* Ibid., 1974, v. 46, № 3, p. 491.
146. *Strivens T. A.* Ibid., 1976, v. 57, № 3, p. 476.
147. *Wagstaff J., Chaffey Ch. E.* Ibid., 1977, v. 59, № 1, p. 53.
148. *Chaffey Ch. E., Wagstaff F.* Ibid., 1977, v. 59, № 1, p. 63.
149. *Chaffey Ch. E.* Colloid Polymer. Sci., 1977, v. 255, № 7, p. 691.
150. *Штаркман Б. П., Воронкова И. А., Солдатов В. М.* Коллоидн. ж., 1972, т. 34, с. 276.
151. *Штаркман Б. П., Воронкова И. А., Солдатов В. М.* Там же, 1972, т. 34, с. 594.
152. *Hunter R. J., Nicol S. K. J.* Colloid Interface Sci., 1968, v. 28, № 2, p. 250.
153. *Hunter R. J., Firth B. A.* In: Trends Electrochemistry. IV Austral. Electrochem. Conf., Flinders Univ., 1976. New York — London, 1977, p. 193.
154. *Firth B. A., Hunter R. J. J.* Colloid Interface Sci., 1976, v. 57, № 2, p. 266.
155. *Utney K., Kanno T. J.* Rheol., 1979, v. 23, № 2, p. 123.
156. *Авдеев М. Н.* В кн.: Некоторые физико-химические исследования жидких систем. Ред. Товмасьян И. К., Ростов-на-Дону: Пединститут, 1974, с. 131.
157. *Chaffey Ch. E. J.* Colloid Interface Sci., 1976, v. 56, № 3, p. 495.
158. *Strenge K., Sonntag H.* Colloid Polym. Sci., 1974, v. 252, № 2, p. 133.
159. *Hamaker H. C., Verwey E. J. W.* Trans. Faraday Soc., 1940, v. 36, № 225, p. 180.
160. *Ефремов И. Ф.* Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 289.
161. *Ефремов И. Ф.* Там же, 1963, т. 37, с. 1001.
162. *Saunders F. L. J.* Colloid Interface Sci., 1967, v. 23, № 2, p. 230.
163. *Cross M. M.* Ibid., 1968, v. 27, № 1, p. 84.
164. *Cross M. M.* Ibid., 1970, v. 33, № 1, p. 30.
165. *Neville P. C., Hunter R. J.* Ibid., 1974, v. 49, № 2, p. 204.
166. *Arp P. A., Mason S. G.* Colloid Polym. Sci., 1977, v. 255, № 6, p. 566.
167. *Döckal M.* Acta montana, 1977, № 44, p. 33.
168. *Ghosh B. N. J.* Ind. Chem. Soc., 1978, v. 55, № 3, p. 254.
169. *Трапезников А. А., Тараненко В. Г.* Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 1109.
170. *Трапезников А. А., Тараненко В. Г.* Коллоидн. ж., 1974, т. 36, с. 1002.

171. Тараненко В. Г., Трапезников А. А. Там же, 1978, т. 40, с. 1145.
172. Бубис Л. Д., Емельянов Д. Н., Мясников Л. И., Овчинников Ю. В., Рябов А. В., Чернова Г. М. Коллоидн. ж., 1972, т. 34, с. 757.
173. Firth B. A., Neville P. C., Hunter R. J. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 49, № 2, p. 214.
174. Попов И. Г., Перепелкин И. Б. В кн.: Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика, ч. 2. Ред. Виноградов Г. В., Шульман З. П. Минск: АН БССР, 1975, с. 116.
175. Dipak G., Gupta K. D. Ind. J. Appl. Chem., 1972, v. 35, № 4—6, p. 97.
176. Ramsay J. D. E., Daish I. R., Wright C. J. Faraday Disc. Chem. Soc., 1978, № 65, p. 65.
177. Овчинников П. Ф., Коллоидн. ж., 1978, т. 40, с. 263.
178. Fedors R. F. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 46, № 3, p. 545.
179. Chong J. S., Christiansen E. B., Baer A. D. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, p. 2007.
180. Штаркман Б. П., Воронкова И. А. Коллоидн. ж., 1970, т. 32, с. 786.
181. Parkinson C., Matsumoto S., Sherman P. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 33, № 1, p. 150.
182. Дерягин Б. В., Шуленов Ю. В. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, с. 245.
183. Андреев А. П., Васин А. В., Ермаков В. И., Фиошина М. А., Щербаков В. В. Там же, 1978, т. 40, с. 315.
184. Saul D., Tiddy G. J. T., Wheeler B. A., Wheeler P. A., Urillis E. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 1974, v. 1, p. 163.
185. Kalyanasundaram K., Grätzel M., Thomas J. K. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3915.
186. Notden B., Clavsholt S. J. Colloid Interface Sci., 1979, v. 69, № 2, p. 358.
187. Hyde A. J., Johnstone D. W. M. Proc. VII. Int. Congr. on Rheology, Gothenburg, 1976. Gothenburg, 1976, p. 564.
188. Ostwald W. Kolloid-Z., 1932, B. 60, S. 159.
189. Тараненко В. Г., Трапезников А. А. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, с. 1019.
190. Трапезников А. А., Нагаслава С. Д. Там же, 1978, т. 40, с. 712.
191. Ефремов И. Ф. Там же, 1948, т. 10, с. 337.
192. Синицын В. В., Ищук Ю. Л., Картинин Б. Н. Там же. 1965, т. 27, с. 264.
193. Дейнега Ю. Ф., Синицын В. В., Виноградов Г. В. Там же, 1965, т. 27, с. 289.
194. Wan Lucy S. C., Tan K. K. Ind. J. Pharm., 1973, v. 35, № 4, p. 124.
195. Аристов Б. Г., Васина А. Ф., Фролов Ю. Г. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, с. 1168.
196. Виноградов Г. В., Золотарев В. А., Бодан А. Н., Веребская Е. А., Оришин И. П. Там же, 1978, т. 42, с. 629.
197. Панайотов И., Иванова М., Сарага Л. Годишн. Софийск. университет, Хим. фак., 1974—1975 (1978), т. 69, № 2, с. 7.
198. Wei Lun-Van, Schmidt W., Slattery J. C. J. Colloid Interface Sci., 1974, v. 48, № 1, p. 1.
199. Hedge M. G., Slattery J. C. Ibid., 1971, v. 35, № 2, p. 183.
200. Кротов В. В., Малев В. В. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, с. 49.
201. Bernal J. D. Disc. Faraday Soc., 1958, № 25, p. 7.
202. Семенченко В. К. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, с. 323.
203. Erdi N. Z., Cruz M. M., Battista O. A. J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 28, № 1, p. 36.
204. Sarkar A., Ghosh K. Kolloid-Z. und Z. Polymer, 1970, B. 236, S. 140.
205. Woodside E. E., Doyle R. J., Troll G. F. J. Colloid Interface Sci., 1971, v. 36, № 1, p. 24.
206. Kämpf G., Krömer H., Hoffmann M. Kolloid-Z. und Z., Polymer, 1971, B. 247, S. 820.
207. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
208. Малкин А. Я., Васильева Н. В., Белоусова Т. А., Куличихин В. Г. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, с. 200.
209. Дистлер Г. И., Дьяконова Э. Б., Ефремов И. Ф., Кортукоева Е. И., Охрименко И. С., Сотников П. С. В сб.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Ред. Ребиндер П. А., Рига: Зинатне, 1967, с. 125.
210. Колиболотчук Н. К., Кленин В. И., Микульский Г. Ф., Френкель С. Я. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, с. 865.
211. Будгов В. П., Домничева Н. А., Сорокин А. Я., Толмачева Т. П. Там же, 1978, т. 40, с. 1173.
212. Младенов Им., Монева-Андонова Л., Владкова Т., Кашичева Е. Там же, 1980, т. 42, с. 151.
213. Оболонкова Е. С., Роговина Л. З., Дмитриева Н. А., Белавцева Е. М., Слонимский Г. Л. Там же, 1974, т. 36, с. 284.
214. Franks F., Skaer H. L., Roberts B., Asquith M. H. J. calorim. et anal. therm., Torino, 1978, V. 9B, Torino, c9/47—c9/54.
215. Факиров С., Симов Д., Балджиева Р., Михайлов М. Годишн. Софийск. ун-т Хим. фак., 1969—1970 (1972), т. 64, с. 119.
216. Верхагина Л. Н., Губенкова Е. Н., Гембицкий Л. С. Высокомолек. соед., 1971, т. 13Б, с. 625.
217. Salovey R., Gebauer R. C. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1973, v. 14, № 2, p. 855.

218. Трапезников А. А., Пылаева А. Т. Высокомолек. соед., 1975, т. А17, с. 2013.
219. Kuroiwa Sh. Bull. Text. Inst., Fac. Eng., Yamagata Univ., 1968, № 4, p. 23.
220. Мясников Б. В., Трапезников А. А., Рябов А. В., Емельянов Д. Н. Высокомолек. соед., 1971, т. А13, с. 892.
221. Тараканова Е. Е., Рябов А. В., Емельянов Д. Н. Коллоидн. ж., 1969, т. 31, с. 786.
222. Wolf C. Recherches experimentales sur la viscosite non-newtonienne des solutions diluees de polymeres. Thes. Doct. sci. phys. Fac. sci. Univ. Strasbourg, 1967, p. 93.
223. Yamagata Y. Repts Progr. Polym. Phys. Japan, 1969, v. 12, Tokyo, 1969, p. 61.
224. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Хватова О. С., Морозов А. С. Высокомолек. соед., 1968, т. Б10, с. 825.
225. Накагаки М., Симабаяси С. Nippon Kagakuzasshi, 1971, v. 92, № 6, p. 508.
226. Quadrat O. Collect. Czech. Chem. Commun., 1971, v. 36, p. 2042.
227. Quadrat O. Ibid., 1972, v. 37, p. 980.
228. Трапезников А. А., Чураков Л. С. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 2760.
229. Емельянов Д. Н., Рябов А. М., Мясников Б. В., Ретивина Н. В. В кн.: Тр. по химии и хим. технол., Горький; 1973, вып. 1 (32), с. 160.
230. Емельянов Д. Н., Голубев А. А., Беляева Е. Л. Там же, 1974, вып. 2 (37), с. 158.
231. Трапезников А. А., Фролова Е. А., Зацепина Т. И. Высокомолек. соед., 1975, т. А17, с. 1948.
232. Schurz J., Kashmoula T., Falke F. J. Angew. makromol. Chem., 1972, № 25, S. 51.
233. Maed H., Kawada H., Kawai T. J. Polym. Sci., 1970, C, № 30, p. 543.
234. Гордеев А. Г., Мадейчик В., Фильчиков А. С., Павлов С. А. Изв. вузов Технолог. легк. пром-сти, 1973, № 2, с. 53.
235. Yamatuna K. Fiber Sci. and Ind. Japan, 1972, v. 5, № 6, p. 318.
236. Chanzy H. D., Roche E. J., Yuong R. K. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 1859.
237. Dondos A., Havredaki V., Mitsou A. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 1481.
238. Лашек Н. А., Микульский Г. Ф., Корчагина Е. П., Хомутов Л. И. Высокомолек. соед., 1971, т. Б13, с. 897.
239. Кленина О. В., Кленин В. И., Полубаринова Л. И., Френкель С. Я. Там же, 1972, т. А14, с. 2192.
240. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Папков С. П. Там же, 1975, т. Б17, с. 219.
241. Гембицкий П. А., Чмарин А. И., Клещева Н. А., Жук Д. С. Деп. в ВИНТИ № 422—75.
242. Iler R. K. J. Colloid Interface Sci., 1975, v. 51, № 3, p. 388.
243. Серкова А. Т., Кудрявцев Г. И., Серкова Л. А. Хим. волокна, 1974, № 1, с. 39.
244. Дистлер Г. И., Дьяконова Э. Б., Ефремов И. Ф., Кортукова Е. И., Охрименко И. С., Сотников П. С. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, с. 1737.
245. Ефремов И. Ф., Дьяконова Э. Б., Спартаков А. А., Трусов А. А., Усъяров О. Г. Там же, 1967, т. Б11, с. 441.
246. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Милькова Л. П., Папков С. П. Там же, 1975, т. Б17, с. 190.
247. Frenkel S. Ya., Rapov Yu. N. J. Polym. Sci., 1970, C, № 30, p. 50.
248. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф., Забугина М. П. Высокомолек. соед., 1969, т. А11, с. 2002.
249. Малкин А. Я., Ярлыков Б. В., Виноградов Г. В. В кн.: Успехи реологии полимеров. Ред. Рогайлина А. А. М.: Химия, 1970, с. 148.
250. Виноградов Г. В. Высокомолек. соед., 1971, т. А13, с. 294.
251. Фляте Д. М. Свойства бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1976.
252. Quadrat O., Bohdanesky M. J. Polym. Sci., 1967, v. 5, A-2, p. 1309.
253. Laufer Z., Jalink H. L., Staverman A. J. J. Polymer Sci.: Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 3005.
254. Mutl S., Stern P. Vodo Hosp. cas., 1974, v. 22, № 2, с. 173.

Ленинградский институт советской торговли им. Ф. Энгельса