Math-Net.Ru
Общероссийский математический портал

Ю. Ф. Дейнега, Г. В. Виноградов, О поведении в электрическом поле и устойчивости неводных пластичных дисперсных систем,
Докл. АН СССР, 1963, том 151, номер 4, 879–882

https://www.mathnet.ru/dan28400

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
https://www.mathnet.ru/rus/agreement

Параметры загрузки:
IP: 18.97.9.175
9 декабря 2025 г., 17:52:39

Доклады Академии наук СССР
1963. Том 151, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Ф. ДЕЙНЕГА, Г. В. ВИНОГРАДОВ

О ПОВЕДЕНИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ И УСТОЙЧИВОСТИ НЕВОДНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 7 I 1963)

В ранее опубликованных работах ([1,2]) на примере мыльных смазок описаны электрокинетические явления в пластичных дисперсных системах с углеводородной дисперсионной средой. В постоянном электрическом поле может происходить перенос фаз, что приводит к изменению структуры и реологических свойств этих систем ([3]). Эффективным методом наблюдения за электрокинетическими явлениями в пластичных системах типа смазок является рассмотрение в поляризованном свете застывших ориентированных структур потока ([4]). Это открывает интересные возможности изучения влияния поверхностноактивных веществ на структуру и электрические свойства пластичных систем. Наибольшее значение имеет подыскание таких поверхностноактивных веществ, которые могут вызвать изменение знака заряда фаз в смазках. После многочисленных поисков оказалось, что этот эффект наблюдается при добавлении к некоторым мыльным смазкам хорошо растворимых в углеводородных средах органических фосфатов.

Основными объектами исследования в настоящей работе были гидратированная Ca-смазка (жировой солидол), Li-смазка (смазка 201) и Na-смазка (жировой консталин), которые использовались в наших ранее опубликованных работах. Методика одновременного наблюдения над изменением макроструктуры систем и переносом фаз в электрических полях описана в работе ([4]). В качестве поверхностноактивного вещества применялась любезно предоставленная П. И. Саниным и описанная в литературе ([5]) присадка к маслам ДФ-1 (50% раствор диалкилдитиофосфата бария в масле). Присадка тщательно замешивалась в смазки.

Результаты опытов с Ca-смазкой представлены фотографиями на рис. 1. Вид в плоскополяризованном свете застывшей, ориентированной в потоке структуры солидола показан на рис. 1*а*. Стрелка указывает направление, в котором происходило течение смазки до ее остановки. После приложения к электродам (черные полосы на рис. 1) электрического напряжения (градиент поля 15 кв/см) через 15 мин. наблюдается картина, показанная на рис. 1*б*. Так как для увеличения контрастности применялась пластинка чувствительного оттенка, то полоса оптически неактивной дисперсионной среды на всех фотографиях имеет красный цвет. Со временем полоса дисперсионной среды у катода, образовавшаяся в результате электрокинетического переноса фаз, расширяется. Образование полосы дисперсионной среды и сжатие в целом структурного каркаса не сопровождаются сколько-нибудь значительным нарушением ориентации составляющих его частиц дисперсной фазы, ориентированных в направлении потока. Это значит, что вместе с описанным ранее переносом отдельных кристаллитов и их агрегатов в электрическом поле ([1]) совершается упругое сжатие всего структурного каркаса, причем процессы изменения ориентации и переноса отдельных частиц имеют второстепенное значение. Действительно, после снятия электрического поля наблюдается расширение зоны, занимаемой структурным каркасом вследствие его упругого восстановления. Отсюда следует, что в ста-

тике структурный каркас может вести себя как единое трехмерное образование в отношении не только механических, но и электрических свойств.

В результате замешивания в смазку 15% присадки ДФ-1 происходит перезарядка дисперсной фазы, чему соответствует фотография, представленная на рис. 1*в*. Этот снимок (и фотографии, показанные на рис. 1*г*) получался так же, как и фотография на рис. 1*б*, т. е. всегда сначала под действием деформации сдвига формировалась ориентированная структура, затем после быстрой остановки потока накладывалось электрическое поле, направление которого было перпендикулярно линиям тока. Фотографирование производилось после выдержки системы в электрическом поле в течение 15 мин. (рис. 1*в* и *г*).

При введении в смазку присадки ДФ-1 наряду с адсорбционными, по-видимому, имеют место также химические процессы. Вследствие этого система изменяется во времени. Спустя двое суток после введения в смазку 15% присадки ДФ-1 и через 20 мин. после наложения электрического поля было зафиксировано сжатие структурного каркаса внутри конденсатора и образование полос свободной дисперсионной среды у обоих электродов. Это состояние системы представляет особый интерес и поэтому будет рассмотрено нами подробнее. Через 4 суток после введения ДФ-1 дисперсная фаза снова приобрела отрицательный заряд.

Перезарядка дисперсной фазы смазки после введения в нее ДФ-1 происходит только в тех случаях, когда концентрация добавки выше 10%. При более низких, но близких к этому значениях концентрации ДФ-1 (8—9%) структурный каркас сжимается в электрическом поле внутри конденсатора; у обоих электродов располагается дисперсионная среда. Это приводит к предположению, что в неводных дисперсных системах возможно такое состояние, при котором на границе раздела фаз одновременно существуют участки, несущие противоположные заряды. Поскольку с течением времени могут происходить реакции обмена между присадкой и мылом, природа поверхности дисперсной фазы и, следовательно, система непрерывно изменяются. В конечном итоге получается система с отрицательным зарядом дисперсной фазы.

Литиевая смазка 201 практически не обнаруживает электрокинетических явлений. Ее свойства резко меняются под влиянием введения присадки ДФ-1. При невысоких концентрациях ДФ-1 (до 5%) дисперсная фаза литиевой смазки приобретает отрицательный заряд. После введения больше 10% ДФ-1 дисперсная фаза смазки сразу же приобретает положительный заряд. При средних значениях концентрации ДФ-1 наблюдается явление межэлектродного сжатия структурного каркаса. Так же как в описанных случаях с солидолом, с течением времени дисперсная фаза приобретает отрицательный заряд.

Введение ДФ-1 в натриевую смазку не изменяет знака заряда частиц дисперсной фазы, но затрудняет образование застывших структур. После остановки потока структура релаксирует, что обнаруживается по изменению диэлектрической проницаемости во времени.

Как уже было указано, особого внимания заслуживает явление межэлектродного сжатия структурного каркаса. Кинетика этого процесса представлена на рис. 2. Здесь фотографии *а* и *б* относятся к наблюдениям через 2 и 15 мин. после наложения поля на кальциевую смазку с застывшей ориентированной структурой потока. Сначала происходит незначительное повышение концентрации дисперсной фазы одновременно у обоих электродов. Вслед за этим начинается межэлектродное сжатие структурного каркаса и через короткое время у обоих электродов появляются четко ограниченные слои дисперсионной среды. При перезарядке электродов наблюдается очень интересный процесс отрыва близко расположенных к ним участков сжатого в межэлектродном пространстве структурного каркаса и одновременное перемещение их к электродам. Слои дисперсионной среды отжимаются внутрь межэлектродного пространства, мигрируя во времени к оси

Рис.1

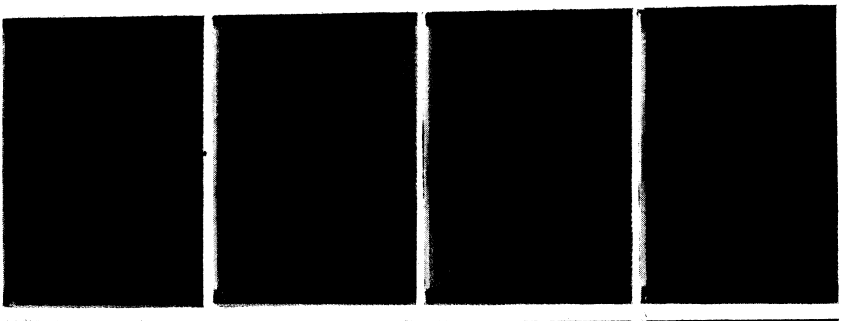

Рис.2

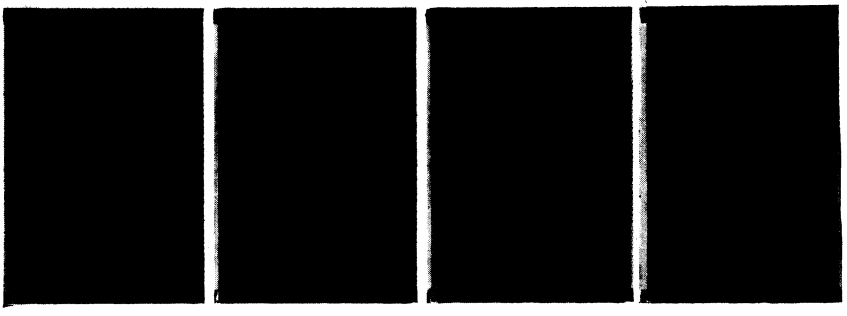

Рис.3

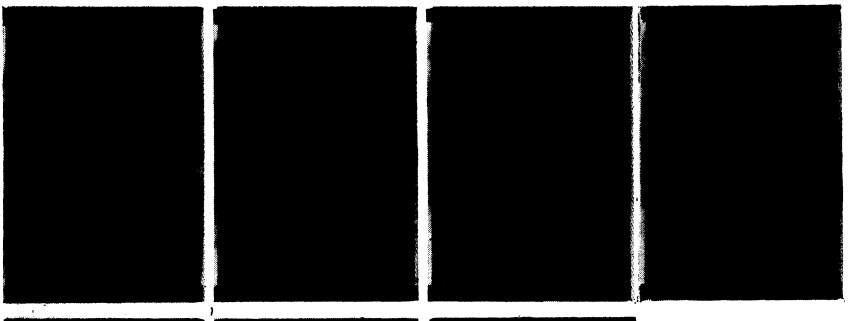

Рис.4

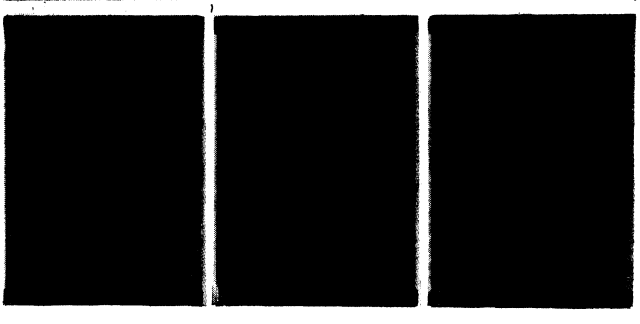

Рис. 1. Влияние присадки ДФ-1 на поведение Са-смазки в электрическом поле

Рис. 2. Кинетика процесса межэлектродного сжатия структуры Са-смазки

Рис. 3. Влияние гомогенизации на поведение Са-смазки в электрическом поле

Рис. 4. Влияние нагревания на двойное лучепреломление в застывшей структуре потока Са-смазки; *а* — при комнатной температуре, *б* — та же система при 50°, *в* — после оклаждения системы до комнатной температуры

застывшего потока (рис. 2*в*, полученный через 5 мин. после изменения знака электродов). Однако самое замечательное заключается в том, что через некоторое время опять начинается сжатие в межэлектродном пространстве структурного каркаса и у электродов снова образуются слои чистой дисперсионной среды (рис. 2*г*, полученный через 30 мин. после изменения знака электродов). Все описанные процессы показывают, что при определенной концентрации поверхностактивного вещества солидол становится лабильной системой, поведение которой зависит не только от состава, но и от воздействия внешнего электрического поля в том смысле, что оно может влиять на электрические явления, разыгрывающиеся на границе раздела фаз.

Явление межэлектродного сжатия дисперсной фазы и вероятность одновременного существования различных в электрическом отношении участков на ее поверхности может быть важным для понимания многих структурных особенностей неводных пластичных дисперсных систем и прежде всего явлений структурообразования и устойчивости. Это, по-видимому, связано с очень малой проводимостью дисперсионной среды, что приводит к принципиально различным условиям структурообразования в водных и неводных высококонцентрированных дисперсных системах. Возможное сосуществование различно заряженных участков в структурном каркасе, а также, вероятно, и на отдельных частицах позволяет высказать предположение о неоднородности их поверхности, что должно влиять на процессы структурообразования.

«Изоэлектрическое» состояние в рассматриваемых системах должно иметь совершенно иной смысл по сравнению с тем, что известно для водных систем. Возможность раздельного существования различно заряженных участков на границе раздела фаз в концентрированных неводных дисперсных системах не может иметь аналогий в водных дисперсных системах, так как в последнем случае мощное влияние оказывает фактор проводимости.

Существенное наблюдение было сделано при систематическом исследовании длительно хранившегося солидола. Оказалось, что смазка, имевшая первоначально отрицательный заряд дисперсной фазы, со временем изменяется и по истечении большого срока (свыше года) показывает явление межэлектродного сжатия структурного каркаса. Это значит, что в процессе хранения смазки под влиянием окисления изменяется природа поверхности частиц дисперсной фазы и на них появляются положительно заряженные участки, что вызывает перестройку структурного каркаса. Этим открывается возможность для более плотной упаковки частиц дисперсной фазы под влиянием броуновского движения, что сопровождается отделением дисперсионной среды — синерезисом. Таким образом, в случае мыльных смазок и других неводных дисперсных систем, в которых на поверхности раздела фаз могут протекать химические реакции, изменяющие природу поверхности, длительное тиксотропное упрочнение — сжатие структурного каркаса — может иметь своей главной причиной именно эти результаты.

Интересные результаты были получены в опытах с кальциевой смазкой, которая была гомогенизирована при кратковременных воздействиях высоких скоростей деформации (порядка 10^6 сек.$^{-1}$). Эти опыты иллюстрируются фотографиями, представленными на рис. 3. Вид исходной ориентированной смазки соответствует рис. 1*а*. При наложении электрического поля у анода с большой скоростью протекает изменение ориентации частиц дисперсной фазы, распространяющееся в глубь системы в течение 4—5 сек. (рис. 3*а*). Одновременно с этим происходит электрокинетический перенос фаз, который сопровождается образованием у катода слоя дисперсионной среды и сжатием у анода структурного каркаса (рис. 3*б*, *в*, *г*, полученные соответственно через 1; 2,5 и 5 мин.). Изменение ориентации частиц дисперсной фазы у анода, по-видимому, обусловлено резким оттоком дисперсионной среды от анода при наложении поля.

Таким образом, в настоящей работе показано, что под действием электрического поля в пластичных дисперсных системах может происходить об-

ратимое сжатие трехмерного структурного каркаса. В присутствии поверхностноактивных веществ в них наблюдается перезарядка дисперсной фазы. На границе раздела фаз в рассматриваемых системах могут существовать различно заряженные участки. При хранении смазок в результате их окисления происходит изменение природы поверхности частиц дисперсной фазы, что должно оказывать решающее влияние на синерезис.

Нагревание солидола до 45—50° вызывает исчезновение видимой в поляризованном свете застывшей структуры потока. Однако после охлаждения смазки она появляется вновь. Это показано на рис. 4.

Институт общей
и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
25 XII 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. Ф. Дейнега, Г. В. Виноградов, А. М. Вовненко, Колл. журн., **23**, 257 (1961). [2] Ю. Ф. Дейнега, А. М. Вовненко, Докл. АН УССР, № 6, 769, 1961; № 8, 1052 (1961). [3] Ю. Ф. Дейнега, Докл. АН УССР, № 3, 397 (1962). [4] Ю. Ф. Дейнега, Г. В. Виноградов, ДАН, **143**, 898 (1962). [5] П. И. Санин, В. В. Шер и др., В сборн. Присадки к маслам и топливам, М., 1961, стр. 85.