

З. Н. МАРКИНА, Г. А. ЧИРОВА, академик П. А. РЕБИНДЕР

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ
ОЛЕАТ НАТРИЯ — ВОДА**

Своеобразие свойств лиофильных дисперсных систем и, в частности, образование в них пространственных структур представляет большой интерес, однако до сих пор мало исследовано. Изучение структурно-механических и реологических свойств систем мицеллообразующее п.а.в. — вода дает существенную информацию об изменениях в процессе пространственного структурообразования и помогает выяснению природы образующихся структур.

В данной работе исследованы процессы структурообразования в водных концентрированных системах олеата натрия при различных пересыщениях, создаваемых увеличением концентрации п.а.в. и понижением температуры. Олеат натрия (гидрофильность которого усилена двойной связью в цепи), подобно неионогенным п.а.в. с несколькими полярными группами, в водной среде дает значительно расширенные области мицеллярного состояния и жидкокристаллических фаз, чего не наблюдается в случае менее растворимых натриевых мыл предельных кислот с близкой к.к.м. В связи с этим своеобразием олеат натрия является удобным объектом для экспериментального прослеживания структурных переходов в коллоидных системах, образуемых этим мылом, в широком интервале концентраций и температуры.

Реологические измерения проводились в вискозиметре Убеллоде, а исследование деформационных свойств — на приборе Шведова методом $P = \text{const}$ (¹). Приготовление олеата натрия и очистка исходных веществ описывались нами ранее [¹]. Перед каждым измерением на приборе Шведова свежую порцию исследуемой системы (20 см³) разогревали на кипящей водяной бане в течение 10 мин. и заливали во внешний цилиндр прибора, находящийся в ячейке термостата при 70° С. После этого систему охлаждали с постоянной скоростью (1° в минуту) до заданной температуры и выдерживали систему еще 2 часа. Инвариантность результатов, полученных при варьировании материала, из которого изготовлены цилиндры, и величины зазора между цилиндрами при расстоянии между дном внешнего и внутреннего цилиндров не менее 0,5 см, доказывает возможность применения этого метода для детального изучения упруго-пластических свойств данных систем.

При выяснении влияния времени на процесс образования структур и способности их к тиксотропному восстановлению после механического разрушения установлено, что формирование структур в системах с 20 и 24% олеата натрия (по измерениям предельного напряжения сдвига P_m) заканчивается в течение ~ 30 мин., а время практически полного тиксотропного восстановления (при разовом и многократном разрушениях) составляет 5 мин. Максимальные значения P_m невелики — 1,2 и 2,7 г/см² для 20 и 24% систем соответственно. Исследование концентрационной зависимости структурно-механических свойств водных систем олеата натрия в интервале 16—24% при 20° показало резкое изменение этих свойств при увеличении содержания дисперсной фазы в системе (в качестве примера см. рис. 1А). Тогда как легкоподвижная система с 16% олеата натрия обна-

руживает только аномалию вязкости (измерения в вискозиметре Убеллоде) с η_{max} 2,14 пз, в системе с 20% олеата натрия (измерение при малых градиентах скорости на крутильном приборе) наблюдается условно-мгновенная деформация и эластическая деформация, развивающаяся в течение часа, переходящая далее в релаксационное течение с постоянной скоростью при любых, сколь угодно малых напряжениях сдвига. (Наибольшая постоянная вязкость η_0 составляет $1,84 \cdot 10^4$ пз в интервале напряжений сдвига 0,044—2,2 дп/см².) Сравнительно небольшое падение эффективной

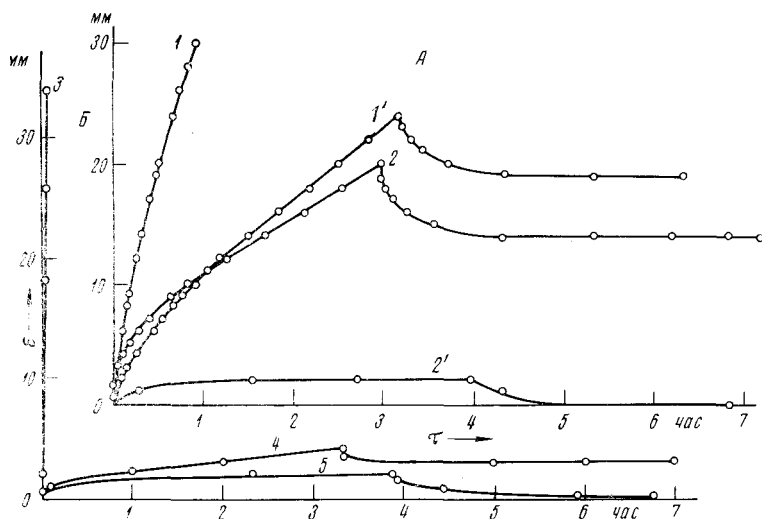


Рис. 1. Кинетика деформации систем олеат натрия — вода при 20° (А) и при разных температурах (Б). Содержание п.а.в. 20% при $P = 0,11$ дп/см² (1) и при $P = 0,044$ (1'); при $P = 1,1$ дп/см²: 3 — при 20°, 4 — при 10°, 5 — 5° С; при содержании п.а.в. 24% при $P = 255$ дп/см² (2) и при $P = 33,5$ дп/см² (2')

вязкости (в ~ 2 раза) при дальнейшем увеличении P до 4,40 дп/см² и отсутствие предела текучести в данной системе указывают на ее жидкообразный характер ⁽²⁾.

Последующее увеличение концентрации п.а.в. в системе (до 24%) приводит к появлению предела текучести $P_k = 33,5$ дп/см², ниже которого развивается только быстрая и медленная эластика (исчезающая через ~ 3 часа после снятия нагрузки). При $P_k < P < P_r$ (где P_r — нижний предел прочности) примерно через 1,5 часа после выдерживания системы под нагрузкой в системе развиваются необратимые деформации предельно медленного течения практически неразрушенной структуры (при этом значение рассчитанной шведовской пластической вязкости $\eta_0^* 1,50 \cdot 10^8$ пз). В области перехода от шведовской пластичности к пластичности по Бингаму (при $P > P_r$) происходит резкое увеличение скорости деформации (S-образная форма кривых $\epsilon(\tau)$), что, очевидно, вызвано разрушением структуры. При изменении P от 500 до 1000 дп/см² ϵ возрастает на два порядка, а эффективная вязкость уменьшается в 50 раз.

Переход от 20 к 24% твердообразной системе сопровождается также возрастанием равновесного эластического модуля приблизительно на три порядка и увеличением вязкости высокоэластической деформации, как и максимальной пластической вязкости, на четыре порядка (см. табл. 1 и рис. 2А).

Повышение пересыщения в системе за счет снижения температуры также способствует развитию структур, хотя и проявляется по-разному в зависимости от концентрации п.а.в. Так, из вискозиметрических данных следует, что при аномалии вязкости для 16% гидрозоля олеата натрия

$\eta_{\max}$ увеличивается от 2,14 пз при 20° до 4,20 и 6,12 пз при 10 и 5° соответственно (рис. 2Б). При понижении температуры до 5° в 20% системе (рис. 1Б) появляется предел текучести $P_k = 1,1$ дн/см², а предел прочности увеличивается примерно на порядок от 2,2 дн/см² при 20° до ~20 дн/см² при 5°; максимальная вязкость в этом температурном интервале возрастает почти в тысячу раз (рис. 2Б).

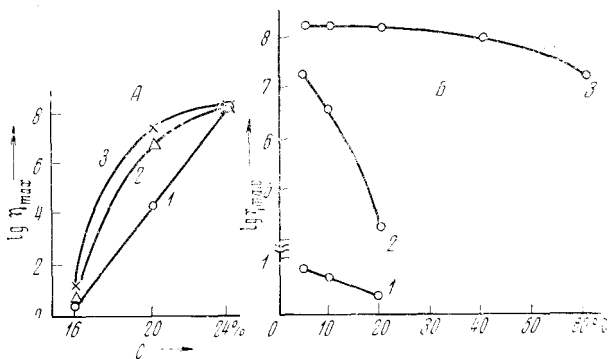


Рис. 2. Зависимость максимальной вязкости от концентрации олеата натрия при разных температурах (А) и от температуры для разных концентраций олеата натрия (Б). Для А: 1—20°, 2—10°, 3—5° С. Для Б: 1—16, 2—20, 3—24%

Интересно, что, в отличие от 20% системы, структурно-механические свойства 24% геля почти не изменяются при понижении температуры, причем деформационное поведение этой системы практически одинаково при 10 и 5°. Из данных табл. 1 видно, что в интервале температур от 20 до 5° 24% гель обладает пределом текучести P_k , который лишь несколько увеличивается от 33,5 дн/см² при 20° до 46,4 дн/см² при 10° и при дальнейшем снижении температуры остается постоянным. Шведовская пластическая вязкость в данном интервале температур также меняется очень мало. С повышением температуры до 40 и 60° в 24% системе исчезает предел текучести, однако максимальная вязкость при 40° почти не изменяется по сравнению с указанными значениями для более низких температур, а при 60° уменьшается на порядок.

Таблица 1

Температурная зависимость структурно-механических характеристик систем олеат натрия — вода с различным содержанием н.а.в.

Конц. олеата натрия, вес. %	Т-ра, °С	P_k , дн·см ⁻²	η_1 , пз	η_2 , пз	E_1 , дн·см ⁻²	E_m , дн·см ⁻²
16,0	20,0	—	2,14 *	—	—	—
	10,0	—	4,20 *	—	—	—
	5,0	—	6,12 *	—	—	—
20,0	20,0	0	$1,84 \cdot 10^4$ **	10^3	$3,0 \cdot 10^2$	7,6
	10,0	0	$3,81 \cdot 10^5$ **	10^5	$1,5 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^2$
	5,0	1,10	$1,61 \cdot 10^7$ ***	10^3	$3,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
24,0	60,6	0	$1,15 \cdot 10^7$ **	10^5	$5,0 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
	40,0	0	$1,02 \cdot 10^8$ **	10^7	$7,2 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
	20,0	33,5	$1,50 \cdot 10^8$ ***	10^7	$9,5 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^4$
	10,0	46,5	$1,55 \cdot 10^8$ ***	10^7	$8,5 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
	5,0	46,5	$1,65 \cdot 10^8$ ***	10^7	$7,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$

* $\eta_{\max}$ — максимальная вязкость, рассчитанная по наклону прямолинейного участка кривой течения, полученной на вискозиметре Убеллоде.

** $\eta_0 = P/\dot{\epsilon}$ — наибольшая постоянная вязкость.

*** $\eta_0^* = (P - P_k)/\dot{\epsilon}$ — шведовская пластическая вязкость.

Установленные резкие изменения структурно-механических характеристик исследованных систем в узком интервале концентраций (16—24%) олеата натрия с переходом к пространственному структурообразованию (появление P_h , увеличение максимальной вязкости на 8 порядков) с изменением природы аномалии вязкости (от ориентации в золях олеата натрия под действием напряжения сдвига к разрушению пространственного каркаса в гелях), равно как и структурные превращения при понижении температуры, по-видимому, могут быть объяснены морфологическими особенностями структур мыл в водной среде на основании рентгенографических и микроскопических данных. Работами Луззати с сотрудниками (³) была установлена структура двух основных жидкокристаллических фаз, образуемых мылами в воде — так называемых среднего и прозрачного мыл. При этом было показано, что «среднее» мыло имеет правильную двухмерную гексагональную решетку, образованную цилиндрами неопределенной длины, отделенными друг от друга водой. Полярные группы молекул мыла лежат на поверхности этих цилиндров, а углеводородные цепи, находящиеся в неупорядоченном (жидкостном) состоянии, заполняют внутреннюю часть цилиндров. При повышении концентрации п.а.в. (т. е. при больших пересыщениях) образуется «прозрачное» мыло, состоящее из плоских параллельных эквидистантных бимолекулярных слоев мыла, отделенных водой. Эта структура является наиболее упорядоченной из всех известных в настоящее время для систем мыло — вода.

По-видимому, таким увеличением упорядоченности структур мыла и можно объяснить найденные нами эффекты, характеризующие развитие структур в изученных системах при росте пересыщения за счет увеличения концентрации и снижения температуры. По данным, полученным ранее в нашей лаборатории (⁴), в 16% золе олеата натрия преобладают асимметричные, сильно вытянутые мицеллы. Жидкообразная 20% система в интервале температур 10—20° и 24% — при 40 и 60° имеют, вероятно, структуру среднего мыла. В свою очередь, гелям олеата натрия (20% система при 5° и 24% — в интервале 20—5°), на структурно-механические свойства которых температура оказывает слабое влияние, очевидно, соответствует структура с максимальной степенью упорядоченности, т. е. структура «прозрачного» мыла.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Чирова, З. Н. Маркина и др., Колл. журн., № 3 (1972). ² П. А. Ребиндер, Сборн. Физико-химическая механика, «Наука», 1966, стр. 3.
³ V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios, Disc. Farad. Soc., 25, 43 (1958); F. Reiss-Husson, V. Luzzati, J. Phys. Chem., 68, № 12, 3504 (1964). ⁴ З. Н. Маркина, А. В. Чинникова, П. А. Ребиндер, ДАН, 174, 131 (1967).