

Г. В. СТРАТУЛАТ, И. Н. ВЛОДАВЕЦ, Н. Н. СЕРБ-СЕРБИНА,  
академик П. А. РЕБИНДЕР

К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОЦЕНКЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ  
РАЗРУШЕНИЯ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР БЕНТОНИТА

Совершенная тиксотропия коагуляционных дисперсных структур, т. е. их способность к полному восстановлению прочностных характеристик при достаточно длительном пребывании в состоянии покоя после механического разрушения, позволяет говорить о стабильности таких структур в термодинамическом смысле. При теоретическом рассмотрении вопросов устойчивости дисперсных систем к коагуляции обычно оценивают величину расклинивающего давления в дисперсионной среде или энергию взаимодействия при сближении двух плоских поверхностей или двух сферических частиц в зависимости от расстояния между ними, т. е. от толщины прослойки дисперсионной среды (1). Такая зависимость может быть представлена так же как зависимость термодинамических потенциалов (например, потенциала  $\bar{G}$  при постоянной температуре  $T$  и постоянном давлении  $p^{(\beta)}$  в дисперсионной среде  $\beta$ ) от дисперсности  $D^{(\beta)}$  фазы  $\beta$  (при постоянных  $T$ ,  $p^{(\beta)}$  и постоянной дисперсности  $D^{(\alpha)}$  дисперсной фазы  $\alpha$ ). Под  $D^{(\alpha)}$  понимается отношение суммарной площади поверхности раздела фаз  $A^{(\alpha, \beta)}$  к объему  $V^{(\alpha)}$  дисперсной фазы

$$D^{(\alpha)} = A^{(\alpha, \beta)} / V^{(\alpha)}, \quad (1)$$

Под дисперсностью дисперсионной среды  $D^{(\beta)}$  понимается отношение поверхности раздела к той части объема дисперсионной среды  $V_k^{(\beta)} = V^{(\beta)} - V_0^{(\beta)}$ , которая образует прослойки между частицами

$$D^{(\beta)} = A^{(\alpha, \beta)} / V_k^{(\beta)} = A^{(\alpha, \beta)} / (V^{(\beta)} - V_0^{(\beta)}). \quad (2)$$

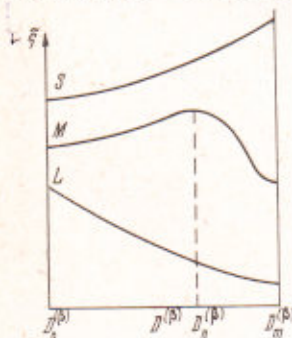


Рис. 1. Зависимость термодинамического потенциала  $\bar{G}$  от дисперсности  $D^{(\beta)}$  дисперсионной среды  $\beta$

При равномерном распределении частиц дисперсной фазы объем  $V_k^{(\beta)}$  можно принять равным общему объему дисперсионной среды;  $V_k^{(\beta)} = V^{(\beta)}$ ; систему, в которой дисперсная фаза распределена неравномерно, можно представить как состоящую из объема  $V_0^{(\beta)}$  фазы  $\beta$ , не содержащего взвешен-

ных частиц (и, следовательно, поверхностей раздела), и объема  $V_k^{(\beta)}$ , в котором равномерно распределены частицы фазы  $\alpha$  (2).

Дисперсные системы, стабильные к коагуляции, характеризуются монотонным возрастанием термодинамического потенциала  $\bar{G}$  при возрастании  $D^{(\beta)}$ ; лабильные дисперсные системы, способные к быстрой коагуляции, отличаются монотонным убыванием  $\bar{G}$  при возрастании  $D^{(\beta)}$ ; метастабильные дисперсные системы обладают относительно наименьшим значением  $\bar{G}$  при предельно низкой дисперсности  $D_0^{(\beta)}$ , но абсолютно наименьшее значение  $\bar{G}$  у них соответствует предельно высоким значениям дисперсности  $D_m^{(\beta)}$  (рис. 1). Как метастабильные, так и лабильные по отношению к процессам коагуляции дисперсные системы способны



к образованию термодинамически стабильных коагуляционных структур, характеризующихся предельно высокими значениями дисперсности, т. е. предельно тонкими прослойками дисперсионной среды. Стабильное состояние коагуляционной структуры может рассматриваться как состояние термодинамического равновесия, при котором скорость разрушения структуры в результате теплового движения равна скорости ее самопроизвольного восстановления, или вероятность отщепления частиц дисперсной фазы равна вероятности присоединения новых частиц к структуре.

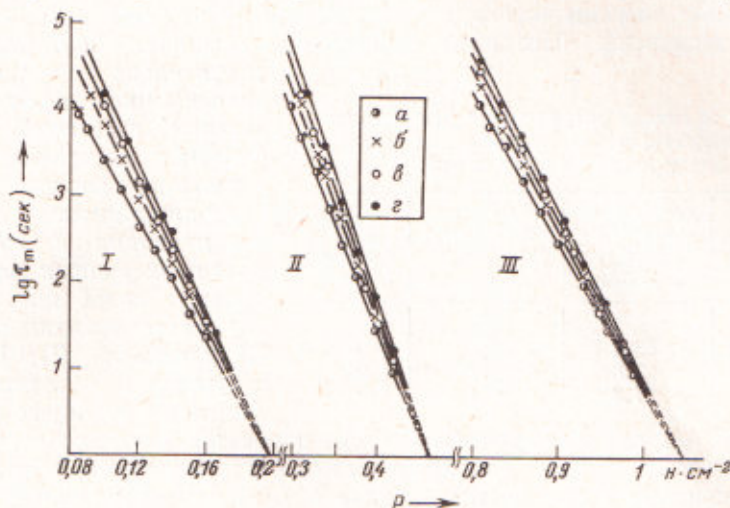


Рис. 2. Температурно-временная зависимость прочности коагуляционных структур водных дисперсий Na — бентонита с содержанием твердой фазы: I — 20%, II — 25%, III — 30%; а — 60°, б — 40°, в — 30°, з — 20°

В том случае, когда зависимость  $\tilde{G}$  от  $D^{(\beta)}$  носит монотонный характер, разрушение коагуляционной структуры требует совершения работы

$$W = \tilde{G} [D_0^{(\beta)}] - \tilde{G} [D_m^{(\beta)}], \quad (3)$$

восстановление же ее не требует преодоления каких-либо энергетических барьеров. Если же зависимость  $\tilde{G} [D^{(\beta)}]$  имеет максимум в точке  $D_n^{(\beta)}$ , то разрушение структуры требует преодоления барьера

$$W_1 = \tilde{G} [D_n^{(\beta)}] - \tilde{G} [D_m^{(\beta)}], \quad (4)$$

а ее восстановление — преодоление меньшего по высоте барьера

$$W_2 = \tilde{G} [D_m^{(\beta)}] - \tilde{G} [D_0^{(\beta)}]. \quad (5)$$

Так как восстановление коагуляционной структуры является результатом теплового движения частиц, то величина  $W_2$  имеет смысл энергии активации процесса медленной коагуляции, скорость которого при прочих равных условиях должна возрастать с повышением температуры. Величина  $W_1$  должна иметь смысл энергии активации процесса разрушения коагуляционной структуры. Ее можно оценить экспериментально, пользуясь представлениями флуктуационной теории прочности<sup>(3)</sup>.

Как было показано ранее<sup>(4)</sup>, для коагуляционных структур, образующихся в водных дисперсиях Na-бентонита, логарифм долговечности (стойкости к длительному воздействию постоянных сдвиговых напряжений) в соответствии с представлениями флуктуационной теории прочности линейно убывает с увеличением приложенного постоянного напряжения сдвига  $P$ .

Результаты измерений долговечности дисперсий, содержащих 20, 25 и 30% Na-бентонита при температурах 20, 30, 40 и 60°, представлены на



рис. 2 в координатах  $\lg \tau_m - P$ . Полученные данные вновь подтверждают удовлетворительное выполнение требуемой флуктуационной теории прочности линейной зависимости  $\lg \tau_m$  от  $P$ , и позволяют рассчитать энергию активации  $U_0 = W_1$  разрушения коагуляционной структуры и структурно чувствительный фактор  $\gamma$  по формуле

$$\tau = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma P) / RT]. \quad (6)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Величины энергии активации разрушения коагуляционных структур водных дисперсий бентонита оказались довольно большими. Они

Таблица 1

Параметры процесса разрушения коагуляционных структур, образующихся в водных дисперсиях Na-бентонита

Содержание бентонита в суспензиях, %	Энергия активации $U_0$ разрушения структуры, ккал/моль	Структурно-чувствительный фактор $\gamma \cdot 10^{-1}$ , см <sup>3</sup> /моль	Время жизни в «полосе» $\tau_0$ , сек.
20	19,4	4,2	$10^{-2}$
25	23,6	2,2	$10^{-2}$
30	27,3	1,1	$10^{-2}$

значительно превышают энергию чисто ван-дер-ваальсовских взаимодействий, но близки к значениям энергии активации вязкого течения коагуляционных структур, возникающих в концентрированных водных пастах натриевых солей жирных кислот, составляющим от 18 до 33 ккал/моль (5). Величина структурно чувствительного фактора  $\gamma$  на много порядков

выше, чем обычно обнаруживаемое при изучении долговечности металлов, стекол и полимеров; она имеет размерность молярного объема и может расцениваться как характеристика объема тех структурных элементов, которые должны быть удалены для того, чтобы структура была разрушена. В случае стекол, металлов, полимеров и т. д. в расчете на одну разрушенную связь эта величина примерно соответствует объему единичного атома; в случае коагуляционных структур водных дисперсий бентонита она близка к объему отдельной частицы (кристаллика) этого минерала.

Найденные значения энергии активации  $U_0$  несколько возрастают с повышением концентрации дисперсий (как в случае мыльных паст (5)), а структурно чувствительный фактор при этом снижается. Возможно, что эти изменения отражают реальные изменения характера коагуляционной структуры, связанные с повышением концентрации дисперсной фазы (увеличением координационного числа каждой частицы, изменением их взаимной ориентации, площади элементарных контактов и т. д.).

Предельные значения долговечности  $\tau_0$  из полученных графиков могут быть оценены лишь весьма приблизительно. По-видимому, однако, они действительно на много порядков выше, чем обычно определяемые значения  $\tau_0$  при изучении долговечности твердых тел. Если считать, что величина  $\tau_0$  характеризует период колебаний структурных элементов, удаление которых вызывает разрушение, то высокие значения ее могут расцениваться как следствие значительно большего периода тепловых колебаний кристалликов бентонита в коагуляционной структуре по сравнению с периодом колебаний отдельных атомов в кристаллических решетках металлов, макромолекулах и т. д.

Полученные данные существенны для понимания механизма и особенностей процессов разрушения коагуляционных структур. Независимое экспериментальное определение энергии активации  $U_0 = W_2$  процесса медленной коагуляции, т. е. самопроизвольного восстановления коагуляционной структуры, позволит оценить разности значений всех трех величин термодинамического потенциала  $\tilde{G} [D_0^{(B)}]$ ,  $\tilde{G} [D_n^{(B)}]$  и  $\tilde{G} [D_m^{(B)}]$  и тем самым даст ориентировочное представление о действительном характере зависимости потенциала  $\tilde{G}$  от дисперсности  $D^{(B)}$  прослоек дисперсион-



ной среды для данной системы. Следует заметить, что подобная характеристика дисперсных систем может иметь смысл лишь в том случае, если сами частицы дисперсной фазы, а также характер взаимодействия между ними, не претерпевают при изменениях температуры существенных качественных изменений.

Авторы выражают глубокую благодарность Т. В. Лихтману и Е. Д. Щукину за ценные советы и обсуждение полученных результатов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
8 XII 1969

Институт химии  
Академии наук МССР  
Кишинев

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 2, 7, 702 (1941); Б. В. Дерягин, Колл. жури., 17, 2, 207 (1955). <sup>2</sup> И. Н. Влодавец, Сборн. Поверхностные явления в полимерах, Киев, 1970. <sup>3</sup> С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ, 23, 10, 1677 (1953); С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, 25, 1, 66 (1955); С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолекул. соед., 3, 3, 450 (1961); 4, 11, 1703 (1962); А. И. Слущкер, Природа, 8, 36 (1965). <sup>4</sup> И. Н. Влодавец, Г. В. Стратулат, Н. Н. Серб-Сербина, ДАН, 189, № 4, 802 (1969). <sup>5</sup> P. A. Rehbinder, Rapport présenté au V congrès internationale sur la détérgence, Barselona, 1968.