

УДК 541(64+127):532.135

Реологическая характеристика дисперсии гидрофобизованного аэросила в углеводородной среде. Реопексия и порог перколяции

В.Ф. Шумский, Л.Ф. Косянчук, В.В. Давиденко, И.П. Гетманчук, О.И. Антоненко, А.П. Сыровец

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Изучен реопексный эффект в процессе течения дисперсий при низких напряжениях. При использовании всего диапазона скорости сдвига восходящие и нисходящие участки кривых течения совпадают выше некоторого значения скорости сдвига. При возрастании скорости сдвига на кривой течения существует ньютоновский участок в низкоскоростном диапазоне, тогда как пластическую деформацию (yielding) наблюдали на нисходящей кривой. Тремя способами определены пределы текучести дисперсий с различным содержанием наполнителя. В одном случае эксперименты при установившемся течении были осуществлены во всем диапазоне пошагового уменьшения скоростей сдвига. Полученные кривые течения ясно показали существование предела текучести дисперсий при $\phi \geq 1,39$ % об. Для определения пределов текучести использовали модель Хершеля–Балкли. Во втором случае изменяли амплитуду колебаний при трех частотах и “динамический предел текучести” определяли как напряжение, при котором происходило отклонение от линейности. Установили, что динамический предел текучести зависит от частоты, и поэтому не следует рассматривать его как свойство материала, имеющего какой-либо физический смысл. При данной частоте динамический предел текучести не коррелирует с пределом текучести, полученным из кривых течения. Зависимости модуля потерь от частоты также свидетельствовали о существовании предела текучести для изученных дисперсий (третий случай). Определен порог перколяции для исследованных дисперсий: $\phi^ = 1,35 \pm 0,03$ % об.*

Ключевые слова: дисперсия, гидрофобный аэросил, кривые течения, предел текучести, амплитуда колебаний, порог перколяции.

Введение.

Хорошо известно, что деформация может приводить к сильным структурным эффектам, которые радикально изменяют реологические свойства материала. Предельным случаем является индуцированный сдвигом фазовый переход [1–7].

Когда, ссылаясь на качественные наблюдения перестройки наведенной сдвигом структуры, использовали термин “тиксотропия”, под этим обычно понимали уменьшение вязкости со временем при постоянной скорости сдвига и образование гистерезисной петли в диапазоне повышения и понижения скорости сдвига [8, 9]. Обратный эффект, известный как реопексия, наблюдали очень редко. Реопексию определяли как “отверждение тиксотропной системы спокойным и систематическим движением” [10].

За последние годы только несколько статей по реопексии было опубликовано в ведущих реологических журналах (J. Rheology and Rheologica Acta). В коротком сообщении авторы работы [11] продемонстрировали

эффект реопексии на ламеллярных жидких кристаллах на основе ПАВ. В работе [9] было показано, что продолжительный сдвиг может привести к увеличению вязкости вследствие ориентации доменов ламеллярной фазы, заполненной ионами, и переход их в фазу везикул. Характерное время этого процесса уменьшается с увеличением скорости сдвига.

Авторы работы [12] продемонстрировали рост вязкости под влиянием сдвига суспензий оксида железа в минеральном масле (33 % мас.) и назвали это “анти-тиксотропией”. Наблюдения такого рода иногда трактовали как “отрицательная тиксотропия” или дилатансия. Этот эффект такой же, как описанный для многих дефлокулированных или слабо флокулированных суспензий [13], включая, например, дисперсии угля в воде [14]. Обычно принято объяснять дилатансию топологическими преобразованиями твердых частиц и образованием объемных структур с большим объемом флокулированной фракции (согласно исходной

концепции Рейнольдса [15]). Возможным различием между дилатансией и реопексией является область скорости сдвига, в которой наблюдается увеличение вязкости. По сути, реопексию приписывают “тихому, спокойному движению” (“gentle movement”), тогда как дилатантное поведение связывают с высокими скоростями сдвига.

Эффект “загущения путем тихого и регулярного движения” ранее наблюдали [16, 17] при исследовании реологических свойств сверхконцентрированных эмульсий вода-в-масле. Это было ясно видно в областях с повышающимися и понижающимися скоростями сдвига так же, как и при последующем пролонгировании сдвига при постоянном сдвиговом напряжении.

Одной из целей данной работы было изучение эффекта реопексии при медленных течениях дисперсий модифицированного аэросила в углеводородной среде. Это явление должно представлять общий реологический интерес как скорее редкий (необычный) пример наведенной деформацией структурной перестройки многокомпонентной системы, наблюдаемой в области низких скоростей сдвига.

Ранее нами было установлено [18], что присутствие наполнителя в реакционной системе, в которой протекает реакция образования взаимопроникающей сетки, существенно сказывается как на процессе ее

формирования и конечной морфологии фазоразделенного материала, так и на свойствах получаемого материала, а именно – введение 3 % об. аэросила в полуВПС ПУ/ПММА состава 70/30 % об. способствует лучшему диспергированию ПУ в ПММА, что приводит к снижению модуля упругости ПММА, уменьшению разрывного напряжения и значительному увеличению разрывного удлинения. Почему выбрали именно такую концентрацию? Дело в том, что при такой концентрации в углеводородной среде аэросил не образует структурной сетки [19] и вязкость исходной смеси возрастает незначительно (что удобно при смешении). То есть аэросил в данном случае используется только как компатибилизатор. Действительно, для того, чтобы активный нанонаполнитель оказывал на материал усиливающее воздействие, его концентрация должна быть выше критической для структурообразования (так называемого “порога перколяции”). Поэтому второй задачей работы являлось определение порога перколяции в выбранной для исследования дисперсии по зависимости предела текучести (он характеризует прочность структурного каркаса из частиц наполнителя) от объемного содержания модифицированного аэросила.

Экспериментальная часть.

Компонентами исследованных дисперсий (дисперсия A_M - в ПДА-1500 является модельной системой для

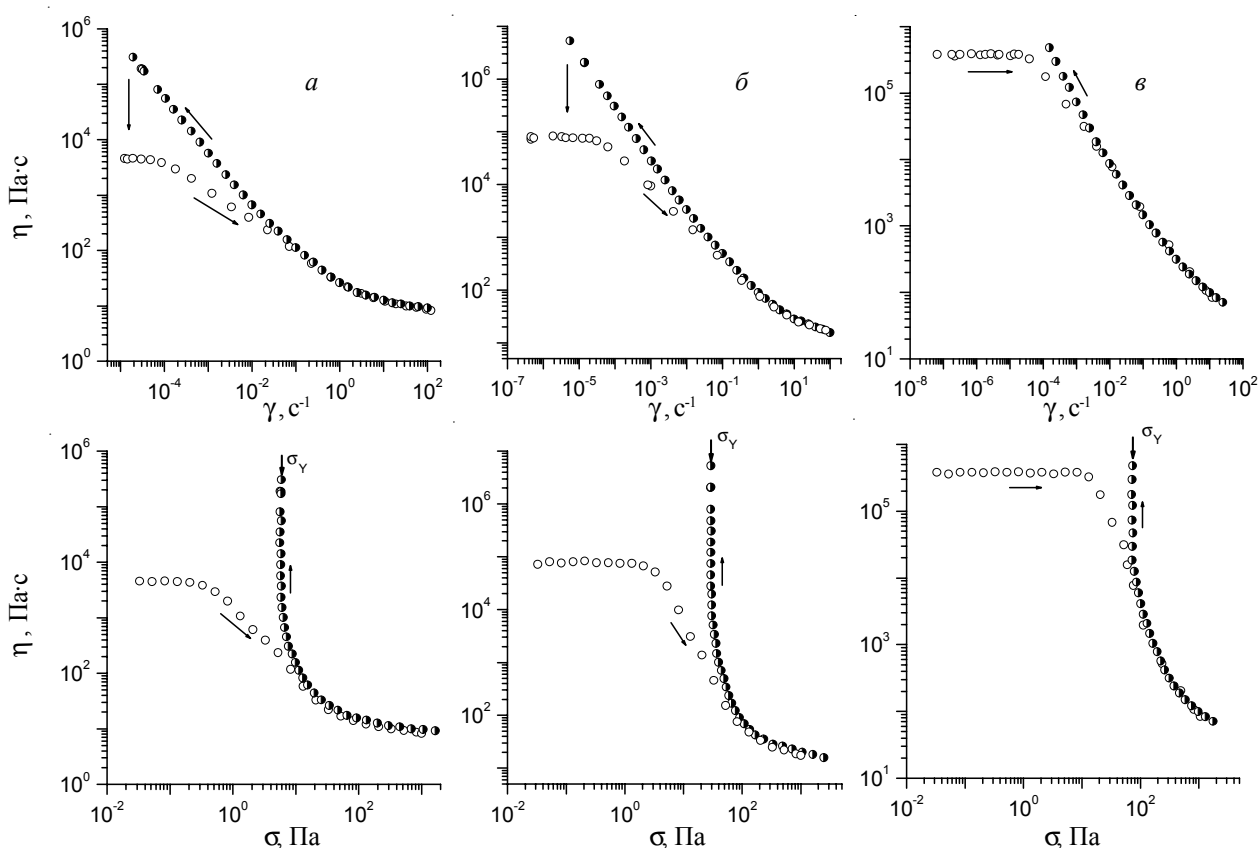


Рис. 1. Реологическое поведение дисперсий в функции скорости сдвига (слева) и напряжения сдвига (справа) при концентрациях наполнителя: 2,34 (а); 3,31 (б) и 4,81 % об. (в)

дисперсии A_m -в-ПММА/ПУ, поскольку величина предела текучести практически не зависит от природы, молекулярной массы, вязкости полимерной матрицы и температуры, а определяется только прочностью структурного каркаса из частиц активного наполнителя [21].) были диэтиленгликольадипинат с ММ 1500 (ПДА-1500) и модифицированный аэросил марки АМ-1-300 (Ам) с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ (органогидрофильный продукт, которому присущи гидрофобные свойства благодаря прививке на его поверхности хлорорганических силанов; может быть использован и как усиливающий наполнитель). Гидрофобность АМ-1-300 $\geq 99 \%$, рН суспензии $\geq 3,6$; плотность $2,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Концентрация наполнителя в суспензиях была 1, 3, 5, 7 и 10 % об. (соответственно 0,455; 1,39; 2,34; 3,31; 4,81 % об.). Компоненты механически перемешивали в течение 3-х часов, после чего полученную суспензию выдерживали в ультразвуковом поле в ванночке Elma S10H (Elmasonic). Размер частиц твердой фазы при такой процедуре приготовления суспензии не превышает 50 нм [20].

Все реологические исследования проведены с использованием ротационного реометра ARx 2000 (США, TA Instruments) с рабочим узлом плита–плита с зазором 1 мм. Эксперименты выполнены главным образом при двух деформационных режимах:

- сканирование скорости сдвига при ее увеличении и уменьшении в диапазоне от 10^2 до 10^{-7} с^{-1} (что имеет физический смысл) позволяет идентифицировать кривую течения дисперсии [17, 22]

- осцилляции осуществляли в широком диапазоне частот – от 10^{-2} до 10^3 с^{-1} . Амплитуду деформаций (γ_0) изменяли от 0,0002 до 100 %, тогда как амплитуду напряжения сдвига (σ_0) – от 0,0003 до 5500 Па. Для определения линейной и нелинейной области вязкоупругого поведения измеряли модули накопления и потерь (G' и G'') как функцию частоты и амплитуды деформации (напряжения).

Результаты исследования и их обсуждение.

Отправным моментом данной работы является реологическое поведение дисперсии при различных концентрациях гидрофобного аэросила (рис. 1), и показывает, что происходит, когда сдвиг образца останавливается, а затем возобновляется. Разрыв непрерывности между начальной точкой и конечной точкой нисходящей кривой показан вертикальными стрелками, которые закрывают цикл. Переход от высокого уровня вязкости к ньютоновской ветви кривой течения происходит очень быстро, порядка сотых секунды [16, 17], с характерными временами порядка 0,03 с. Это позволяет ассоциировать реопексию с эластическими деформациями и релаксационным процессом с малыми характерными временами [16, 17]. Реопексный эффект более ясно наблюдается при измерениях в режиме с контролируемым напряжением сдвига, как видно справа на рис. 1. Существование ньютоновского течения

наблюдали при проведении измерения вязкости в режиме сканирования напряжения сдвига от низких к высоким его значениям. Однако оно отсутствовало, когда измерения были выполнены при уменьшении уровня напряжения. Вид нисходящей кривой течения указывает на то, что сдвиг приводит к появлению предела текучести (σ_y). Значения σ_y , определенные по кривым течения суспензий, приведены в таблице. Предел текучести является одним из фундаментальных параметров характеристики свойств материалов, которые не текут при низких напряжениях сдвига, но могут течь и транспортироваться как любые другие жидкости в широкой области более высоких напряжений сдвига. В литературе предлагалось большое количество различных реологических уравнений для таких материалов [21].

Для количественной оценки σ_y мы выбрали уравнение Хершеля–Балкли [23]:

$$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n,$$

где: K и n – экспериментально определяемые параметры.

Оказалось, это уравнение удовлетворительно описывает экспериментальные результаты по зависимости напряжения сдвига (σ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) при различных концентрациях модифицированного аэросила, представленные на рис. 2 в логарифмических координатах.

Перейдем теперь к определению предела текучести используя динамический метод деформирования. Зависимости динамических характеристик ПДА-1500 (компонент динамического комплексного модуля сдвига G' и G'' , а также абсолютной величины динамической комплексной вязкости $|\eta^*|$) от круговой частоты (ω) представлены на рис. 3. Здесь также приведена зависимость эффективной вязкости (η) от $\dot{\gamma}$. Видно, что

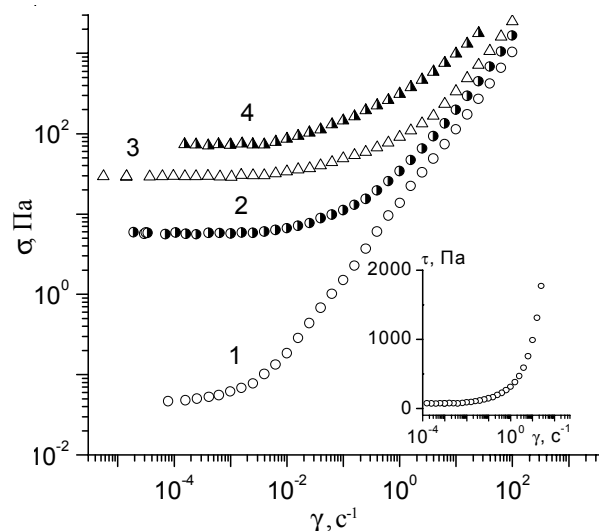


Рис. 2. Кривые течения дисперсий при содержаниях дисперсной фазы: 1,39 (1); 2,34 (2); 3,31 (3) и 4,81 % об. (4). Врезка – кривая 4 в полулогарифмических координатах

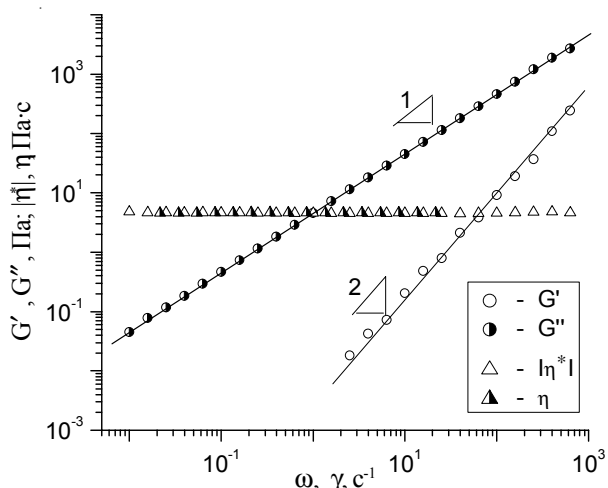


Рис. 3. Частотная зависимость динамических характеристик и зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига ПДА-1500 при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

олигомер ПДА-1500 является ньютоновской жидкостью (его вязкость не зависит от режима деформирования), при этом $\eta = |\eta^*| = 4,6\text{ Па}\cdot\text{с}$ (выполняется правило Кокса–Мерца [24]). Зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в логарифмических координатах имеют наклон 2 и 1 соответственно. То есть, $G' \sim \omega^2$, а $G'' \sim \omega$, как это и следует из теории линейной вязкоупругости.

Давайте теперь сравним амплитудные зависимости модуля упругости (модуля накопления) (G') и модуля потерь (G'') для дисперсий, представленные на рис. 4. Стрелки указывают точку пересечения этих зависимостей для суспензий с содержанием 4,81 и 3,31 % об. A_m . В то время как зависимость $G'(\gamma)$ является монотонной функцией (убывающей), функции $G''(\gamma)$ проходят через максимум, высота которого снижается с уменьшением концентрации наполнителя. G''_{max} близок к точке пересечения (где $G' = G''$). Можно предположить, что точка пересечения является моментом перехода упругость – вязкость, так как за этой точкой вязкие потери доминируют над упругостью. Обратим внимание на то, что в области низких амплитуд деформации для 10 %-ной (по массе) дисперсии $G' \gg G''$ и это свидетельствует о ее гелеподобном поведении. При уменьшении концентрации модифицированного аэросила происходит переход к вязко-пластическому поведению материала. Принимая во внимание изложенное

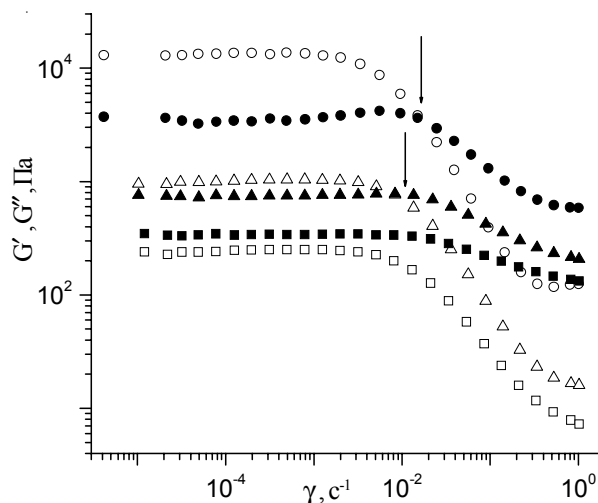


Рис. 4. Амплитудная зависимость G' (светлые точки) и G'' (темные точки) при различных концентрациях A_m : 4,81 (кружочки); 3,31 (треугольники) и 2,34 % об. (квадратики)

и используя закон Гука можно определить так называемый “динамический предел текучести” по значениям модуля упругости и деформации в точке пересечения зависимостей $G'(\gamma)$ и $G''(\gamma)$: $\sigma'_\gamma = G'_p \cdot \gamma_p$. Численные значения такого предела текучести, оцененные при разных частотах (экспериментальные данные представлены на рис. 5), приведены в таблице.

Как видно из рис. 4 и 5, разрушение гелеподобных структур возможно при достаточно больших амплитудах периодического воздействия. Физически это понятно, поскольку при этом развиваются достаточно большие напряжения. Поэтому интересно сопоставить критические напряжения вблизи области отклонения от линейности вязкоупругого поведения (σ'_γ) и значения σ_γ , при котором разрушение структурной сетки наполнителя действительно происходит. Известно, что в некоторых работах именно величину σ'_γ принимали за характеристику прочности структурной сетки. Однако здесь следует иметь в виду, что значения σ'_γ оценивают с большой неопределенностью и к тому же эта величина не является фундаментальной характеристикой материала, поскольку она не имеет физического смысла и зависит от частоты периодического деформирования. Из рис. 5 и таблицы следует, что точного соответствия между сопоставляемыми величинами нет.

Таблица. Пределы текучести суспензии A_m в ПДА-1500*

Концентрация A_m , % об.	σ_γ , Па	G''_γ , Па	σ'_γ , Па
1,39	0,048	0,053	–
2,34	5,780	7,590	–
3,31	29,370	161	–
4,81	73,220	1490	64,0 (10 c^{-1})
4,81	–	–	71,8 (55 c^{-1})
4,81	–	–	86,4 (100 c^{-1})

* В последнем столбце в скобках приведены значения круговых частот; в третьем столбце – пределы текучести, определенные по зависимости $G''(\omega)$.

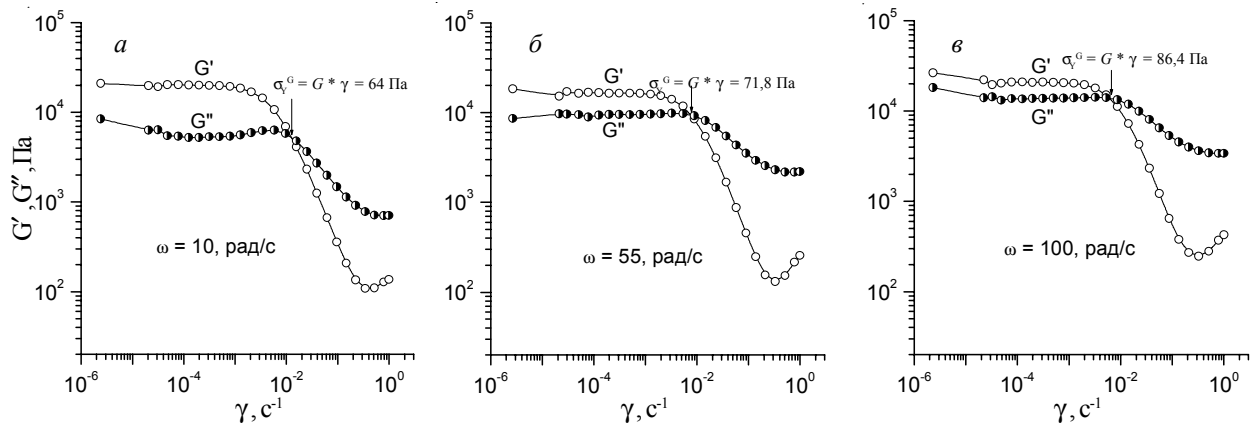


Рис. 5. Амплитудная зависимость G' и G'' при частотах: 10 (а); 55 (б) и 100 рад/с (в) при $T = 20^\circ\text{C}$

Это уже было установлено в ряде работ [22, 25], где показано, что в общем случае равенство σ'_Y и σ_Y отсутствует, хотя и возможны ситуации, когда $\sigma'_Y = \sigma_Y$. Действительно, кроме значительной неопределенности в оценке σ'_Y , эта величина не характеризует постоянно действующее напряжение, а лишь отвечает максимуму периодически изменяющегося напряжения.

Зависимости G'' от частоты, представленные на рис. 6 (данные получены при малых амплитудах деформации), свидетельствуют о существовании предела текучести. Предположим, что правило Кокса–Мерца справедливо также для дисперсий, и воспользуемся известным [26] соответствием между динамическими характеристиками и характеристиками, полученными при установившемся течении, т.е. $|\dot{\eta}| = \eta$ и $G'' = \sigma$ при условии $\omega = \dot{\gamma}$. Зависимость $|\dot{\eta}|(G'')$ при максимальной использованной концентрации наполнителя (4,81 % об.) показана на врезке рис. 6. Видно, что при определенном значении $G'' = G_Y''$ комплексная динамическая вязкость $|\dot{\eta}|$ стремится к бесконечности. То есть по

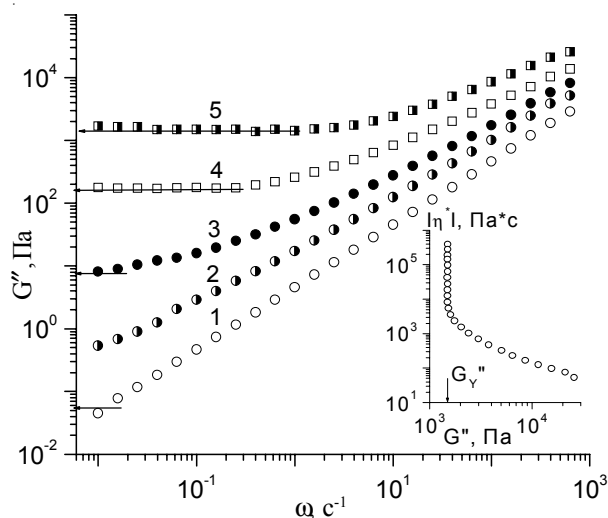


Рис. 6. Частотная зависимость G'' для суспензии с содержанием A_M : 0 (1); 1,39 (2); 2,34 (3); 3,31 (4) и 4,81 % об. (5)

формальным признакам величину G_Y'' можно также назвать “динамическим пределом текучести”, значения которого даны в таблице.

Таким образом, для определения порога перколяции (ϕ^*) был выбран σ_Y , определенный по кривым течения и имеющий физический смысл. Концентрационная зависимость предела текучести приведена на рис. 7. Зависимость $\sigma_Y(\phi)$ в двойных логарифмических координатах аппроксимируется прямой линией, что позволяет определить критическую концентрацию структурообразования как $\phi^* = 1,35 \pm 0,03$ % об.

Рис. 7 может рассматриваться как своего рода “диаграмма состояния” деформируемой суспензии, а кривая зависимости $\sigma_Y(\phi)$ – как граница раздела между двумя состояниями деформируемой дисперсии. Таким образом, из рассмотренных экспериментальных результатов следует, что если матрица композиции представляет собой двухкомпонентную среду, то при $\phi < \phi^*$ активный наполнитель выступает в роли компа-

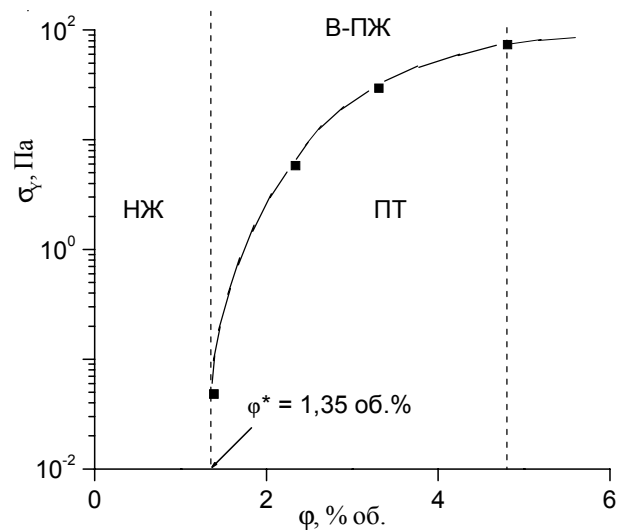


Рис. 7. Диаграмма состояния деформируемой суспензии ПДА– A_M при $T = 20^\circ\text{C}$ (НЖ – ньютоновская жидкость, ПТ – пластическое тело, В-ПЖ – вязкопластическая жидкость)

тибилизатора, а при $\phi > \phi^*$ – в роли усиливающего агента, так как только при последнем условии в материале под воздействием сдвигового поля может формироваться структурный каркас, прочность которого определяется пределом текучести σ_y .

Заключение.

Вязко-пластические материалы (суспензии) были изучены в режиме установившегося течения в широкой области скоростей сдвига и в режиме осцилляции с различными амплитудами напряжения (и деформации) и при разных частотах. Эксперименты с использованием всего диапазона скорости сдвига продемонстрировали, что восходящие и нисходящие участки кривых течения совпадают выше некоторого определенного значения скорости сдвига. Эксперименты при возрастании скорости сдвига показали существование ньютоновского участка на кривой течения в низкоскоростном домене, тогда как пластическую деформацию (yielding) наблюдали в нисходящей кривой. Восстановление исходной структуры (и свойств) после прекращения нагрузки происходит очень быстро. Измерения кривой течения, которые были выполнены в режиме

понижения скорости сдвига, показали существование предела текучести, который был определен с использованием модели Хершеля–Балкли.

Показано, что критическое напряжение сдвига, определенное из осциллирующего режима деформирования как точка пересечения двух линий (соответствующих линейной и нелинейной областей) на зависимости напряжения от деформации и иногда рассматриваемое как “динамический предел текучести”, зависит от частоты. Поэтому такой предел текучести не может трактоваться как точка с некоторым физическим смыслом. Не существует корреляции между пределом текучести, определенным из кривой течения (который реально отражает физику вязкопластической природы исследованных материалов), и динамическим пределом текучести, не важно при какой частоте последний был измерен. На основании проведенных исследований корректно определен предел текучести (порог перколяции) модельной системы – дисперсии гидрофобизованного аэросила в низкомолекулярной углеводородной среде: $\phi^* = 1,35 \pm 0,03$ % об.

Литература

1. Wolf B. A. Thermodynamic theory of flowing polymer solutions and its application to phase separation. *Macromolecules*, 1984, **17**: 615–618. <https://doi.org/10.1021/ma00134a017>
2. Rangel-Nafaile C., Metzner A. B., Wissbrun K. F. Analysis of stress-induced phase separations in polymer solutions. *Macromolecules*, 1984, **17**: 1187–1195. <https://doi.org/10.1021/ma00136a015>
3. Clarke N., McLeigh T. C. B. Shear flow effects on phase separation of entangled polymer blends. *Phys. Rev.*, 1998, **E 57**: R3731–R3734.
4. Yanase H., Moldenears P., Mewis J., Abetz V., van Egmont J., Fuller G. G. Structure and dynamics of a polymer solution subject to flow-induced phase separation. *Rheol. Acta*, 1991, **30**: 89–97. <https://doi.org/10.1007/BF00366798>
5. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Shambilova G. K. Influence of deformation on the phase state of polyvinyl acetated solutions. *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1991, **33**: 228–231.
6. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G. Phase transitions in polymer systems in mechanical fields. *Vysokomol. Soedin., Ser. A, Ser. B*, 1996, **38**: 362–374.
7. Minale M., Wissbrun K. F., Massouda D. F. Two-fluid demixing theory predictions of stress-induced turbidity of polystyrene solutions in dioctyl phthalate. *J. Rheol.*, 2003, **47**: 1–17. <https://doi.org/10.1122/1.1530157>
8. Fernandez M., Munoz M. E., Santamaria A. Rheological analysis of highly pigmented inks: Flocculation at high temperatures. *J. Rheol.*, 1998, **42**: 239–253. <https://doi.org/10.1122/1.550948>
9. Escalante J. I., Hoffmann H. Non-linear rheology and flow induced transition to a lamellar-to-vesicle phase in ternary systems of alkyldimethyl oxide/alcohol/water. *Rheol. Acta*, 2000, **39**: 209–214. <https://doi.org/10.1007/s003970000085>
10. Reiner M., Scott Blair G. W., in *Rheology. Theory and Applications*, edited by F. R. Eirich, New York: Academic, 1967, Vol. 4, Chap. 9.
11. Soltero J. F. A., Robles-Vasquez O., Puig J. E., Manero O. Note: Thixotropic-antithixotropic behavior of surfactant-based lamellar liquid crystals under shear flows. *J. Rheol.*, 1995, **39**: 235–240. <https://doi.org/10.1122/1.550683>
12. Kamai A., Amari T. Negative thixotropy in ferric-oxide suspensions. *Rheol. Acta*, 1995, **34**: 303–310. <https://doi.org/10.1007/BF00396021>
13. Barnes H. A. Shear-thickening (Dilatancy) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *J. Rheol.*, 1989, **33**: 329–366. <https://doi.org/10.1122/1.550017>
14. Keller D. S., Keller D. V. Jr. An investigation of the shear thickening and anti-thixotropic behavior of concentrated coil-water dispersions. *J. Rheol.*, 1990, **34**: 1267–1291. <https://doi.org/10.1122/1.550086>
15. Reynolds O. On the dilatancy of media composed of rigid particles in contact. *Philos. Mag.*, 1885, **20**: 469. <https://doi.org/10.1080/14786448508627791>
16. Malkin A. Ya., Masalova I., Slatter P., Wilson K. Effect of droplet sizes on the rheological properties of highly-concentrated w/o emulsions. *Rheol. Acta*, 2004, **43**: 584–

591.

17. Masalova I., Taylor M., Kharatiyan E., Malkin A.Ya. Rheopexy in highly concentrated emulsions. *J. Rheol.*, 2005, **49**, no. 4: 839–849. <https://doi.org/10.1122/1.1940641>

18. Shumskiy V.F., Kosianchuk L.F., Yhnatova T.D., Homza Yu.P., Hetmanchuk Y.P., Antonenko O.Y., Babych O.V., Nesyn S.D., Maslak Yu.V. Reokynetyka formyrovanyia in situ napolnennykh aerosylom smesei polymetylmetakrylat-polyuretan. *Polymer J.*, 2014, **36**, no. 1: 57–65.

19. Shumskiy V.F., Lypatov Yu.S., Fabuliak F.H., Hetmanchuk Y.P. Vlyianye modyfikatsyy poverkhnosti napolnyteliia na viazkost dyspersnoi systemy polyefyr-aerosyl. *Vysokomolek. soed., Ser. A*, 1976, **18**, no. 10: 2248–2255.

20. Lypatov Yu.S., Pryvalko V.P., Shumskiy V.F. Yssledovanye viazkosti rasplavov napolnennykh olyhoefyrov. *Vysokomol. soed., Ser.A*, 1973, **15**, no. 9: 2106–2109.

21. Masalova I., Malkin A.Ya., Foudazi R. Yield stress of

emulsions and suspensions as measured in steady shearing and in oscillations. *Appl. Rheol.*, 2008, **18**, no. 4: 1–8.

22. Malkin A.Ya., Isaev A.I. *Rheology: concept, methods, applications* (Rus.), St. Petersburg: Professiya, 2010: 557.

23. Hershel W.H., Bulkley R. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzol-Lösungen. *Kolloid Z.*, 1926, **739**: 291–300. <https://doi.org/10.1007/BF01432034>

24. Cox W.P., Merz E.H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *J. Polym. Sci.*, 1958, **28**, no. 118: 619–622. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202811812>

25. Ylyn S.O., Spyrydonova V.M., Saveleva V.S., Ovchynnykov M.M., Khyzhniak S.D., Frenkyn E.Y., Pakhomov P.M., Malkyn A.Ia. Heleobrazovanye v razbavlennykh vodnykh rastvorakh L-tsysteyna y AgNO₃. *Kolloyd. zhurn.*, 2011, **73**, no. 5: 641–646.

26. Vynogradov H.V., Malkyn A.Ia. *Reolohyia polymerov*, M.: Khymyia, 1977: 438.

Поступила в редакцию 21 февраля 2018 г.

Реологічна характеристика дисперсії гідрофобізованого аеросилу у вуглецеводневому середовищі. Реопексія та поріг перколяції

В.П. Шумський, Л.Ф. Косянчук, В.В. Давиденко, І.П. Гетманчук, О.І. Антоненко, А.П. Сыровець

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Вивчено реопексний ефект у процесі течії дисперсій за низьких напруг. При використанні усього діапазону швидкості зсуву висхідні і низхідні ділянки кривих течії збігаються вище за деяке значення швидкості зсуву. При зростанні швидкості зсуву на кривій течії існує ньютонівська ділянка в низькошвидкісному діапазоні, тоді як пластичну деформацію (yielding) спостерігали на низхідній кривій. Трьома способами визначені границі текучості дисперсій з різним вмістом наповнювача. В одному випадку експерименти при течії, що встановилася, були здійснені в усьому діапазоні покрокового зменшення швидкостей зсуву. Отримані криві течії показали існування границі текучості дисперсій за $\phi \geq 1,39$ % об. Для визначення границь текучості використали фітінг за моделлю Хершеля-Балклі. У другому випадку здійснювали зміну амплітуди коливань за трьох частот, "динамічну границю текучості" визначали як напругу, при якій відбувалось відхилення від лінійності. Знайшли, що динамічна границя текучості залежить від частоти, і тому не слід розглядати її як властивість матеріалу, що має будь-яке фізичне значення. За цієї частоти динамічна границя текучості не корелює з границею текучості, отриманою з кривих течії. Залежності модуля втрат від частоти також свідчили про існування границі текучості для вивчених дисперсій (третьій випадок). Визначений поріг перколяції для досліджених дисперсій: $\phi^ = 1,35 \pm 0,03$ % об.*

Ключові слова: дисперсія, гідрофобний аеросил, криві текучості, межа текучості, амплітуда коливань, поріг перколяції.

Rheological characteristic of hydrophobic aerosol dispersions in the hydrocarbon medium. Rheopexy and a percolation threshold

V.F. Shumsky, L.F. Kosyanchuk, V.V. Davidenko, I.P. Getmanchuk, O.I. Antonenko, A.P. Sirovets

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The rheoplectic effect was studied in the flow of dispersions at low stresses. At use the shear rate sweep experiments showed that the upward and downward branches of the flow curves coincide above some shear rate value. At the increase of a shear rate it was observed the existence of the Newtonian part on the flow curve in the low-shear-rate domain, while in the downward curve it was shown the effect of yielding. Transient processes proceed in the range of shear deformation of the order of several units. The yield stresses of dispersions with different concentration of a filler were determined in three ways. In one case, steady shear experiments were performed over a range of incrementally decreasing shear rates. The resulting flow curves, plotted as shear stress against shear rate, clearly showed the existence of a yield stress for dispersions at $\phi \geq 1,39$ vol. %, the Herschel-Bulkley model being fitted to obtain values. In the second case, oscillatory amplitude sweeps were performed at three frequencies, and the "dynamic yield stress" was defined as the stress at which deviation from linearity occurred. It was found that the dynamic yield stress is frequency dependent, and cannot therefore be thought of as physically meaningful material property. At no frequency did the dynamic yield stress correlate with the yield stress obtained from the flow curves. Dependences of the loss modulus on frequency were evidence of existence of the yield stress as well (the third case). It was determined the percolation threshold for dispersions under the study: $\phi^ = 1,35 \pm 0,03$ vol. %.*

Key words: dispersion, hydrofobic aerosil, flow curves, yield stress, amplitude oscillation, percolation threshold.