

譯 述

分散体系和高分子体系的結構力学性質

Н. В. Михайлов П. А. Ребиндер

实体 (реальное тело) 分散体系及高分子体系的結構力学性質是与这些物質中的分子間相互作用直接相关的, 尤其是体系中結構組元即微晶体, 胶胞及巨分子的构造特点及热运动, 体系中这些組元間的相互作用以及它們和分散介質間的相互作用。因此, 結構-力学性質表示在体系中各种結構的形成过程。而体系之弹性-塑性-粘性及強度性質决定該体系破坏过程及变形过程的特性。

有用材料的工艺(利用)性能首先是取决于其力学性質, 即材料可逆形变或剩余形变的能力和在外力作用下阻止形变及破坏的能力。

力学性質的独立特性和模型分析

简单的力学模型完全是假定的, 只是作为近似的体系来代替一定的真实体系, 由理想的弹

性組元, 粘性組元或塑性-粘性組元并聯或串聯而得。这些模型可以帮助理解体系力学性能的独立特性, 并判断在体系中进行的结构不破坏的变形过程的特性。

由弹性及粘性組元串連可得最簡單模型, 由此可寻出最簡單的应力松弛定律——經典馬克思威尔指数定律。而用塑性-粘性組元代替模型中的粘性組元就导出具有真弹性应力的不松弛区域的許威道夫松弛定律。另外一个最簡單的模型由弹性組元及粘性組元并聯而成, 能够得出弹性后效或逐渐发展高弹形变的定律, 当在这模型上串聯另一个(自由的)弹性組元时, 形成具应力的高弹松弛模型^[1]。

为了得到变形过程充分完整的图景, 采用由上面所講的二个簡單模型串聯而成的模型^[1,2], 用它可以看到一切实际上无結構破坏的基本变形性質, 松弛性質和实验数据的半定量关系^[2]。但是, 模型方法即模型分析具有下列缺点: a) 缺乏符合真实物体的定量性質, 因为在結構破坏变形时, 逐渐变化的复杂分子机构不能安放在这簡單的人造模型框框里。б) 应用更加复杂的模型是无意义的, 因为这些模型使我們离开真实体变形的分子机构愈来愈远。

根据上述批評性的意見还应再次強調, 不应过分夸大模型分析的意义。只在实际上无結構破坏时簡單的模型, 才能确定該体系的很少一些特性, 而要想在流动条件下, 即在不同程度的結構破坏稳定流中得到完整的流变图景, 这些模型必須复杂化, 这不能认为是合理的方法。但是应当知道, 模型可作为測量結構体系特性的合理方法。鑑于以上所述, Braunbek^[3]首先应用了十分有效的方法, 他在二个同心圓筒的窄縫中研究加恆定压力后单一切变的发展和去压力后形变下降的动力学。这一方法以后在許多工作中^[4-9]被广泛的应用和发展。这能最簡單及单值地計算实际上无破坏体系的全部特性, 其中包括很強的結構体系(固状体)的最大极值粘度。但在結構有显著破坏的范围, 这方法在一般实验時間内不能达到速度梯度的平衡值, 因此必須采用刚性測力計^[10]在已知 $\frac{d\epsilon}{dt} = \text{常数}$ 时測定 $P(\epsilon)$ 的方法(逐渐建立恆稳切应力的动力学)。

要得到完整的流变曲綫(液态体系流动曲綫以及固态体系中結構充分破坏部分之流动曲綫, 見后), 应当利用施加恆定速度梯度, 并确定与其平衡之切应力的方法。

結構-力学的性質可以用下列互相独立的常数表示之。

1. 弹性(切应力)模数 E 达因·厘米⁻²

a) 条件-瞬时模数 $E_1 = \frac{P}{\epsilon_0}$, 相应于体系加上切应力 P 所产生的和去負荷后所消失的自身弹性形变。此变形速度等于声波在这体系中的传播速度。

б) 高弹性模数 $E_2 = P/(\epsilon_m - \epsilon_0)$ 或者平衡模数 $E = P/\epsilon_m = E_1 E_2 / (E_1 + E_2)$, $\frac{1}{E} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$, 相应于发展完全的高弹形变 ϵ_m 。在无法严格区分弹性形变和延迟发展的高弹形变*时, 采用平衡模数 E 代替 E_1 和 E_2 。

2. 粘度 η 泊=达因·厘米⁻²·秒和与其相应的松弛時間 $\theta = \eta/E$ 秒

a) 最大极限牛頓粘度, 即在实际上无結構破坏下的恆定粘度 η_0 。

б) 最小恆定粘度, 即实际上結構极限破坏时粘度 η_m 。

在 η_0 及 η_m 之間使用有效可变粘度(所謂結構粘度), 随着应力(或速度梯度)的增加而減少。

$$\eta_0 > \eta(P) > \eta_m$$

(в) 最大塑性粘度(許威道夫粘度)

* 决定高弹形变发展時間的后效時間 $\theta_2 = \eta_0/E_2$, 在許多情況下^[1,2,4,5], 大大地超过了发生弹性形变 ϵ_0 的時間。如果 E_1 可在最先的任意時間 τ_1 内测 ϵ_0 而得 (τ_1 应滿足条件 $\tau_0 \ll \tau_1 \ll \theta_2$), 就可利用模数 E_1 及 E_2 。

$$\eta_0^* = \frac{P - P_{K_1}}{(d\varepsilon/d\tau)_{P=P_{K_1}}}$$

(r) 最小塑性粘度(平格姆粘度)

$$\eta_m^* = \frac{P - P_{K_2}}{(d\varepsilon/d\tau)}$$

(π) 弹性后效粘度——高弹形变粘度 $\eta_2^{[2,4]}$.

3. 边界应力 P_i 达因·厘米⁻²

a) 实际上结构无破坏的条件边界应力 P'_r (条件-恒定粘度的边界).

b) 实际上结构极限破坏的条件边界应力 P'_m .

4. 屈服点 P_K 达因·厘米⁻²

a) 真屈服点 P_K 与真弹性限度(蠕变限度)相符.

b) 有条件的静屈服点, P_{K_1} .

н) 有条件的动屈服点, $P_{K_2} > P_{K_1}$. (平格姆屈服点)

5. 结构强度达因·厘米⁻²

a) 弹性断裂或高弹断裂 P_m .

b) 塑性破坏 P_r .

强度一般是决定于所加负荷的速度(或形变速度),因为速度变小时,松弛现象减弱.

用直接从实验中得来的常数可算出: 马克斯威尔的松弛时间 $\theta_1 = \eta_0/E$, 弹性后效(高弹)时间 $\theta_2 = \eta_2/E_2$, 变形性 $1/E_1$, $1/E_2$, $1/E$, 流动性 $1/\eta$, 可动性 $1/\eta^*$ 及伏拉洛维奇塑性即 P_{K_1}/η_0^* 或 $P_{K_2}/\eta_m^{*[11]}$.

这些特性能统一各种弹-塑性固体及有结构的高粘度液体的形变行为,相当充分地表征处于理想弹性体和真粘性液体中间的复杂分散体系的结构力学性质. 但在许多场合下,由于条件或需要,并不是全部都要用到的,只是应用其中一个或几个特性.

松弛过程, 屈服点及真实体的分类

基于应力的松弛时间和固液体中热运动的概念, 物体的力学(变形)性质首先决定于松弛时间的量, 自马克斯威尔经典工作之时起就很清楚, 当所有物体(包括液体)受力作用的时间比其松弛时间小得多时, 有弹-脆性质, 当施加压力不超过断裂压力时, 形变完全复原, 相反, 当作用时间超过松弛时间时, 则无论多小的力, 都有恒定的液体流动, 具有相应于松弛时间 θ_1 的粘度 $\eta_0 = E\theta_1$.

总的松弛时间和作用应力之关系式 $\theta = \theta(P)$ 具有重大意义, 对各种结构体系尤其为甚. 按此关系式所有分散(胶体)体系及高分子体系分成二个基本类型, 液状及固状体, 真液体(牛顿型)及结构液体属于液状体系. 图 1a, б 引入了这些体系的特性流变曲线. $d\varepsilon/d\tau = \dot{\varepsilon}(P)$ 和有效粘度与压力的关系 $\eta = \eta(P)$.

真粘性液体的特点是: 有不因压力而变的恒定松弛时间 $\theta = \eta/E_0$, 在实际上体系保持层流时, 即在甚小的雷诺数下, 作用应力和速度梯度成比例的关系, 也就是具有恒定的粘度 η , 以及从 E_0 松弛到 0 的弹性剪切模数 E ($E = E_0 e^{-\tau/\theta_1}$).

有结构液体的特点是: 有效粘度取决于所作用之力. 除此而外, 根据 Philippoff^[12], 在二个区域中粘度值是保持恒定的, 即结构实际上无破坏的最大粘度 η_0 (和与此相应的模数 E_1 , E_2 及弹性后效粘度 η_2) 以及结构极度破坏的最小粘度 η_m 和相应于该结构的其他特性. 在液状体系中, 当恒稳流动中, 每个 $\frac{d\varepsilon}{d\tau}$ 之值相应于一定的结构破坏程度, 而变形的量却无限制, 这是与固体区别之处.

临界切应力同样是这些体系的特征,临界切应力决定体系特性状态的条件边界:实际結構无破坏的强度边界 $P_r^{[14]}$ 和結構极限破坏边界 P_m' .

图 1 $[\eta(P)]$ 表示在液体結構体系中由最小应力起逐渐增加应力, 粘度并无跳跃式的变化, 亦即在相当小的应力范围内无显著变化, 这表示, 任一有效粘度除以应力 $\left| \frac{d\eta}{dP} \right|$ 作为 P 之函数并无显著的最大点(尖点), 随着压力之增大, 有效粘度平坦地由 η_0 下降到相应于临界应力 P_m' 之 η_m , 压力高于临界应力 P_m' 时, $\eta = \eta_m$, 保持恆值(图 1).

在这些体系中为了实际計算还可以引入二个有实用的量; 有条件的动屈服点和平格姆最小塑性粘度 $\eta_m^{*[13]}$. 当流动曲綫(图 1)有相当长的一段是直的而这一段对 P 軸的坡度又相当大时, 引入这些量是很有用的, 如果对該部分算出之塑性粘度 $\eta_m^* = \frac{P - P_{K_2}}{d\varepsilon/d\tau}$ 在实际上是恆定的, 而且大大地小于 η_0 , 那么在实用上这直綫可以平格姆之直綫 $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{1}{\eta_m^*}(P - P_{K_2})$ 为漸近綫.

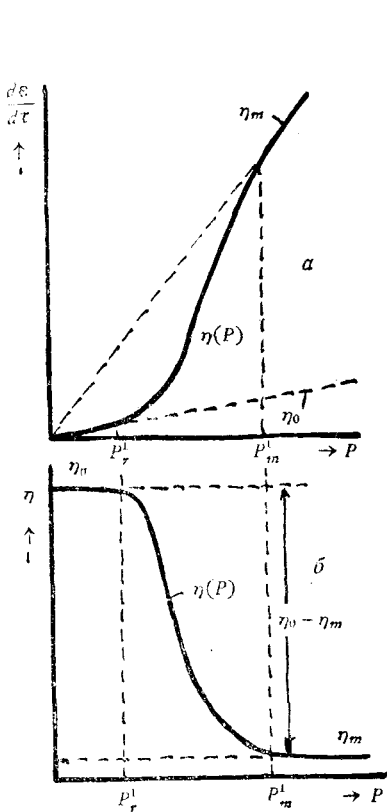


图 1 結構液体(液状体系)的 (a) 特性流变曲綫(流动曲綫) $\frac{d\varepsilon}{d\tau}(P)$. (б) 有效粘度和切应力之关系 $\eta(P)$

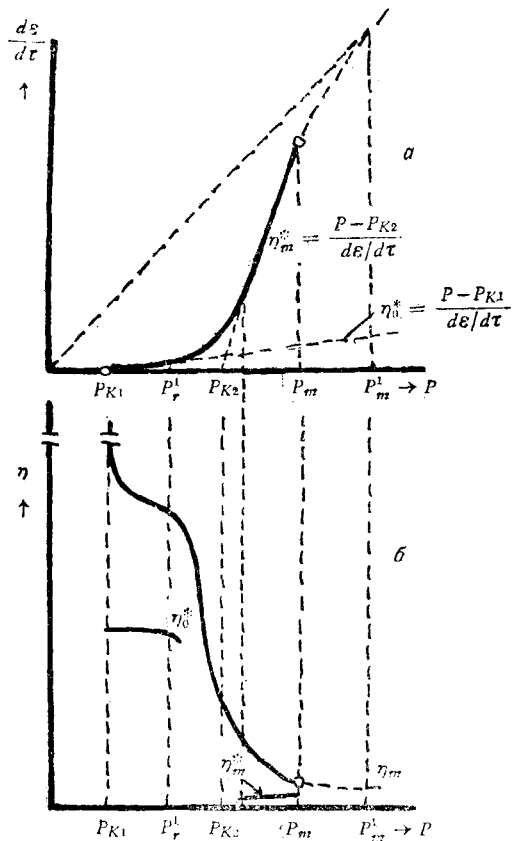


图 2 固状体系(真实或条件塑性体)的 (a) 特性流变曲綫 $d\varepsilon/d\tau(P)$ (б) 有效粘度和切应力之关系 $\eta(P)$

由这一漸近綫引出下列假定, 即当 $P < P_{K_2}$ 时, 不存在流动, 而当 $P > P_{K_2}$ 时, 是有恆定的塑性粘度的流动.

上述区域相应于流变曲綫轉折的区域, 也可能在相当大的粘度时, 由于液体的連續性的破坏或呈現渦流因而达不到最小恆定粘度 η_m (相当于曲綫的轉折), 我們就看不到这一区域.

固状体系包括弹-脆,高弹-脆(以 E_1, E_2, η_1, P_m 表之)以及弹-塑体。

弹塑体(眞塑体,见图 2)的特点是:有相应于弹性限度的眞屈服点,低于这个切应力边界(极限)时,实验上无论多长时间及怎样精确的方法(目前所具有的),无法看到任何流动。这表示,粘度及松弛时间在 $P < P_K$ 的区域内(弹性部分)实际上是无限大(不能测量)。至于它们原则上是否能测量的问题,在现代测量方法的水平上实验无法回答。但是根据马克思威尔的经典概念和现代关于固体(结晶)中的热运动理论,应当假定,原则上在任意小的切应力下都有松弛现象。同时我们知道,自然界中的晶体,有巨大到以米计算的,如二氧化硅结晶(水晶)在受自身重量压力之下,在长期的地质年代内不改变其大小及形状,由此可以认为在这些物体中粘度之量不小于 10^{25} 到 10^{30} 泊,只要所加的力稍超过其眞实屈服点时,就可发现到很慢的蠕变流动。在这区域中流动时结构破坏十分小,所以实际上是在未破坏结构的流动。但这流动只到固体所固有的极限变形为止,当到达该处时就发生刚性骨架的崩解。由于结构的不同,在体系中或发生断裂(单纯收缩-结晶型结构)或者已不属于极限形变的流动(混合结晶-聚沉结构,见下)。在眞弹性区域,弹性限度内时,应力 $P < P_K$ 只引起弹性及高弹变形,在量上是完全可逆的,亦即在去负荷后弹性形变完全消失。稍高于弹性限度时(在结晶型结构中,如塑性结晶)有着在实际上无破坏的结构中缓慢的蠕变性流动,当流动曲线在这区域存在着直线部分时,为了实际的计算,可以引入最大塑性粘度的量如

$$\eta_0^* = \lim \left[\frac{P - P_K}{d\varepsilon/d\tau} \right]_{P \rightarrow P_K}$$

图 2a 也列出了有条件塑性固体(聚沉结构详见下)的全部流变曲线,如上所言,它与眞塑性体不同处在于没有眞正弹性部分和眞正屈服点 P_K 。

这些物体的特点是在有条件的屈服点 P_{K_1} 之内具有条件-弹性部分,当长期观察时可看到这一部分的不可逆形变,说明存在着流动。其粘度虽然很高,但一般在实际上是可测量的。当应力 $P < P_{K_1}$ 时,物体非常缓慢的流动,而流变曲线的开始部分,有时是整个条件-弹性部分是直线,证明了在这一区域中存在着最大的恒定粘度 η_0 , 这一部分同样以常数 $E_1, E_2(E)$ 及 η_1 来表征。

当压力大于条件屈服点时,即 $P > P_{K_1}$, 在条件的塑性体中,破坏过程在某个范围中猛烈发展,与此相应,粘度跳跃地跌落几个数量级(见图 2b)有效粘度下跌的剧烈程度,亦即微分 $-\frac{d\eta}{dP}$ 最大值的高度及剧烈性表示屈服点 P_{K_1} 的明显程度,它们因 $\eta_0 - \eta_m$ 差数之增大而增大,

因为从一般的流变方程式或曲线 $\eta(P)$ 可知数量 $-\frac{d\eta}{dP}$ 与 $(\eta_0 - \eta_m)$ 成比例。根据总松弛时间和应力的依赖形式,和无破坏结构具有很高的粘度,即很大的松弛时间,能决定该体系为固体。

高于流变曲线 $\frac{d\varepsilon}{d\tau}(P)$ 中的条件屈服点 P_{K_1} 时可见到直线部分,其量大小不一,这一区域以临界应力 P'_1 为终点,实际计算上可以测定最大(许威道夫)塑性粘度 η_0^* 。其倒值 $1/\eta_0^*$ (可动性)表示在这区域中结构破坏程度,因为有效粘度在这区域中逐渐下降。

当应力超过略有破坏的结构的边界应力 P'_1 后,随压力之增大结构的破坏变剧,或以极限强度 P_m 为特征的断裂告终,或者结构破坏后体系的粘度相当大,可以达到极度破坏结构的边界应力 P'_m , 在高于 P'_m 后,极度破坏的结构以最小恒定粘度 η_m 流动。条件塑性体系是液体过渡到固体的体系。当速度梯度小时,随梯度增加逐渐产生体系的破坏,如同液状体系一般,而当梯度相当高时,恒稳流不再存在,在到达极限形变时,发生断裂。

流动的机构以及关于空間結構网的概念

通常应用有效粘度的概念來說明一般及各种具体情况下的切变(流动)过程的分子机构。在任何变形速度时体系中同时发生两个过程:結構破坏和結構恢复。有效粘度是一个标志,它表示在恆稳流中这些过程的平衡状态。

在变形速度小时,体系沒有多大损坏。因为流动过程极慢,在絕大部分地方来得及触变地复原因流动而产生的破坏。

当变形速度大于流动时,結構破坏极大,此时由于流动甚快,被破坏結構之还原作用显得极不重要。

在結構液体及塑性体流动之分子理論中,不应引入塑性粘度,而应该由于作用于体系的切应力增加而减少的有效粘度。

有效粘度在以下二个范围中具有牛頓恆定粘度,如果在所用測定方法的条件下可以測量,則在小的切应力下有效粘度最大,相应于实际上无破坏的結構;而当在极大速度梯度范围时(在层流的条件下)結構实际上极度破坏,相应于通过原点的流变曲綫直綫部分。

关于塑性粘度的概念,通常应用在流变曲綫的几个极端場合中,即明显的眞弹性区或条件弹性形变区域在該区域中最大(恆定)的粘度无法測量,因为实际上是无限大,或比在过了屈服点实际上流动范围中的有效粘度要大得多。另外,在这极端情况下,結構实际上极度破坏的区域只有在相当高的速度梯度下才存在,因而实际上是不存在的。在这些条件下,流变曲綫可简单而近似地由平格姆直綫方程式表示。这是建立在塑性的数学(現象学)理論基础上的。它能計算許多层流場合^[15],即在不均一位移下的流速場。这一理論由于数学的困难,甚至不能解决很简单的任务,如物体受一定容积应力下变形速度場的計算。引入随 P 增加而降低的有效粘度,使数学理論大加复杂。这些也說明了塑性粘度的物理意义,是塑性或条件塑性体(弹塑性体)最简单表示的二个常数之一。如果要用变数 $\eta(P)$ 来代替这个常数,尤其在相当窄的压力范围下,这量以几个数量級激变的情况下,那么无论如何計算,在現存的塑性理論領域中是不可能的。

因此可以认为,塑性粘度在計算塑性理論或塑性-粘性流理論时有很大現象学的意义,在那里形成了相应的相似准则(有二个平格姆常数 η_m^* 和 P_{K_2} 的区域)。

相反,要建立結構液体流动的分子理論,必須应用可变有效粘度的概念,它是整个結構不同程度破坏的流动过程复杂性的反映。所有这些,显然地区别于实体流动及变形的定量分子理論以及塑性数学理論(塑性粘性理論)。分子理論的任务是引出流变曲綫各种情形的分析式子,是建立在定量地表示該体系流动及变形的基本机构的概念上的。所有这些,只用于純粹的均一切变。

与此不同,塑性理論是根据最简单的弹塑-粘性体的流变曲綫的假設出发,或更正确些說,是根据模型出发,例如带有恆定平格姆粘度的模型。可以解决实际所提出的某些問題,解决最简单的应力状态或因边界条件^[15]而各点不一的速度梯度(管子中的流动和各种形状縫隙間的流动)的問題。

自然可以想到,甚至在眞粘性(牛頓型)的液体中有着空間結構网,它們由微弱相互作用而成的可动的羣聚結構,在热运动中起伏地形成和破坏着。但是这种結構网的强度十分小,与流变直綫 $d\varepsilon/d\tau = \frac{1}{\eta} P$ 的偏离十分接近于原点。約在切应力百分之一或千分之一达因/厘米²的范围内。正因为这样,这种結構的存在还未被最終証实^[16]。

当轉到明显的結構液体体系时,空間网状結構变得十分明显,但这也可以并不表现在出

現条件弹性区域。实际上,这种可动的結構网,無論在靜止或在极小位移速度 $\frac{d\epsilon}{d\tau}$ 的流动时,很容易复原,可以看到結構网无显著破坏的連續蠕变型流动(无限止的变形)。这表现在具有可测量的但十分巨大的恆定粘度,只有当流速大时,由于流动速度大于其复原速度,来不及恢复其联系,流动时激烈地破坏其空間网。

变形速度变大时,恆稳流体系中的結構网破坏得愈来愈多,但是这种破坏,从不能进行到底,甚至当結構极大地破坏,而在流变曲綫上到达最小有效粘度 η_m 时,还保留若干极小程度的空間网,这是那些甚至在极大形变速度时还能在流动中恢复的結構,这証明了最小粘度無論如何也比相应的在介质中同样程度地填满着互不相关的結構碎片时的真牛顿粘度为大^[17,12]。

当体系接近于越来越牢固的空間网时, $\eta_0 - \eta_m$ 之差不断地增长,因为 η_0 增加甚烈,逐渐接近于固体体系,即 η_0 实际是无穷大至少是极大于 η_m , 在这些体系中有明显的条件-弹性极限(屈伏点)。

这样由液体状态就連續地轉化到条件-塑性固状聚沉結構^[17-20]。晶体空間格子在許多情形下能够有蠕变型的塑性流动。在金属单晶体中也有^[21], 但以最大剩余形变为度。当超过这界限时,变形速度驟然增加,同时随着格子結構中危险的微隙增加而产生脆性断裂。

按照单个分子,大分子,胶团或微晶体間結合的性质,所有結構可分为聚沉型(触变-可逆型)和縮合-結晶型(不可逆破坏型)^[22]二种,結晶型(縮合型)結構由牢固的化学鍵(主价鍵)所形成,例如,硅酸軟胶,硫化橡胶,木质素的空間网,一般具有弹性或弹脆性质,看不到剩余形变(蠕变)。与此不同,完全可逆触变結構是条件塑性体,有着明显的蠕变,即能够慢慢地发展相当大的剩余形变而实际上看不出空間网的破坏。触变結構中粒子間的聚沉型結合的可动性,复原性和低强度是和粒子間連接处有极薄的分散介质液体膜^[17-19]有关的,这一間层愈薄,分子間相互作用力的减弱愈少,結構愈牢,粘度 η_0 的值愈大而屈伏点 P_K 之值也愈大。

在苏联科学院物理化学研究所分散体系部, Л. А. Абдурагимова 証明^[17], 稀皂土悬浊液形成的典型触变胶体結構,具有条件-弹性性质。如果作用切应力小时,有着以十亿泊計的高粘度蠕变型流动,实际上象理想弹性体一样。而在一般层流条件下,結構有很大破坏,有效粘度从 10^8 , 10^9 泊下降到一或十分之一泊,整整下降 8—9 个方次。

粒子之間分散介质液层相当厚时,則形成弱的結構,即可动的、易被蠕变机构松弛的結合,这里的結構中不能显明地看到条件-屈伏点。而是液状的結構。

Транезников 和 Федотова^[14] 把触变的概念应用到这类体系。而建筑研究所的 С. К. Носков 把它应用到瀝青体系中去。

水泥浆結構形成过程(硬化过程)是聚沉-結晶型結構的中間类型。已証明^[10,12]在加水到水泥粉时出現水化和水解的化学过程,因而水泥块的粒子被分散了,形成水化及水解产物的胶体粒子。这些粒子以极薄的分散介质間层(即水)分开而形成聚沉結構,而同时由过饱和溶液的結晶过程形成了貫穿整个聚沉結構的硬結晶架子,在結構形成过程中,結晶架子和聚沉結構网的强度增加。

在变形行为上,这些体系应当算作真塑性体,当应力低于結晶架子的极限强度 P_m 时,只有表征弹-脆或高弹-脆体的完全可逆弹性变形。当达到极限强度时,結晶格子脆性断裂而解放出来的聚沉結構以一定变形速度在平衡应力作用下流动。

很有意思的是在聚沉結構中发展的結晶网。在一般条件下,結晶网被破坏后不可逆的,但由于在聚沉結構中繼續进行結晶过程,可以复原。因为在結晶断裂的表面可形成二維晶核,因而使晶体长合。

結晶-縮合型結構形成彈性網,其結点的鍵实际上并不松弛,而当力超过其极限強度时,鍵不可逆地断裂。

聚沉結構是一种可移動的空間网格,在受所施应力作用下破裂后,这些网格結点間的結合因热(布朗)运动触变地回復原状。

众所周知,松弛時間决定于实验溫度,一般随溫度升高而下降(相应于降低粘度),这样,聚沉結構在高温下如同真-粘液体,随溫度的降低轉为結構液体,再降低溫度則成条件-塑性体。С. Я. Шалыт 在我們实验室所做的工作証明,三号石油瀝青在 140°C 时粘度約 1.8 泊,流动如同真正液体,而当降低溫度时,不正常粘度愈来愈大,成为結構液体。 20°C 时瀝青已經是条件-塑性体,⁸ 具有最大粘度 2.5×10^{10} 泊,在应力范围 $3 \cdot 10^3$ 达因/厘米² 中跳跃式地下跌三个数量級。在这范围中粘度的最大下降是在应力为 $11 \cdot 10^3$ 达因/厘米² 处(曲綫 $\eta(P)$ 之轉折点),即体系之条件屈伏点^[2]。类似的結構形成过程发生在加入活性填料后的体系中。

高聚物硫化时由結構液体轉为弹性脆性体乃是由于形成空間結構的橫鍵的原因。

不能忘掉許多物体在研究过程中会变硬,因此需要选择不歪曲測量結果的研究方法。

研究这些体系应该用示波器記錄時間、所施应力和变形的仪器。进行能在很短時間內(几秒鐘)記錄加恆定应力下整个形变发展和下降的动力学,或在恆定变形速度下刚性測力計的应力-形变图。这一仪器便是弹粘性仪。

研究无破坏的結構应当使用 $P = \text{常数}$ 时 $\varepsilon(\tau)$ 的方法,而要得到整个流变曲綫应当使用 $d\varepsilon/d\tau = \text{常数}$ 时 $P(\varepsilon)$ 的方法。

苏联的实验和理論流变学的成就准备了各种可能性,使到現在还未能充分应用的物理化学力学的方法和概念能够深入各种科学和实践部門中。这一領域的发展应当引起新的控制材料結構力学性質的方法和途径,就在这些性質形成时,也就是在結構形成过程中来控制材料的結構力学性質。用少量表面活性添加物(解胶剂,稳定剂,結構塑性剂及其他)以及活性的高分散度的填料能解决这些問題。

同时,用添加物以及力学,热处理等方法使結晶变型也具有重要的作用。

应用有科学根据的結構特性及控制这些結構性質的方法,当能大大改善建築材料的性質及提高在各种条件下的稳定性(永久性)。

結 論

1. 微观不均匀体系,分散体系和高分子体系的結構力学性質之最重要的特性是:有效粘度或松弛時間与切应力之关系。由这关系的性質可将这些体系(及全部实体)分为两大类,液体,固体及它們之間的逐漸过渡体系。

液状体系的有效粘度,因切应力之增加自极限最大粘度(相应于流动时实际上无破坏的結構)下降到极限最小粘度值,相应于在恆稳流中的結構极度破坏。

固状体系的特点是有效粘度在相当小的切应力范围内迅速下跌,这可确定屈伏点的概念,即相当于随切应力升高而粘度迅速下降之点,当应力低于屈伏点时,最大极限粘度实际上是无限大,也就是用現有实验方法无法看到流动,固体为真的弹塑性体,也就是在低于弹性限度时(此时和屈伏点相符)具有真弹区域。当低于屈伏点而最大极限粘度为可測度时,尽管在应力超过屈伏点后粘度要小得多,小几个(許多)数量級,研究的体系属于具有条件-弹性区域的条件塑性体系。可以看到实际上結構无破坏蠕变型的流动。极限有效粘度(最大和最小粘度)之差別愈小,屈伏点表現愈不突出,这些体系愈接近液状。

2. 真塑性体或条件塑性体的流变曲綫(流动曲綫)大部分接近于直綫,应用塑性粘度的概

念是合宜的。在弹塑性体系中,当切应力稍稍超过屈服点(弹性极限)时,其塑性粘度(許威道夫粘度)相应于实际上结构无破坏的蠕变型流动。在速度梯度相当大的区域中(当剧烈破坏的结构流动时),可引入第二个很小的塑性粘度(平格姆粘度),相应于第二个,較高的(动的)屈服点。

3. 液状和固状体系的极限状态分别是具有恒定馬克思威尔松弛时间的弹-粘性体在流动时,有牛頓型粘度的液体,和理想弹塑性,弹-高弹-塑性,弹-脆性(高弹-脆性)的固体。这些极限的理想体系可用简单的力学模型来描述(弹性和粘性組元之結合)。

4. 无论固状体系或液状体系,其最基本的力学性质的特性是:条件-瞬时应力模数,高弹模数或平衡应力模数,高弹粘度(弹性后效),最大极限粘度,屈服点,液体的相应于恒定极限粘度边界的结构极限强度,这些量表征实际上结构无破坏体系的力学性质。随应力增加而降低的有效粘度以及最小的极限粘度表示结构网的破坏。

5. 空间结构可分为二类: a) 可逆的聚沉-触变型体系。б) 不可逆的縮合-結晶型结构,触变型结构(即条件的塑性固体甚至液体)以低强度及可逆性为特点(破坏后其組成粒子能在布朗运动(热)下随时间自动地再形成结构)。这说明在触变结构内粒子間是范德华力,在相連之处以分散介质組成的薄膜相隔。这种结构平衡的破坏程度可用流动时的速度梯度表示。

縮合-結晶型结构不可逆地破坏,因为在结构組元間直接形成最牢的化学鍵相結合。属于此类的有以弹-高弹性及脆性断裂为特征的真固体多品金属型的弹塑性以及在变形时变硬的条件塑性体-金属单晶。由变形极限之量可量度这些体系的结构破坏程度。

6. 最有趣的是矿物性粘結物悬质在其浓浊液中水化时,硬化过程中所发生的混合聚沉-結晶型体系。在这类结构变形时,当到达强度极限发生結晶型网格的断裂。以后聚沉结构以一定的变形速度在相应的平衡切应力作用下流动。这些混合性结构(在若干程度上还保留在完全硬化的水泥混凝土和建筑溶液中),使他們在长期荷重下具有断裂前巨大的剩余形变(变形性)和蠕变现象的特殊性能。

参 考 文 献

- [1] Сегалова Е. Е. и Ребиндер П. А. Колл. ж. **10**, 223 (1948).
- [2] Ребиндер П. А., Статья в сб. "Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений". Труды Института физической химии **1**, 5 (1950).
- [3] Braunbek W., Z. Phys. **57**, 501 (1929).
- [4] Ребиндер П. А. и Сегалова Е. Е. ДАН **81**, 85 (1950).
- [5] Колбановская А. С. и Ребиндер П. А. Колл. ж. **12**, 194 (1950).
- [6] Трапезников А. А., Колл. ж. **12**, **1**, 67, 1950; Трапезников А. А. и Закпева С. Х., ДАН **73**, 519 (1950).
- [7] Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. и Сентюрихина Л. Н., Колл. ж. **13**, 462 (1951).
- [8] Колбановская А. С., Ребиндер П. А. и Лукьянова О. И., Колл. ж. **12**, 208 (1950).
- [9] Калмыкова Е. Е. и Михайлов Н. В., Колл. ж. **16**, 350 (1954); Михайлов Н. В., Калмыкова Е. Е., ДАН **99**, 4 (1954).
- [10] Михайлов Н. В., Колл. ж. **17**, 68 (1955).
- [11] Волярович М. П., Труды института прикладной минералогии **66**, 1934.
- [12] Philippoff W., Koll. Z. **71**, **1** (1935); Viskosität der Kolloide, 1942.
- [13] Bingham E. C., Bur. Stand. Sci. Papers, 278, 309, 1916; Fluidity and Plasticity, New York, 1922.
- [14] Трапезников А. А. и Федотова В. А., ДАН **82**, 97 (1952); ДАН **92**, 1189 (1953); Трапезников А. А. Труды всесоюзной конфер. по коллоидной химии, Киев, 1952, стр. 175.
- [15] Buckingham E., Proc. Am. Soc. Text. Materials **21**, 1154 (1921); Волярович М. П. в Толстой Д. М. Ж. физ. хим. **4**, 815 (1933); Флятов Б. С., Колл. ж. **16**, 65 (1954); **16**, 141 (1954); Волярович М. П. и Тутквин А. М., Колл. ж. **15**, 155 (1953).
- [16] Думанский И. А., Думанский А. В. и Хайленко Л. В., ДАН **92**, 1189 (1953).

- [17] Ребиндер П. А., Доклад на дискуссии Faraday Society (Discussion on coagulation), Sept. 1954.
- [18] Серб-Сербина Н. Н. и Ребиндер П. А., Колл. ж. **9**, 384 (1947).
- [19] Эдельман Л. И. и Ребиндер Н. А., Колл. ж. **13**, 64 (1951); **13**, 142 (1951).
- [20] Трапезников А. А. и Федотова В. А., ДАН **95**, 595 (1954).
- [21] Лихтман В. И., ДАН **72**, 6 (1950).
- [22] Ребиндер П. А. и Сегалова Е. Е., Природа **12**, 1952; Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. и Лукьянова О. И., Вестник московского ун-та **2**, 17 (1954).
- [23] Калмыкова Е. Е. и Михайлов Н. В., Зав. лаб. **8**, 924 (1953).

[江 楓譯自 Колл. ж. **17**, 107 (1955).]