

УДК 541.18.02.025+541.18:534

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ, В. Г. ТАРАНЕНКО

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННЫХ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 14 I 1974)

Реологические свойства наполненных систем представляют интерес для многих научных и прикладных задач. Такие системы часто подвергают различным механическим воздействиям — потоку при постоянной скорости деформации, периодическим деформациям с заданной частотой колебаний (обычно называемым вибрацией). В связи с этим интересны исследования по обоим видам воздействий и по их одновременному наложению. Свойства систем и состояние их структуры может изучаться по вязкости η , сдвиговой прочности P_r , измеряемым при постоянной скорости деформации $\dot{\gamma} = \text{const}$, а также по динамическому модулю сдвига G' и динамической вязкости η' , оцениваемым методом колебаний при различных частотах ν . Наложение свободно затухающих колебаний на развитие деформации и течение при постоянном напряжении сдвига или при медленном апериодическом затухании применяли для гелеобразных систем⁽¹⁾ и для монослоев белков⁽²⁾. Для последних было установлено совпадение модулей по двум методам при одинаковом времени деформирования. В некоторых случаях в монослоях наблюдались эффекты упрочнения⁽³⁾.

Метод наложения вынужденных колебаний на стационарное течение был применен к полимерным системам без наполнителя⁽⁴⁾ и с наполнителем⁽⁵⁾. По зависимостям η' и G' от ν изучалось тиксотропное разрушение структуры. Данные о возрастании модуля сдвига при повышении в стационарном потоке раствора полизобутилена были получены методом упругой отдачи⁽⁶⁾. Сведений о повышении модуля сдвига в потоке при повышении $\dot{\gamma}$ для наполненных систем, по-видимому, не имеется, в то же время измерения G' в наполненных системах при разных амплитудах проводились^(1, 5, 7, 8).

В данной работе с помощью прибора, описанного в⁽⁹⁾, были исследованы динамические свойства наполненной системы по G' путем наложения вынужденных колебаний на стационарное одностороннее деформирование при $\dot{\gamma} = \text{const}$. Были изучены гели нафтена алюминия (6 вес. %) в вазелиновом медицинском масле и такие же гели, наполненные аэросилом (2–14 % аэросила марки 300 по весу к гелю). При наложении деформации при $\dot{\gamma} = \text{const}$ на исследуемую систему напряжение сдвига P растет и за время $\tau = \tau_s$ достигает постоянной величины P_s , соответствующей стационарному течению. Кривая $P(\tau)$ или $P(\gamma)$, где $\gamma = \dot{\gamma}\tau$ — деформация, при $\dot{\gamma} = -0,0407 \text{ сек}^{-1}$ в случае ненаполненного 6 % геля проходит через максимум прочности P_r до выхода на P_s , тогда как для геля наполненного 8 % аэросила выходит на P_s без перехода через максимум. При этом τ_s для наполненной системы много меньше соответствующего τ_s для геля. Следовательно, структура геля при введении в него наполнителя сильно изменяется, участки цепей между узлами укорачиваются, появляется адсорбционный слой на частицах и переходный слой от адсорбционного слоя к основной массе геля, концентрация которого вследствие адсорбции мыла на частицах наполнителя понижается. Поскольку сами частицы аэросила (наполнителя) практи-

чески недеформируемы, масса мыла, заключенная на единице длины системы, сильно уменьшается и деформируемость падает.

Измерение G' динамическим методом при одновременной однонаправленной деформации с $\gamma = \text{const}$ показало, что G' ненаполненного геля практически не меняется или слабо понижается по сравнению с $G'_{\gamma=0}$, в то время как G' наполненной системы оказывается более высоким, чем $G'_{\gamma=0}$. Специальными опытами удалось выяснить, что повышение G' начинается сразу или через малое время после наложения однонаправленной деформации. Это следует из кривой рис. 1a, показанной схематически по многим опытам, записанным на фотобумагу осциллографа. Широкая полоса до

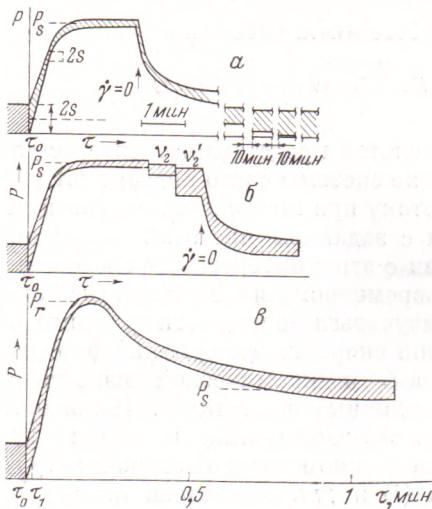


Рис. 1

Рис. 1. Кривые $P(\tau)$ при $\gamma = \text{const}$ для 6% геля нафтената алюминия, наполненного 8% аэросила. Ширина полосы соответствует удвоенной амплитуде колебаний, наложенных на однонаправленное деформирование. а и б – при $\dot{\gamma} = 0,0407 \text{ сек}^{-1}$, в – при $\dot{\gamma} = 2,54 \text{ сек}^{-1}$

Рис. 2. Кривые $\lg \eta (\lg \dot{\gamma})$ для 6% геля нафтената алюминия (1) и для геля, наполненного 8% аэросила (2); кривые $G' (\lg \dot{\gamma})$ (3) и $\Delta P (\lg \dot{\gamma})$ (4) – для наполненного геля

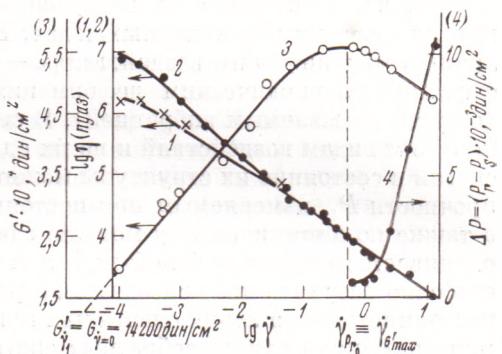


Рис. 2

$\tau = \tau_0$ начала однонаправленной деформации отражает удвоенную амплитуду ($2s$) вынужденных колебаний маятника (внутреннего цилиндра в приборе с коаксиальными цилиндрами, подвешенного на крутильном динамометре), настроенного на резонансную частоту v_1 . После начала деформирования в момент τ_0 с $\dot{\gamma} = 0,0407 \text{ сек}^{-1}$ вся полоса смещается, по сравнению с ее средней (осевой) линией вверх вследствие закручивания динамометра и нарастания крутящего момента до достижения стационарного отклонения P_s в потоке. Вместе с тем сильно уменьшается ширина полосы $2s$. Постоянство амплитуды достигается при $P = P_s$. Уменьшение амплитуды объясняется отклонением частоты от резонансной вследствие изменения общей упругости системы. Если однонаправленное деформирование прекращается, P релаксирует, и в результате постепенного отдыха структуры и возвращения суммарной упругости колебательной системы к первоначальной и соответственно частоты к первоначальной резонансной, амплитуда колебаний увеличивается, приближаясь к исходной (рис. 1a). То, что уменьшение амплитуды при наложении однонаправленной деформации связано с возрастанием G' системы, в результате которого первоначальная резонансная частота v_1 перестает быть таковой по отношению к новому состоянию структуры, видно из кривых рис. 1б. Действительно, для приведения колебаний к новому резонансу требуется повышение частоты до v_2 , при которой амплитуда увеличивается. Однако для достижения первоначальной ампли-

туды при повышенном G' необходимо еще повысить выходное напряжение генератора. При этом в связи с разрушающим действием на структуру увеличенной амплитуды и некоторого понижения G' вследствие этого, требуется новое приведение колебаний к резонансу, который достигается при частоте v_2' , несколько пониженной по сравнению с v_2 , т. е. $v_1 < v_2' < v_2$. Если одностороннее деформирование прекращается, то в результате отдыха и уменьшения G' частота v_2' перестает быть резонансной и в отличие от опыта рис. 1а амплитуда колебаний уменьшается. Эти опыты доказывают, что при наложении одностороннего деформирования начинается изменение структуры системы, приводящее к повышению ее G' , измеряемого динамическим методом при соответствующей $\dot{\gamma}$, т. е. к определенному упрочнению системы *. Постоянство G' , отвечающее заданной $\dot{\gamma}$, достигается в момент установления стационарного течения.

На рис. 2 показаны кривые зависимости $\eta = P/\dot{\gamma}$ и модуля G' , соответствующих стационарному потоку, от $\dot{\gamma}^{**}$. Там же показана кривая $\Delta P = P_r - P_s = f(\lg \dot{\gamma})$, характеризующая интервал $\dot{\gamma}$, в котором на кривых $P(\dot{\gamma})$ в предстационарной стадии деформации появляется максимум напряжения P_r , позволяющий найти относительную величину $\Delta P/P_s$, характеризующую степень тиксотропного разрушения. Из сопоставления положения этой кривой с кривой $G'(\lg \dot{\gamma})$ видно, что P_r появляется на кривых $P(\dot{\gamma})$ при тех $\dot{\gamma}$, при которых G' достигает максимума и начинает снижаться. Следовательно, при $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{P_r} = \dot{\gamma}_{G'_{\max}}$ после упрочнения структуры в предстационарной стадии деформации начинается столь сильное ее разрушение, что оно приводит как к появлению P_r на кривой $P(\dot{\gamma})$, так и к снижению G' в стационарном потоке. Это подтверждается кривой рис. 1в. В начале деформирования от t_0 до t_1 амплитуда колебаний не изменяется или немножко увеличивается, что указывает на некоторое ослабление структуры вследствие ее разрушения. Начиная с t_1 амплитуда быстро уменьшается в связи с увеличением G' и сохраняется такой до максимума кривой P_r , за которым постепенно увеличивается в связи с разрушением структуры и уменьшением G' . Сравнение амплитуд при одинаковых P по обе стороны от P показывает, что характер изменения амплитуды не зависит от абсолютной величины P . В интервале $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{P_r}$, несмотря на непрерывное понижение вязкости для данной системы, величина G' растет согласно уравнению $G'_{\dot{\gamma}} = G'_{\dot{\gamma}_1} + \alpha \lg \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_1$, где $\dot{\gamma}_1 \approx 10^{-5}$ сек⁻¹ получается при экстраполяции прямой до $G'_{\dot{\gamma}_1} = G'_{\dot{\gamma}=0}$. Физический смысл $\dot{\gamma}_1$ сводится к тому, что при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$ структура практически не упрочняется (по G'), так как упрочняющаяся часть успевает отрелаксировать в процессе деформации. Это же показывает, что при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_1$ упрочнение (по G') происходит тем сильнее, чем слабее структура релаксирует.

Вопрос о значении $\dot{\gamma}_{P_r}$ очень важен для понимания деформационных свойств многих пастообразных систем, у которых P_r появляется только при $\dot{\gamma}$, сравнительно сильно превышающих $\dot{\gamma}_1$, соответствующую началу снижения η по сравнению с максимальной newtonovskoy $\eta = \eta_{\max} = \text{const}$. Это казалось непонятным отклонением от правила, установленного в ⁽¹⁰⁾. Результаты данной работы проливают свет на возможные причины отклонений. Увеличение G' системы в процессе развития деформации вдоль кривой $P(\dot{\gamma})$ до P_s показывает, что напряжение отражает процессы упрочнения и раз-

* Эффект повышения G' связан с частотой периодического деформирования. По предварительным опытам, применение меньшей резонансной частоты (слабого динамометра с меньшей константой упругости C_0 , обусловливающей меньшую упругость системы) увеличение G' при заданной $\dot{\gamma}$ ослабляется, очевидно вследствие частичной релаксации упрочняющейся структуры.

** В связи с изменением величины G' при повышении $\dot{\gamma}$ измерение G' производилось при соответственно повышающихся v_2' , однако всегда при одинаковой амплитуде с целью соблюдения постоянства условий в нелинейной области зависимости G' от деформации.

рушения структуры и что P_s достигается в момент установления равновесия этих процессов, вследствие чего максимум P_r и не должен возникать в таких случаях. Упомянутое правило начинает действовать в такой системе с момента достижения $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{Pr_0}$, когда после упрочнения наступает превалирующее разрушение структуры. Разные системы не тождественны по характеру разрушения структуры.

Влияние концентрации наполнителя (аэросила) в данной системе выражается в том, что с ее повышением эффект возрастания G' при деформировании усиливается. Это показывает, что повышение G' непосредственно связано с взаимодействием и взаимным расположением частиц наполнителя. Сложная сетка состоит из чередующихся участков частиц наполнителя и участков геля и построена так, что частицы аэросила в состоянии покоя находятся в виде более коагулированных агрегатов. При одностороннем деформировании происходят два процесса. Во-первых, разрушается часть структуры, образуемая мылом, что в общем приводит к понижению вязкости системы. Во-вторых, происходит некоторая пептизация агрегатов аэросила вследствие механического воздействия, которое способствует проникновению между частицами аэросила частиц и молекул мыла и растворителя, освобождающихся при разрушении участков структуры мыла, т. е. имеет место эффект, близкий к происходящему при дилатансии. Пептизация агрегатов аэросила приводит к более равномерному распределению их в системе, т. е. к более равномерному распределению узлов сетки, что и приводит к повышению G' . Эффект повышения G' в потоке наблюдался также на 10% суспензиях стеклянных шариков диаметром 80–100 мкм и 10% NaCl с размером частиц 20 мкм в 6% геле нафтената алюминия.

Таким образом, выяснено, что в наполненной системе возможно одновременное двойственное изменение структуры: разрушение одной части, вызывающее понижение вязкости, и упрочнение другой части, приводящее к повышению динамического модуля. Установленные закономерности имеют общее значение для понимания реологических свойств разнообразных систем, а также аналогий и различий между наполненными и ненаполненными системами.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Трапезников, Е. М. Шлосберг, В сборн. Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений, Изд. АН СССР, 1950, стр. 20, 39. ² А. А. Трапезников, ДАН, т. 74, 525 (1950). ³ А. А. Трапезников, Докторская диссертация, М., 1955. ⁴ T. Kotaka, K. Osaki, J. Polymer Sci., Part C, № 15, 453 (1966). ⁵ Ю. П. Яковлев, И. П. Бриедис, Л. А. Файтelson, Механика полимеров, № 3, 514 (1970); М. Г. Циприн, А. И. Леонов, Л. А. Файтelson, там же, № 2, 357 (1970). ⁶ А. А. Трапезников, Колл. журн., т. 23, 125 (1961). ⁷ A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci., v. 8, 2661 (1964). ⁸ T. B. Lewis, L. E. Nielsen, J. Appl. Polym. Sci., v. 14, № 6 1449 (1970). ⁹ А. А. Трапезников, В. Г. Тараненко, Колл. журн., т. 36, № 2, 409 (1974). ¹⁰ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, Тр. III Всесоюзн. конфер. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 65.