

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ, В. Г. ТАРАНЕНКО

## ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННЫХ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ СИСТЕМ

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

Реологические свойства наполненных систем представляют интерес для многих научных и прикладных задач. Такие системы часто подвергаются 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  $\eta$ , сдвиговой прочности  $P_s$ , измеряемым при постоянной скорости деформации  $\dot{\gamma} = \text{const}$ , а также по динамическому модулю сдвига  $G'$  и динамической вязкости  $\eta'$ , оцениваемым методом колебаний при различных частотах  $\nu$ . Наложение свободно затухающих колебаний на развитие деформации и течение при постоянном напряжении сдвига или при медленном аperiodическом затухании применяли для гелеобразных систем <sup>(1)</sup> и для монослоев белков <sup>(2)</sup>. Для последних было установлено совпадение модулей по двум методам при одинаковом времени деформирования. В некоторых случаях в монослоях наблюдались эффекты упрочнения <sup>(3)</sup>.

Метод наложения вынужденных колебаний на стационарное течение был применен к полимерным системам без наполнителя <sup>(4)</sup> и с наполнителем <sup>(5)</sup>. По зависимостям  $\eta'$  и  $G'$  от  $\nu$  изучалось тиксотропное разрушение структуры. Данные о возрастании модуля сдвига при повышении в стационарном потоке раствора полиизобутилена были получены методом упругой отдачи <sup>(6)</sup>. 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 <sup>(1, 5, 7, 8)</sup>.

В данной работе с помощью прибора, описанного в <sup>(9)</sup>, были исследованы динамические свойства наполненной системы по  $G'$  путем наложения вынужденных колебаний на стационарное однонаправленное деформирование при  $\dot{\gamma} = \text{const}$ . Были изучены гели нафтената 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  $P_s$  до выхода на  $P_s$ , тогда как для геля наполненного 8% аэросила выходит на  $P_s$  без перехода через максимум. При этом  $\tau_s$  для наполненной системы много меньше соответствующего  $\tau_s$  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, конденсация 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  $\dot{\gamma} = \text{const}$  показало, что  $G'$  ненаполненного геля практически не меняется или слабо понижается по сравнению с  $G'_{\dot{\gamma}=0}$ , в то время как  $G'$  наполненной системы оказывается более высоким, чем  $G'_{\dot{\gamma}=0}$ . Специальными опытами удалось выяснить, что повышение  $G'$  начинается сразу или через малое время после наложения однонаправленной деформации. Это следует из кривой рис. 1а, показанной схематически по многим опытам, записанным на фотобумагу осциллографа. Широкая полоса до

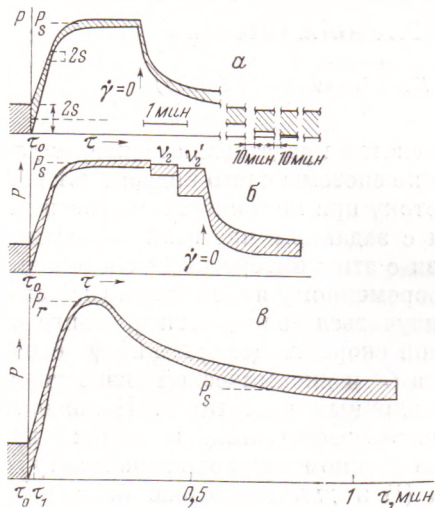


Рис. 1

Рис. 1. Кривые  $P(\tau)$  при  $\dot{\gamma} = \text{const}$  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  $\dot{\gamma} = 2,54 \text{ сек}^{-1}$

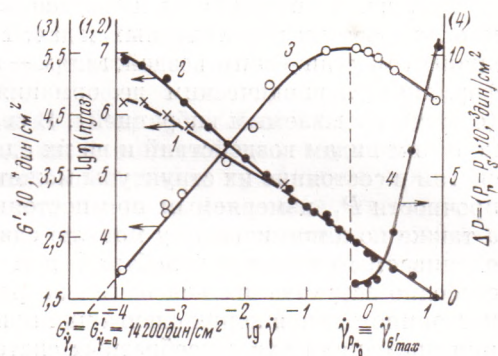


Рис. 2

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

$\tau = \tau_0$  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  $\nu_1$ . После начала деформирования в момент  $\tau_0$  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. 1а). То, что уменьшение амплитуды при наложении однонаправленной деформации связано с возрастанием  $G'$  системы, в результате которого первоначальная резонансная частота  $\nu_1$  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  $\nu_2$ , 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  $\nu_2'$ , несколько пониженной по сравнению с  $\nu_2$ , т. е.  $\nu_1 < \nu_2' < \nu_2$ . Если однонаправленное деформирование прекращается, то в результате отдыха и уменьшения  $G'$  частота  $\nu_2'$  перестает быть резонансной и в отличие от опыта рис. 1а амплитуда колебаний уменьшается. Эти опыты доказывают, что при наложении однонаправленного деформирования начинается изменение структуры системы, приводящее к повышению ее  $G'$ , измеряемого динамическим методом при соответствующей  $\nu$ , 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  $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{P_r0} \equiv \dot{\gamma}_{G'_{\max}}$  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 немного 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  $P_r$  показывает, что характер изменения амплитуды не зависит от абсолютной величины  $P$ . В интервале  $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{P_r0}$ , 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  $\dot{\gamma}_{P_r0}$  очень важен для понимания деформационных свойств многих пастообразных систем, у которых  $P_r$  появляется только при  $\dot{\gamma}$ , сравнительно сильно превышающих  $\dot{\gamma}_k$ , соответствующую началу снижения  $\eta$  по сравнению с максимальной ньютоновской  $\eta = \eta_{\max} = \text{const}$ . 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  $P_r$  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  $C_0$ , обуславливающей 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  $\nu_2'$ , 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  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{P_{r0}}$ , 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 однонаправленном 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

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