

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ и В. А. ФЕДОТОВА

**ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОЛЕОГЕЛЯ
ОТ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ И ЕЕ СВЯЗЬ
С ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 X 1951)

В предыдущем сообщении (1) была показана зависимость напряженности сдвига P от времени τ при деформировании 4% олеогеля нафтената алюминия в декалине с различной постоянной скоростью вращения внешнего цилиндра ω от $3,2 \cdot 10^{-5}$ до 95,5 рад/сек.

По этим данным может быть вычислена зависимость P от величины деформации S . Последняя определяется по разности углов, пройденных внешним ($\omega\tau$) и внутренним (φ) цилиндрами за время τ с момента пуска прибора, и равна $S = \omega\tau - \varphi$. Для характеристики системы представляет интерес относительная деформация сдвига, имеющая максимальное значение на поверхности внутреннего цилиндра*, т. е. там же, где измеряется напряжение сдвига, а также градиент скорости. Относительная деформация в процентах равна

$$\theta = \frac{2R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} (\omega\tau - \varphi) 100.$$

Зависимость P от θ показана в виде кривых для некоторых скоростей деформации ω на рис. 1. Общий вид кривых $P - \theta$ напоминает кривые $P - \tau$ (1), т. е. они разделяются на два типа: 1) монотонно нарастающие до стационарного значения P_s ; 2) кривые с максимумом P_r , далее снижающиеся до P_s .

Как для общего представления об упруго-деформационных свойствах коллоидных систем, так и в особенности для сопоставления их с вязкостными свойствами, представляет особый интерес зависимость величины предельной деформации θ_r , определяемой по максимуму кривой $P - \theta$, от соответствующего напряжения сдвига P_r . Эта зависимость показана на рис. 2, из которого следует, что в начале появления P_r (вблизи P_k) предельная деформация несколько снижается. Это, очевидно, связано с уменьшением влияния релаксационного течения, накладывающегося на упругую деформацию. Однако при возрастании скорости деформации с некоторого значения $P_{r_1} \approx 1100$ дин/см² предельная деформация начинает быстро расти и при $P_{r_2} \approx 3500$ дин/см² достигает максимального значения $\theta_{rm} \approx 9000\%$; далее θ_{rm} сохраняется постоянным, несмотря на продолжающийся рост P_r при повышении скорости деформации ω (возрастание P_r выше P_{r_2} можно объяснить влиянием вязкости упругого последствия).

Данный результат подтверждает прежние представления о том (2, 3), что всякой, даже текучей, структурированной системе свойственна максимальная упругая деформация, которая может быть достигнута при

* В данном исследовании цилиндры имели размеры $R_1 = 1,00$ см, $R_2 = 1,497$ см, высота внутреннего цилиндра $L = 7,93$ см.

быстрых нагружениях, препятствующих развитию релаксационного течения, и которая превышает (в ряде случаев очень сильно) упругую деформацию, соответствующую пределу текучести.

Наибольший интерес представляют два обстоятельства: 1) рост предельной деформации от P_{r1} до P_r , 2) абсолютная величина максимальной деформации θ_{rm} .

Рост предельной деформации, начинающийся при $P_r > P_{r1}$, указывает на то, что частицы при быстрых нагружениях и, соответственно, более высоких нагрузках сильно деформируются (удлиняются), прежде чем достигается между ними разрыв. Это, вероятно, происходит

вследствие развертывания цепеобразных частиц, свернутых ранее в компактный клубок. Отсюда можно заключить, что как релаксация при $P < P_k$, так и микроразрушения, сопровождающие релаксацию, при $P_k < P_r < < P_{r1}$ протекают в структуре, образованной из компактных частиц.

При напряжениях $P_r > P_{r1}$ деформированная частица испытывает два воздействия: 1) внешние силы деформируют частицу, упруго развертывая ее в начальный момент действия, и далее в потоке, после срыва, стремятся сохранить ее в развернутом виде;

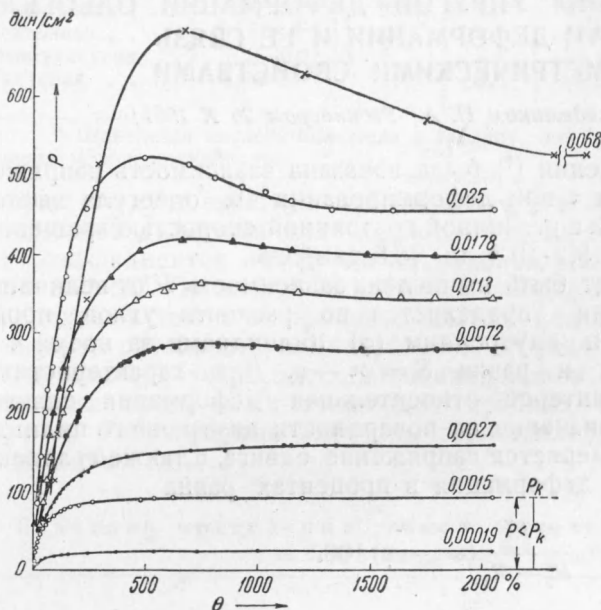


Рис. 1

2) тепловое движение звеньев нитевидной частицы ослабляет напряжения в ней, приводит к релаксации и способствует свертыванию в клубкообразную форму, отвечающую ненапряженному состоянию.

При каждой скорости частица приобретает равновесную эллипсоидную форму различной асимметрии (возрастающей при увеличении скорости деформации). Максимальная упругая деформация в данном геле достигает 9000%, что соответствовало бы 90-кратному удлинению частиц. Это подтверждает их нитевидность в деформированном виде и способность свертываться в клубок без нагрузки. Такая структура подобна сверхэластичным полимерам, например каучуку. Значение прочности P_{r1} можно рассматривать как одну из констант системы, соответствующую ее максимальной упругой деформации θ_{rm} .

Интересно сопоставить зависимость $\theta_r - P_r$ с вискозиметрическими данными системы. На рис. 3 показана зависимость градиента скорости

$G = \frac{2\omega}{1 - (R_1/R_2)^2}$ сек.⁻¹ (на внутреннем цилиндре) от напряжения

сдвига P_s , поддерживающего стационарное течение. Кривая дана в двух масштабах. Кривая I в обычном масштабе по общему виду оказывается соответствующей кривым для типичных бингамовских тел: с некоторого значения $P_s = P'_r$ градиент растет приблизительно (в некотором интервале) по прямой. В соответствии с (2, 3) значение P'_r мы обозначаем как предел прочности, отвечающий разрушению структуры

в условиях стационарного потока. С другой стороны, кривая 2 (в крупном масштабе), являющаяся началом кривой 1, показывает, что система уже при самых малых P обнаруживает течение. Это позволяет рассматривать ее в целом и как неньютоновскую жидкость и подтверждает представление о том, что каждую структурированную систему можно рассматривать как вязкую жидкость (при очень медленных деформациях) и как пластическое тело (при быстрых деформациях).

Вполне текучая на первый взгляд система обнаруживает предельные упругие деформации и прочность на разрыв аналогично пластично твердым телам. В более общем виде можно сказать, что внешне весьма различные коллоидные системы могут рассматриваться на основе общей модельной схемы^(2, 3), различие же их

определяется количественной разницей в константах, в первую очередь во временах релаксации необратимого течения.

При сопоставлении кривых $\theta_r - P_s$ и $G - P_s$ (рис. 3) видно, что предельная деформация θ_r начинает расти при $P_r = P_{r_1} \approx 1100$ дин/см²,

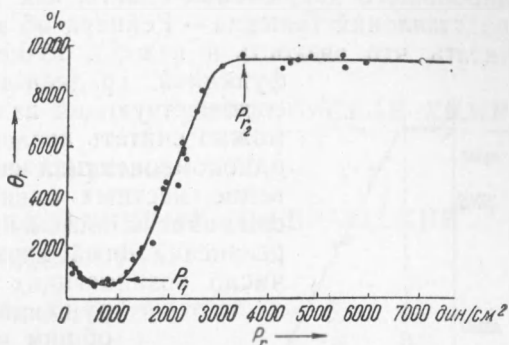


Рис. 2

что соответствует $P_s = P'_r \approx 650$ дин/см² (1), при котором зависимость G от P_s переходит в линейную. Отсюда следует, что переход в линейную часть вискозиметрической кривой (при стационарном течении) совпадает с началом разворачивания частиц (т. е. с изменением микроструктуры системы). Часть кривой $G - P_s$, лежащая между P_k и P'_r , соответствует течению неразвернутых, сравнительно слабо деформированных компактных частиц. Следовательно, P'_r является константой системы, соответствующей прочности в потоке первоначально существовавшей (клубкообразной) структуры. Течение же при $P > P_r$ имеет место с частицами более или менее развернутыми.

На рис. 4 показана зависимость вязкости $\eta = P_s/G$ от напряжения сдвига P_s . При $P_s < P_r$ $\eta_1 = \text{const}$, при $P_s > P_k$ вязкость η_2 падает. В данном случае падение в значительном интервале линейно. Точка, определяемая экстра-

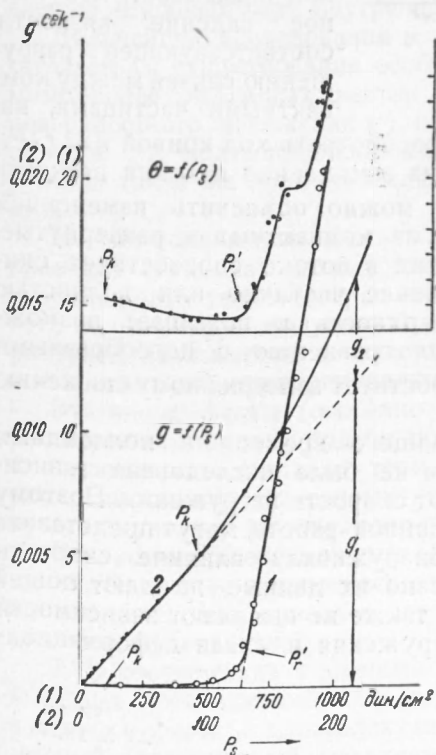


Рис. 3

поляцией до $\eta = \eta_{\text{мин}}$, дает P'_r , равное 575 дин/см², что близко к 650 дин/см². Таким образом, в основном вязкость η_2 падает в интервале $P_s < P'_r$.

Ранее ⁽¹⁾ указывалось, что при микроразрушениях упругих связей при $P_k < P < P'_r$, приводящих к снижению пластической вязкости, не теряется сплошность структуры. Существенно, что при этом система не претерпевает перехода в жидкость с постоянной вязкостью, характеризующейся полностью разрушенной структурой, даже по месту наибольшего напряжения сдвига, как это следовало бы из обычных представлений Бингама — Рейнера об аномально вязком потоке. Можно считать, что вязкость в каждой точке системы при $P > P_k$ является функцией градиента скорости. Поток при $P > P_k$, соответствующий падающей вязкости, в общем виде можно считать аналогичным пластическому течению однокомпонентной системы (металла), где возникновение местных сдвигов не приводит к нарушению сплошности системы в целом и имеет в то же время релаксационный характер. Когда при возрастании P число возникающих в единицу времени микроразрушений становится соизмеримым с общим числом связей, успевавших при малых P полностью релаксировать и восстанавливаться в новых местах, наступает макроразрушение структуры. Для стационарного потока, судя по графикам $G - P_s$ (рис. 3) и $\eta = f(P_s)$ (рис. 4), таким напряжением является P'_r . Экстраполяция линейной части последней кривой показывает, что полное падение вязкости, соответствующее разрушению связей между компактными частицами, наступало бы при P'_r . Поэтому интересно рассмотреть ход кривой $\eta = f(P_s)$ в нижней части рис. 4, указывающий на замедление падения вязкости вблизи P'_r и выше него. Этот эффект можно объяснить изменением формы текущих частиц, переходом их из компактных в развернутые. Известно, что вообще ориентация частиц в потоке способствует снижению вязкости, но само возникновение частично или полностью вытянутых частиц увеличивает их поверхность и повышает возможность их захлестывания в потоке по сравнению с шарообразными более плотными при $P < P'_r$, что способствует замедленному снижению вязкости.

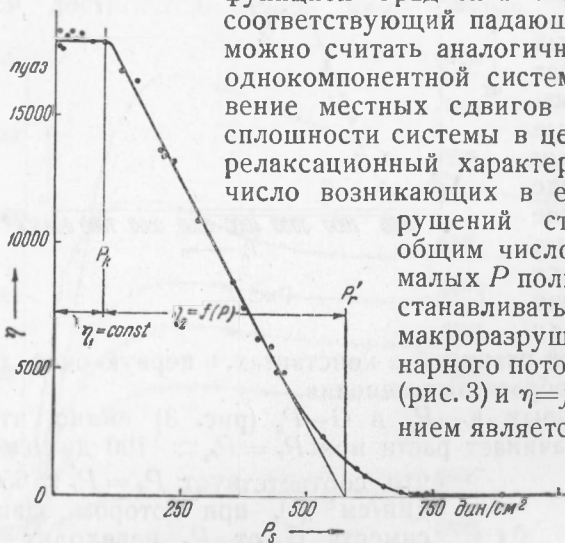


Рис. 4

Следует отметить, что до настоящего времени в коллоидных растворах и гелях практически совсем не была исследована зависимость величины упругой деформации от скорости нагружения. Поэтому методика и результаты, описанные в данной работе, могут представить общий интерес. Некоторые авторы обнаруживали влияние скорости нагружения на зависимость $P - \tau$, однако их данные не дают общей картины для широкого интервала P , а также не выявляют зависимости величины деформации от скорости нагружения и связи деформационных свойств с вязкостными.

Следует отметить, что до настоящего времени в коллоидных растворах и гелях практически совсем не была исследована зависимость величины упругой деформации от скорости нагружения. Поэтому методика и результаты, описанные в данной работе, могут представить общий интерес. Некоторые авторы обнаруживали влияние скорости нагружения на зависимость $P - \tau$, однако их данные не дают общей картины для широкого интервала P , а также не выявляют зависимости величины деформации от скорости нагружения и связи деформационных свойств с вязкостными.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Трапезников и В. А. Федотова, ДАН, 81, № 6 (1951). ² А. А. Трапезников, Колл. журн., 12, 67 (1950). ³ А. А. Трапезников, Ст. в сборн. Нов. методы физ.-хим. исслед. поверхн. явлений, в. 1, 20, 1950; А. А. Трапезников и Е. М. Шлосберг, там же, 39, 1950.