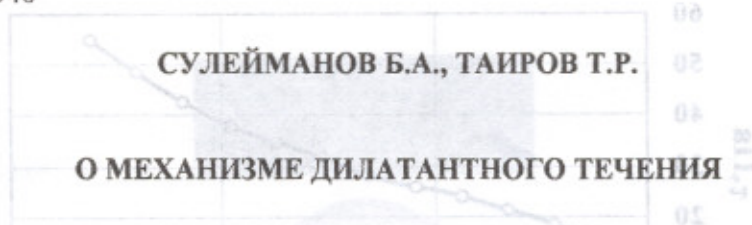


УДК 532.546



**Введение.** Большинство исследователей занимавшихся дилатантным течением [1,2,3,4,5] отмечают, что это довольно редкое явление и о нем имеется мало данных.

Согласно [3,6] дилатансия наблюдается в системах с высокой концентрацией твердой фазы и в грубых дисперсиях. Дилатантное течение для указанных систем объясняется на основе теории "исключенного объема" [5], при этом предполагается, что в процессе течения концентрация растворителя ввиду его большей подвижности постоянно уменьшается, а это приводит к возрастанию сухого трения между частицами твердой фазы и как следствие к увеличению кажущейся вязкости системы.

В работах [1,2] показано, что сильная дилатансия может наблюдаться в дисперсных системах, в которых частицы дисперсной фазы достаточно малы (меньше 5 мк). Дилатантное течение для систем этого типа, ввиду незначительных размеров частиц дисперсной фазы, может быть объяснено их миграцией к стенкам капилляра, что выражается в увеличении кажущейся вязкости системы с возрастанием скорости сдвига [7].

Согласно [8] дилатантное течение может наблюдаться в полимерных растворах (в частности, полиметакриловой кислоты), что объясняется разворачиванием цепей макромолекул с увеличением скорости сдвига и усилением взаимодействия между ними.

Следует отметить, что для большинства систем являющихся дилатантными не удастся наблюдать дилатантное течение при всех скоростях сдвига [1,2]. При этом при переходе от низких к высоким скоростям сдвига происходит переход от псевдопластичного течения к дилатантному (к примеру, для полихлорвинила [3]).

В данной работе рассматривается возможный механизм дилатансии дисперсных систем при относительно высоких скоростях сдвига на основе нелинейного взаимодействия частиц дисперсной фазы на примере частично гидролизованного полиакрилонитрила (ПАН).

**Эксперимент и обсуждение результатов.** Как известно, для дисперсных систем реологические свойства которых зависят от времени, к примеру тиксотропных, все нелинейные эффекты, в частности авто и хаотические колебания реологических характеристик объясняются взаимодействием частиц дисперсной фазы в чисто вязких неньютоновских системах, ввиду относительно небольшого размера частиц дисперсной фазы (~ 10 мк) и отсутствия развитой трехмерной структуры не приводит к заметному изменению реологических характеристик во времени, однако оно отражается на стационарной реологии системы.

Объяснение реологического поведения чисто вязких неньютоновских систем, в частности частично гидролизованного ПАН возможно на основе определения оптических характеристик потока в процессе течения [10].

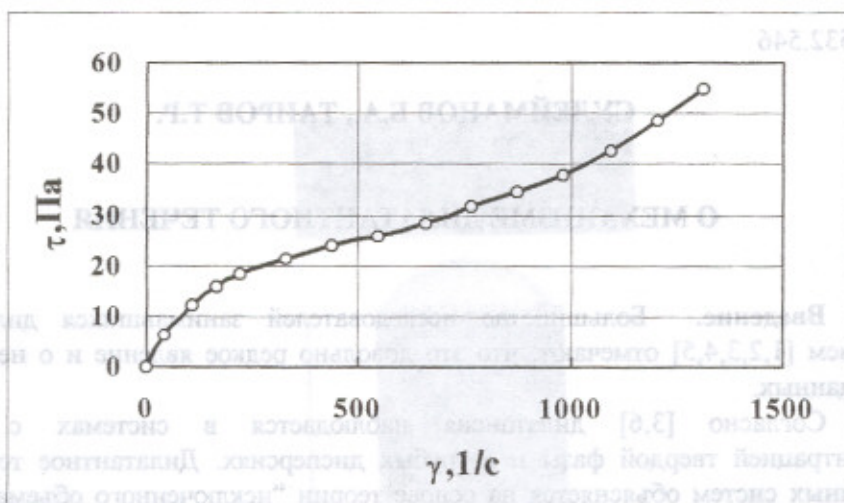


Рис.1

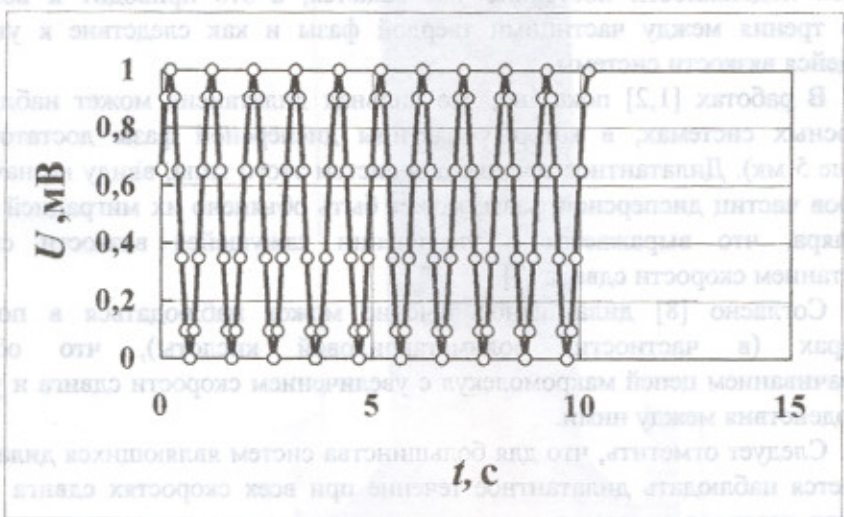


Рис.2

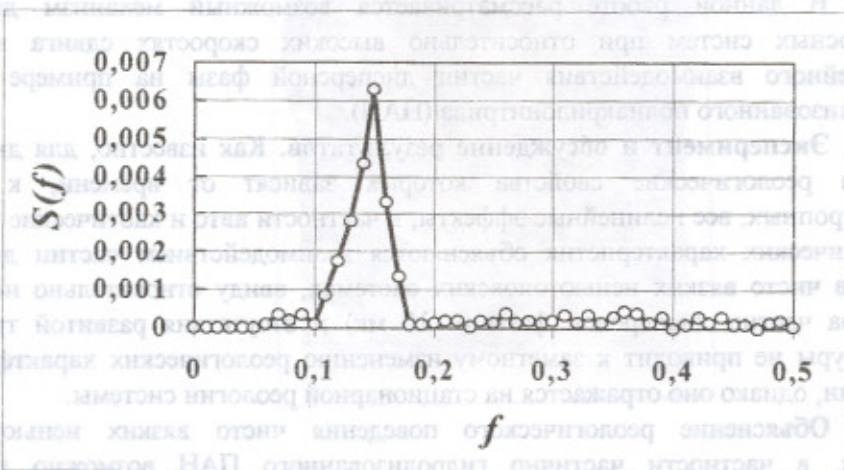


Рис.3



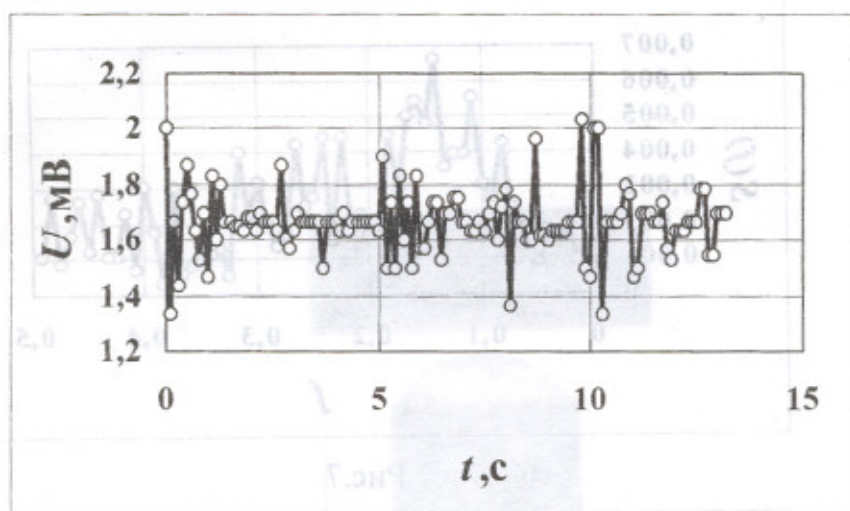


Рис.4

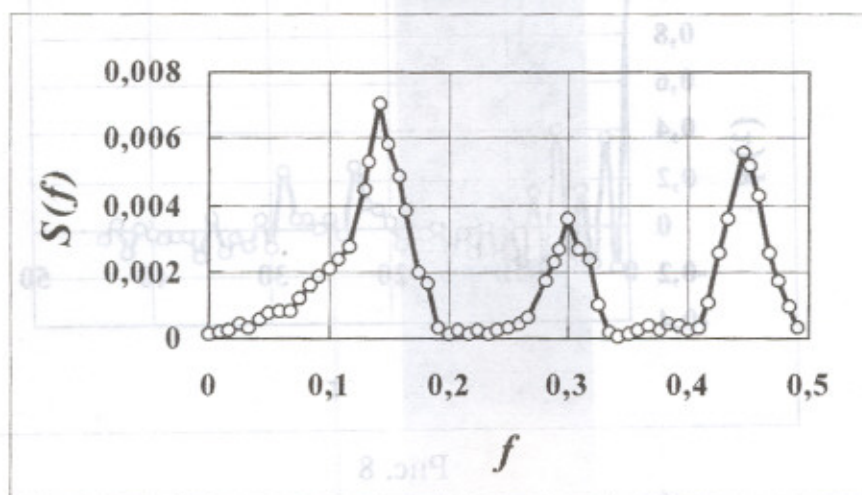


Рис.5

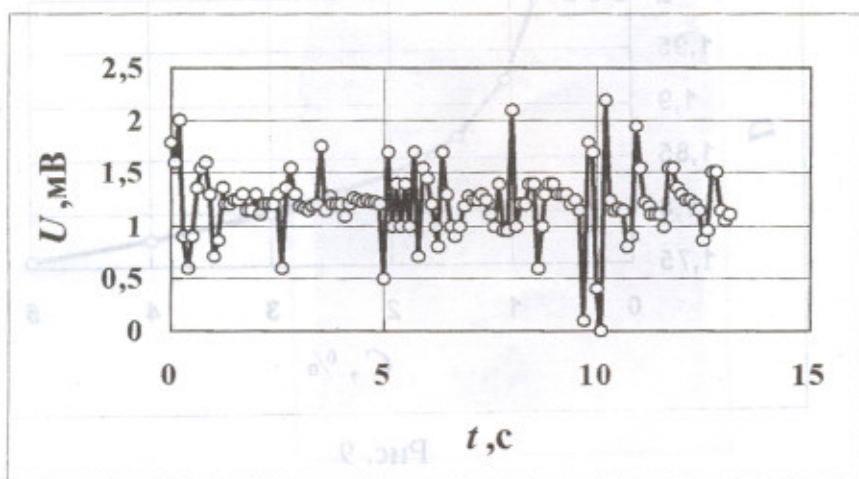


Рис.6

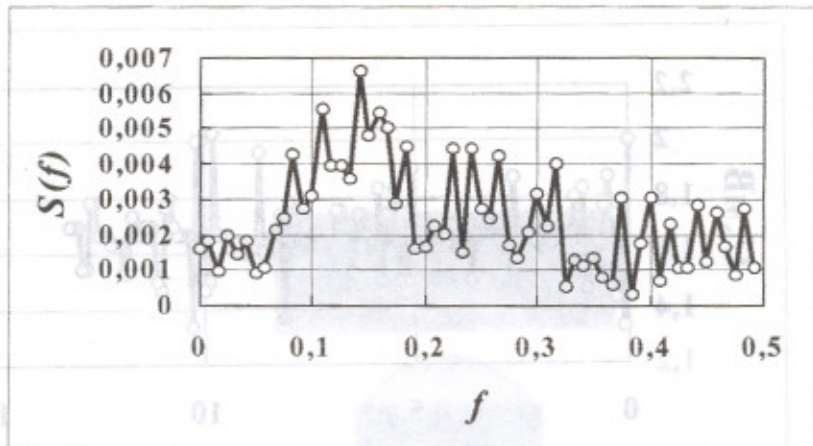


Рис. 7

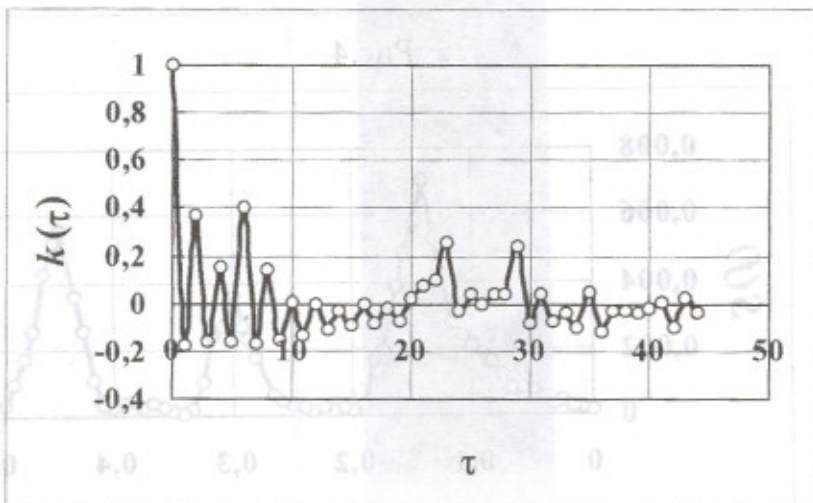


Рис. 8

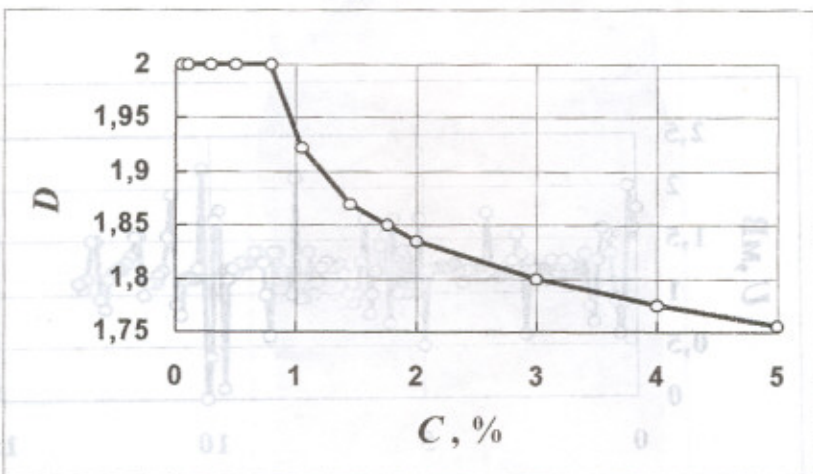


Рис. 9



Для этого была собрана экспериментальная установка аналогичная приведенной работе [10]. При этом слой исследуемой жидкости в процессе течения с постоянной скоростью сдвига освещался осветителем, интенсивность проходящего света измерялась фотозлектронным умножителем, а генерируемое им напряжение фиксировалось самописцем. Так как напряжение пропорционально прозрачности системы, то на самописце получался график зависимости прозрачности от времени при постоянной скорости сдвига.

Вместе с тем, возрастание прозрачности, как известно происходит при образовании агрегатов частиц дисперсной фазы, а снижение - при их разрушении [10]. Поэтому по изменению прозрачности системы можно судить о динамике взаимодействия частиц дисперсной фазы.

Исследовался 2% раствор частично гидролизованного ПАН, реологическая кривая для которого при температуре 20°C показана на рис. 1. как видно из рисунка, реологическая кривая имеет начальный участок псевдопластичного течения, которое затем после пороговой скорости сдвига ( $\gamma = 600$  1/с) сменяется дилатантным течением.

Эксперимент по определению динамики прозрачности системы в процессе течения проводился при постоянной скорости сдвига. Исследования проводились в четырех режимах: в области псевдопластичного течения ( $\gamma = 400$  1/с), точке перегиба ( $\gamma = 600$  1/с), вблизи точки перегиба в области дилатантного течения ( $\gamma = 1200$  1/с). результаты оформлялись в виде зависимости напряжения от времени, для которых в дальнейшем проводился спектральный Фурье-анализ.

В области псевдопластичного течения прозрачность не изменяется во времени, т.е. течение дисперсной фазы устойчиво. В точке перегиба устойчивость течения нарушается и имеют место периодические колебания (рис. 2,3.), в области дилатантного течения (рис. 4,5) квазипериодические с тремя частотами. В области развитого дилатантного течения имеют место хаотические колебания (рис. 6,7), о чем свидетельствует отсутствие выраженных максимумов в спектре (рис. 7) и то автокорреляционная функция достаточно быстро спадает (рис. 8) [11].

Таким образом, нарушение устойчивости течения дисперсной фазы приводит к усилению взаимодействия между макромолекулами, увеличению гидравлических сопротивлений и соответственно к увеличению кажущейся вязкости исследуемой системы.

Следует отметить, что нарушение устойчивости течения дисперсной фазы наблюдается при концентрации частично гидролизованного ПАН в водном растворе не менее 1%. Поэтому причина нарушения устойчивости течения очевидно связана с увеличением концентрации дисперсной фазы и переходом от однородной геометрической структуры системы к неоднородной, возможно, фрактальной, обусловленного образованием ассоциатов частиц дисперсной фазы [12,13,14]. Для проверки указанного предположения были проведены исследования на оптическом световом микроскопе фирмы "Карл Цейс" при различных концентрациях полимера. Получено, что при малых концентрациях (до 0.05%) дисперсная фаза состоит из отдельных, деформируемых, хаотически ориентированных, вытянутых (в виде палочек) включений размером порядка 1 мкм. С увеличением концентрации до 2.0% ввиду агрегации образуются более крупные асоциаты, имеющие преимущественно круглую форму с размером 4-6 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к образованию крупных



надмолекулярных структур преимущественно овальной формы с размером 8-12 мкм.

Для определения типа распределения частиц дисперсной фазы в системе по микрофотографиям строилась зависимость числа в круге радиусом  $r$  от радиуса:  $n(r)$  [12] для различных концентраций активной массы в растворе. На основании построенных зависимостей определялась фрактальная размерность геометрической структуры системы. На рис.9 показана зависимость фрактальной размерности  $D$  от концентрации полимера. Как видно из рисунка при концентрациях до 1% геометрическая структура системы однородна и фрактальная размерность соответствует евклидовой размерности пространства, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению фрактальной размерности неоднородностей. Таким образом, при концентрациях полимера  $C \geq 1\%$  геометрическая структура системы становится фрактальной. Следует отметить, что при этих концентрациях реология система имеет комбинированный характер (см. рис.1) и характеризуется переходом от псевдопластичного течения к дилатантному.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что для полидисперсных систем с фрактальной размерностью неоднородностей дилатантное течение при относительно высоких скоростях сдвига может быть объяснено усилением взаимодействия между надмолекулярными структурами.

Авторы выражают благодарность академику А.Х.Мирзаджанзаде по предложению которого были проведены эти исследования.

#### Литература

- [1]. Metzner A.B., Whitlock M. // Trans. Soc. Rheol. 2, 239. 1958.
- [2]. Рейнольдс В.В. *Физическая химия нефтяных растворителей*. Л.: Химия, 1967, 184 с.
- [3]. Маковой Н. *Гидравлика бурения*. М.: Недра, 1986, 536 с.
- [4]. Бибик Е.Е. *Реология дисперсных систем*. Л.: Из-во ЛГУ, 1981, 171 с.
- [5]. Уилкинсон У.Л. *Неньютоновские жидкости*. М.: Мир, 1964, 351 с.
- [6]. Урьев Н.Б., Чой С.В. // Коллоид журн. 1996, т.58, №6, с.862.
- [7]. Панахов Г.М., Сулейманов Б.А. *Особенности течения суспензий и нефтяных дисперсных систем*. // Коллоидный журнал., 1995, т.57, №3, с.386-390.
- [8]. Зубов Н.И., Липатов Ю.С., Каневская Е.А. *О зависимости конформации полимерной цепи в растворе от концентрации полимера*. // ДАН СССР, 1961, т.141, №3, с.387.
- [9]. Харин В.Т. *Реология вязкоупругих тиксотропных жидкостей типа нефтей и полимерных растворов и расплавов*. // Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа, 1984, №3, с.21-26.
- [10]. Бибик Е.Е., Лавров И.С. *Измерение сил сцепления частиц в агрегированных дисперсных системах*. // Коллоидный журн., 1970, т.32, №4, с.483.
- [11]. Рабинович М.И. *Стохастические автоколебания в радиофизике и гидродинамике. Эксперименты и модели*. В кн.: *Нелинейные волны. Стохастичность и турбулентность*. Горький., 1980, с.5-23.
- [12]. Зосимов В.В., Тарасов Д.Н. *Динамическая фрактальная структура эмульсий, обусловленная движением и взаимодействием частиц. Численная модель*. // Журнал экспериментальной и теоретической физики., 1997, т.111, вып.4, с.1314-1319.
- [13]. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. *Статистическая физика макромолекул*. М.: Наука, 1989, 520 с.
- [14]. Слипеньюк Т.С. *Влияние полимеров на образование флокуляционных структур в суспензиях бентонитовой глины*. // Коллоид журн., 1998, т.60, №1, с.70-72.