

УДК 541(64+127):539.2

КИНЕПЕКТИЧЕСКОЕ УПРОЧЕНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ
КООРДИНАЦИОННО-ПОЛИМЕРНЫХ СТУДНЕЙ
АЛЮМИНИЕВЫХ МЫЛ*Хабарова Т. И., Трапезников А. А.*

Методом наложения периодического деформирования на однонаправленное исследовано явление кинепектического упрочнения в текучем студне нафтната алюминия в интервале скоростей деформации, включающем область постоянной наибольшей вязкости и переход к состоянию, соответствующему «твердому» телу, характеризующемуся пределом прочности P . Степень упрочнения по динамическому модулю G' зависит не только от величины напряжения сдвига P , но и от скорости деформации $\dot{\gamma}$. Повышение G' достигает семикратной величины. Рассмотрено изменение времен релаксации на разных стадиях деформирования. В интервале между P_r и стационарным напряжением P , релаксация на значительном участке идет по экспоненте. Свойства студней нафтната сопоставлены со свойствами студней желатины.

Исследованию свойств студней посвящено много работ. В наиболее интересных из них изучаются реологические свойства, в числе которых находятся упругие и вязкоупругие свойства микрогетерогенных студней. К таким системам относятся типичные студни желатины. В некоторых работах к студням относят истинные (однофазные) растворы полимеров с достаточно устойчивыми зацеплениями [1]¹. Наконец, студни алюминиевых мыл относят к системам с промежуточными вязкоупругими, упруговязкими и упругопластичновязкими свойствами [3, 4].

Алюминиевые мыла различных органических кислот в растворах представляют собой координационно-связанные полимеры, ММ которых и реологические свойства систем на их основе зависят от концентрации мыла в органической жидкости, от ее природы и температуры, содержания полярных добавок и других факторов [5]. При низких концентрациях образуются структурированные растворы, при повышенных — явные студни. Внешне это вполне упругие системы, при быстром размешивании которых возникают изломы и куски, как у хрупких тел. Их свойства представляют самостоятельный интерес, кроме того, они могут рассматриваться в качестве моделей многих полимерных систем, например бор- или цинккремнийорганических [6]. Ассоциация молекул мыла в длинные цепи возникает за счет взаимодействия связей $\text{AlR}_2\text{OH} \dots \text{AlR}_2\text{OH}$ двузамещенных мыл, в которых неизбежно присутствуют однозамещенные мыла и мыла, включающие сульфогруппы, гидроокись алюминия, образующиеся в качестве побочных продуктов и приводящие к возникновению участков структуры трехмерного типа. На основе измерения осмотического давления [7], двулучепреломления в потоке и вязкости [8], способности к гигантским обратимым деформациям [9] было заключено, что ММ таких мыл может достигать миллионов.

Развитие исследований реологических свойств структурированных систем привело к методу измерения динамического модуля сдвига G' при наложении однонаправленного деформирования, которое характеризуется изменением напряжения сдвига P в зависимости от деформации γ при $\dot{\gamma} = \text{const}$. Величину G' измеряли по резонансной частоте ω , крутильных колебаний, а P строгим методом компенсации в приборе с коаксиальными цилиндрами [10]. Явления упрочнения разного рода, наблюдавшиеся на

¹ На II Симпозиуме по структуре студней в г. Саратове (1972 г.) в докладе Трапезникова А. А. были показаны образцы текучих студней [2].

разнообразных коллоидных и полимерных системах, рассмотрены в работе [11], где приведена схема изменений вязкости и прочности структуры.

Под кинепектическим упрочнением подразумевается нарастание реологических характеристик (модуля, прочности, вязкости) в процессе деформирования системы, преимущественно в предстационарной стадии деформации, связанное с изменением структуры, быстро исчезающее после снятия напряжения. Этот термин позволяет выделить системы, обладающие указанными свойствами, среди реопектических систем, под которыми, согласно Фрейндлиху, следует подразумевать системы с ускоренным тиксотропным восстановлением структуры при слабом механическом деформировании, и деформационно-упрочняющихся систем, в которых изменения структуры сохраняются длительно. В работе [11] подробно рассмотрена терминология, относящаяся к полимерным и коллоидным системам.

Цель данной работы — исследование реологических свойств 8%-ного студня нафтената алюминия (НА)² и сопоставление их со свойствами студней желатины, описанными в работе [12]. При этом обращено особое внимание на изменения G' в интервалах $\dot{\gamma}$, включающих как наибольшую постоянную вязкость η_{\max} , так и понижающуюся вязкость с появлением прочностных свойств, характеризуемых пределом прочности P_r , т. е. максимумом на кривых $P(\dot{\gamma})$ до перехода к стационарному течению при P_s . При этом была исследована также релаксация $P(\tau)$ и $G'(\tau)$. Измерения проводили при 25°, предварительно систему термостатировали 1,5 ч. Суммарная ошибка при измерении напряжения при получении нескольких кривых лежит в пределах $\pm 2\%$, модуля $G_0' \pm 3\%$ и $G_r' \pm 7\%$.

Методы расчета описаны в работах [10, 12]. При высокой добротности системы Q резонансная частота ω_r , определяемая по амплитуде смещения, дает удовлетворительные результаты, при этом затуханием маятника можно пренебречь. Основное уравнение вынужденных колебаний

$$M \frac{d^2\theta}{d\tau^2} + B \frac{d\theta}{d\tau} + C\theta = F \cos \omega \tau,$$

где M — момент инерции системы, θ — смещение, пересчитываемое на относительную деформацию γ (отн. ед.), B — момент сил трения, C — константа жесткости всей системы, F — максимальная амплитуда внешней силы, ω — круговая частота, τ — время. Искомой величиной является $C = C_0 + \Delta C + \Delta C_1$, складывающаяся из жесткости динамометра C_0 , прироста жесткости ΔC за счет исследуемой системы, деформируемой только периодически, и дополнительного прироста жесткости ΔC_1 , возникающего под влиянием однонаправленного деформирования. В примененном диапазоне частот величина ΔC практически не зависит от ω . Величину G' вычисляли как

$$G' = MK[\omega_r^2(1 - \lambda^2/4\pi^2) - \omega_0^2],$$

где K — константа прибора, зависящая от радиуса цилиндров [10], ω_0 — собственная резонансная частота прибора, λ — декремент затухания системы.

Было выяснено, что без однонаправленной деформации величины G' изучаемой системы постоянны в интервале малых синусоидальных деформаций $\gamma \lesssim 0,038$ отн. ед. (линейная область) [10], а при увеличении $\gamma \sim$ до 0,13 отн. ед. уменьшается на 40%. Поэтому в опытах с наложением однонаправленной деформации величину $\gamma \sim$ поддерживали в пределах 0,03 отн. ед. Значения $\dot{\gamma}$ изменяли в интервале $2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Установлено три интервала $\dot{\gamma}$, в которых зависимости $P(\dot{\gamma})$ и $G'(\dot{\gamma})$ оказываются характерными (рис. 1). При низких $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_k$ ($2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) G' не зависит от величины деформации напряжения как в процессе нагружения, так и после разгрузки ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$). При этом кривые $P(\dot{\gamma})$ выходят на стационарное $P = P_s$ при величинах $\dot{\gamma}_s$, пропорциональных $\dot{\gamma}$,

² Студень НА — один из серии студней, приготовленных Г. В. Федотовым и Т. И. Коротинной в 1971 г. Порошкообразный НА (осажденный по рецептуре с ~60% щелочи сверх стехиометрического соотношения) растворяли в медицинском неполярном вазелиновом масле при температуре 200° до образования прозрачной однородной жидкости. За время старения в студне закончились все необратимые процессы.

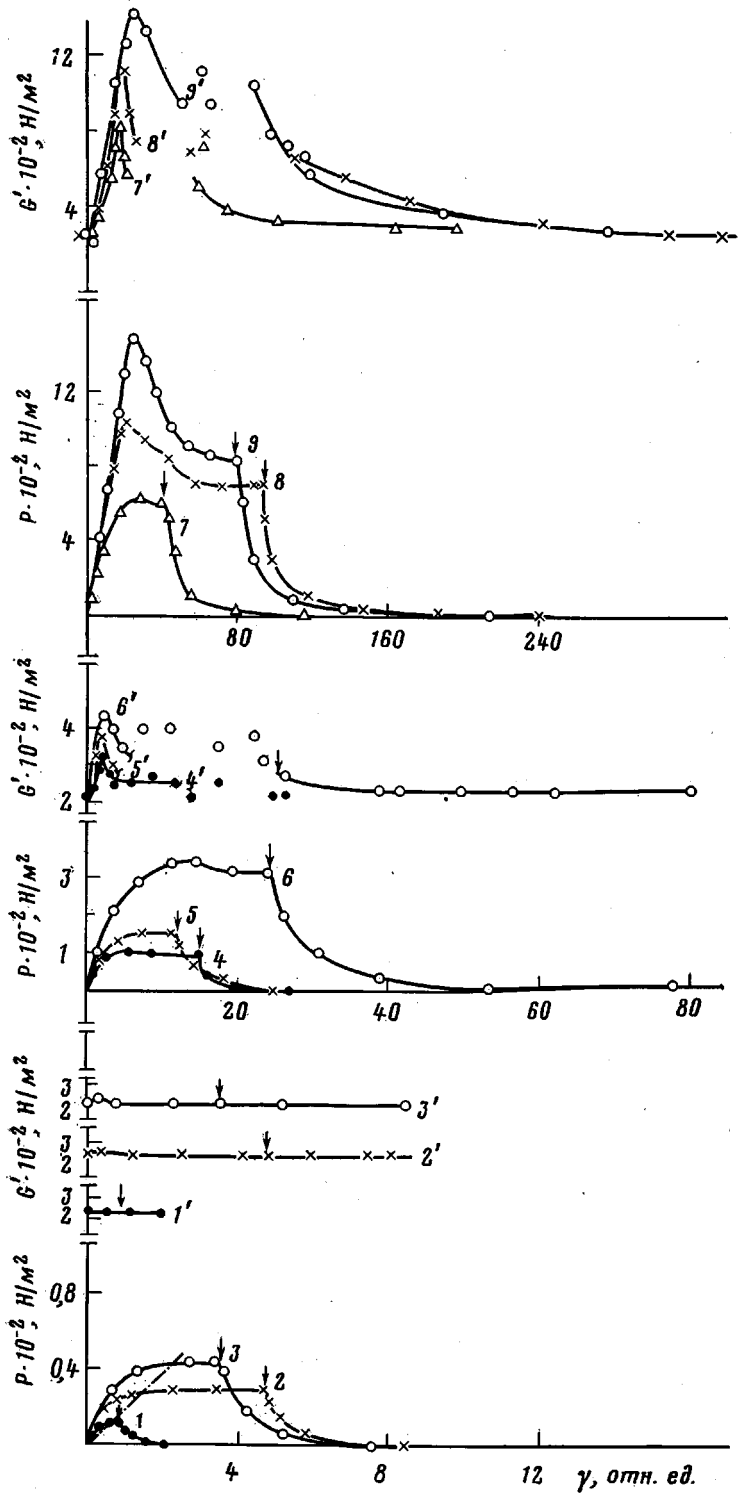


Рис. 1. Кривые $P(\gamma)$ (1-9) и $G'(\gamma)$ (1'-9') при $\dot{\gamma} \cdot 10^4 = 2,1$ (1); 5,25 (2); 10,49 (3); 26,23 (4); 52,5 (5); 131,1 (6); 262,3 (7); 419,6 (8); 525 с^{-1} (9). Стрелками обозначены моменты начала релаксации ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$)

в согласии с уравнением $\ln(1-P/P_s) = \gamma/\dot{\gamma}\theta = \tau/\theta$ нагружения максвелловского тела $P = P_s(1 - \exp(-\gamma/\dot{\gamma}\theta))$ [13]. Принимая, что экспериментальные величины стационарных P_s при разных $\dot{\gamma}$ отличаются от истинных P_s на одинаковую $(G' - G'_0) \cdot 10^{-2}$ Н/м² величину, например на $\pm 2\%$, находим, что $\ln(1-P/P_s) = \text{const}$ и $\gamma_s/\dot{\gamma}\tau = \tau_s/\theta = \text{const}$, т. е. γ_s выхода на стационарное значение пропорциональна $\dot{\gamma}$ (наклонная прямая на кривых 1 и 3 (рис. 1)), а τ_s (время выхода на стационарное течение) постоянно при разных $\dot{\gamma}$.

Такие свойства, впервые показанные для 2%-ного раствора нафтената алюминия [13], теперь подтверждаются на типичном 8%-ном студне. Сходство двух систем разной концентрации имеет принципиальное значение для обобщенного заключения о поведении разнообразных систем такого типа. Во втором интервале $\dot{\gamma}$ ($2,6 \cdot 10^{-3} - 13,1 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹) на кривых $G'(\gamma)$ появляются слабо выраженные минимумы и максимумы³, а кривые напряжения сдвига $P(\gamma)$ в основном остаются монотонными. Минимумы и максимумы $G'(\gamma)$

показывают, что структурная сетка студня может существенно изменяться при однонаправленном деформировании: она может как разрушаться, так и упрочняться. В третьем интервале более высоких $\dot{\gamma}$ ($26,2 \cdot 10^{-3} - 52,5 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹) появляются сильно выраженные максимумы напряжения $P = P_r$ и модуля $G' = G'_r$ при соответствующих $\gamma = \gamma_r$. При переходе γ через γ_r , как P , так и G' понижаются и выходят на стационарные значения P_s и G'_s . После прекращения деформирования ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) обе величины релаксируют, P постепенно стремится к нулю, а G' — к исходному G'_0 . Для данной системы характерно сильное повышение G' в максимуме кривой при $\dot{\gamma} = 0,05$ с⁻¹, достигающее семикратной величины.

Из данных рис. 1 получено соотношение между G' и P при разных $\dot{\gamma}$. При низких $\dot{\gamma}$ G' остается постоянным ($G' - G'_0 = 0$), не зависящим от P . При более высоких $\dot{\gamma}$ ($G' - G'_0$) вначале проходит через минимум и при некотором P растет (рис. 2). Отсутствие минимума на кривой при $\dot{\gamma} = 0,05$ с⁻¹ можно отнести к недостаточной точности измерений резонансной частоты при быстром ее изменении. Существенным выводом из рис. 2 является то, что при равных P величины $(G' - G'_0)$ не совпадают, т. е. прирост G' является функцией не только P , но и $\dot{\gamma}$.

Выше было указано, что при всех измерениях G' величина γ_{\sim} не превышала 0,03 отн. ед., т. е. оставалась в пределах линейной области $G'(\gamma_{\sim})$. На рис. 3 показано влияние γ_{\sim} на значения P . В интервале малых ($\gamma_{\sim} \leq 0,038$ отн. ед.) синусоидальных деформаций не только модуль упругости, но и напряжение P не изменяется при наложении периодических колебаний. Переход к γ_{\sim} , превышающим интервал линейности $G'(\gamma_{\sim})$, например к величинам $\gamma_{\sim} = 0,096$ и $0,126$ отн. ед., приводит к уменьшению P_s с $6,21 \cdot 10^2$ до $5,73 \cdot 10^2$ и $5,4 \cdot 10^2$ Н/м² соответственно, т. е. разрушение структуры, создаваемой периодическими деформациями, приводит к снижению вязкости. После уменьшения величины γ_{\sim} до первоначальной (0,03 отн. ед.) значения P_s возвращается к исходному, так как структура тиксотропно восстанавливается в потоке. Это явление интересно в том отношении, что в последнее время стали уделять много внимания динамическим измерениям при «больших» периодических деформациях. Первые попытки выяснить такое влияние сделаны в работе [14].

В интервале между γ_r и γ_s (рис. 1) после некоторого плавного снижения $G'(\gamma)$ появляется неустойчивость G' , в то время как P при этом вполне устойчиво и кривые $P(\gamma)$ плавные. Величины G' могут быть даже

³ Вследствие малого масштаба рис. 1 минимумы на начальных участках кривых $G'(\gamma)$ не видны.

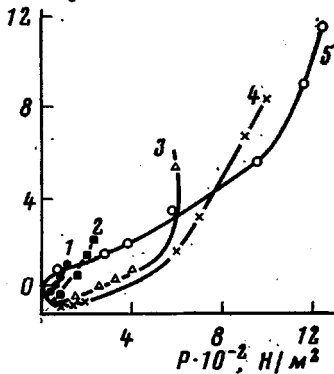


Рис. 2. Зависимость $(G' - G'_0) = f(P)$ при $\dot{\gamma} \cdot 10^4 = 52,5$ (1); 131,1 (2); 262 (3); 419,6 (4); 525 с⁻¹ (5)

большими, чем G_r' и несколько меньшими, чем G_s' стационарного течения. Меньшие величины можно объяснить мелкими разрывами в студне [15], но величины большие, чем G_s' , показывают, что G' и в интервале $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_r$ отражают сильно упроченное состояние. Интересно, что появление неустойчивости при всех $\dot{\gamma}$ во втором и третьем интервалах наблюдали при временах 600–800 с после начала деформирования, но при сильно отличающихся величинах $\dot{\gamma}$ (от 3 до 40 отн. ед.). Вопрос о неустойчивости потока в последнее время интересовал многих авторов [16–18], в некоторых случаях ее появление приписывали определенным значениям $\dot{\gamma}$, поэтому выявление признаков неустойчивости новыми методами представляется весь-

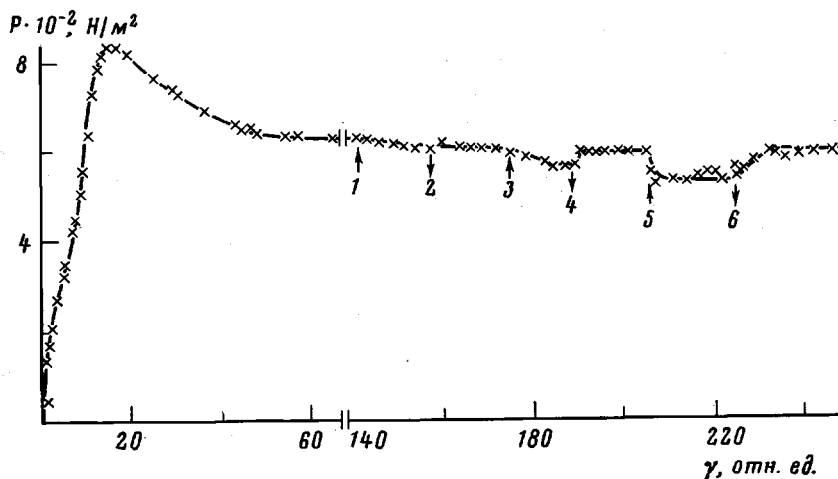


Рис. 3. Кривая $P(\dot{\gamma})$ при разных $\dot{\gamma}$ для $\dot{\gamma} = 0,02623 \text{ с}^{-1}$. Стрелками обозначено наложение (1, 3, 5) и снятие (2, 4, 6) $\dot{\gamma} = 0,041; 0,096; 0,126$ отн. ед. соответственно

ма важным. Равномерность кривых $P(\dot{\gamma})$ и неравномерность $G'(\dot{\gamma})$, по-видимому, можно объяснить тем, что напряжение действует все время в одном направлении и в местах разрывов студня оно только понижается, тогда как при измерениях G' происходят колебания как по направлению, так и против направления отрыва, т. е. возможно не только растяжение, но и кратковременное сжатие участков неравномерности структуры, при котором проявляется хрупкость системы.

В связи с явлением упрочения по G' интересна и зависимость вязкости $\eta = P/\dot{\gamma}$ от $\dot{\gamma}$ (рис. 4). За область постоянной наибольшей $\eta_{\text{макс}}$ в интервале $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_a$ имеет место крутое снижение η и затем несколько замедленное. Этим кривая рис. 4 отличается от соответствующих кривых обычных систем, у которых вязкость вначале (после $\eta_{\text{макс}}$) понижается слабо, а затем сильнее (еще вдалеке от наименьшей постоянной $\eta_{\text{мин}}$). Замедленное понижение η во второй части кривой можно отнести к влиянию упрочнения, выражающемуся в том, что G_s' остается более высоким, чем G_0' . Величины $\eta_r = P_r/\dot{\gamma}$ (которые вычислены формально и не имеют прямого физического смысла) подтверждают наличие упроченного состояния, поскольку η_r при повышении $\dot{\gamma}$ не понижается, а остается примерно постоянной.

Кривые $\lg P/P_s = f(\tau)$, отражающие релаксацию напряжения от стационарных значений $P = P_s$ после прекращения деформирования (где τ отсчитывается от момента $\dot{\gamma} \rightarrow 0$), позволяют вычислить по наклону касательных в начальных точках кривых величины времен релаксации $\phi^P = \left(-\frac{Pd\tau}{dP} \right)_{\tau \rightarrow 0}$ характеризующие релаксацию в стационарном пото-

ке (табл. 1). Эта же формула ниже использована для вычисления ϕ^P и $\phi^{G'}$ при соответствующем τ . Повышение скорости деформирования $\dot{\gamma}$ приводит к снижению ϕ^P так же, как это наблюдалось для других полимерных систем [19]. При увеличении времени τ при всех $\dot{\gamma}$ значения ϕ увеличи-

ваются, что связано с ослаблением разрушающего действия понижающихся P на структуру и с ее тиксотропным восстановлением (такое же явление особенно ярко прослеживалось по нормальным напряжениям [20]). По кривым нагружения $P(\dot{\gamma})$ (рис. 1), где $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}\tau$ и τ — время деформирования для малых скоростей, построены зависимости $\lg(P_s - P) = f(\tau)$ (рис. 5). При наименьшей $\dot{\gamma}$ такая зависимость линейна, что свидетельствует о постоянстве времени релаксации на протяжении всего процесса ро-

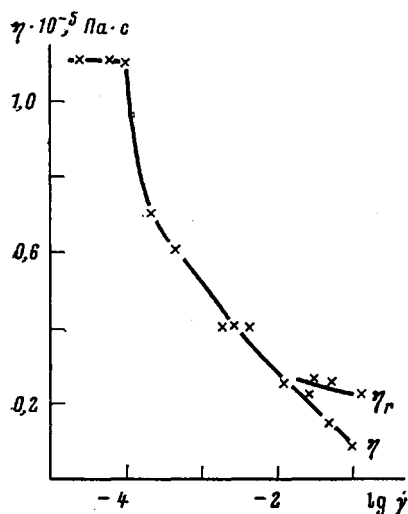


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость η и η_r от $\lg \dot{\gamma}$

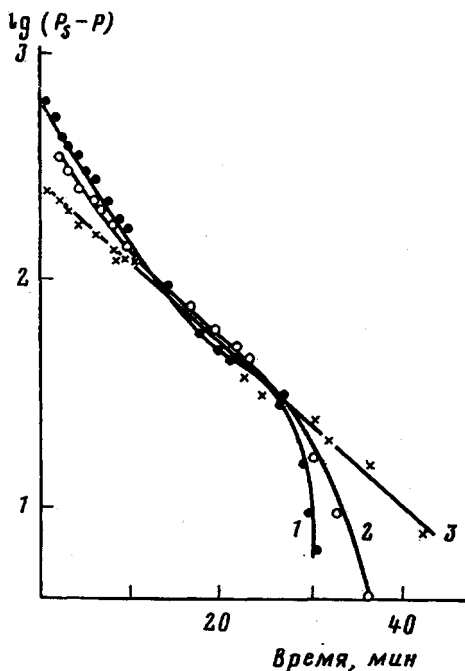


Рис. 5

Рис. 5. Кривые релаксации при нагружении $\lg(P_s - P) = f(\tau)$ для $\dot{\gamma} \cdot 10^4 = 20,98$ (1); 10,49 (2); 5,25 с^{-1} (3)

ста напряжения до $P = P_s$, т. е. о том, что процесс деформирования при низких $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_k$ и $P < P_k$ является полностью релаксационным, следующим максвелловской модели. При повышении $\dot{\gamma}$ появляются нелинейные начальный и конечный участки на кривой, свидетельствующие о понижении

Таблица 1

Значения времен релаксации напряжения для процессов нагружения и разгрузки при низких $\dot{\gamma}$

$\dot{\gamma} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$\vartheta^P, \text{с}$		$\dot{\gamma} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$\vartheta^P, \text{с}$	
	нагружение	разгрузка		нагружение	разгрузка
5,25	650	600	20,98	384	—
10,49	585	520	26,23	—	434

значения ϑ . Первый участок можно приписать подавляющей роли развития высокоэластической деформации (элемент Фойгта) в модели тела Бургера, состоящего из последовательно соединенных элементов Максвелла и Фойгта, второй — разрушению структуры при приближении P к $P_s > P_k$. Из табл. 1 видно, что начальные значения ϑ процессов релаксации при нагружении и при разгрузке почти совпадают. Процесс нагружения системы рассматривали с позиции релаксации впервые для 2%-ного раствора НА [13], аналогичное поведение 8%-ного студня НА показывает, что оно

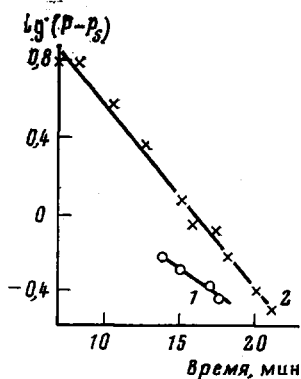


Рис. 6. Зависимость $\lg(P-P_s)=f(\tau)$ для интервала $\gamma_r < \dot{\gamma} < \gamma_s$ при $\dot{\gamma} \cdot 10^2 = 262,3$ (1) и 525 с^{-1} (2)

является общим для систем такого типа с сильно отличающейся степенью загущения.

Наряду с этим мы не встречали анализа зависимости $P(\dot{\gamma})$ в интервале понижения P от P_r к P_s , являющегося следствием явного разрушения структуры и постепенного релаксационного сокращения ее деформированных элементов [4]. На рис. 6 даны кривые $\lg(P-P_s)=f(\tau)$, из которых следует, что они на значительном протяжении практически линейны, т. е. релаксация в условиях непрерывного деформирования идет по экспоненте с постоянным временем релаксации. Это показывает, что при переходе через P_r разрушается определенная группа связей, после чего освобожденным элементам структуры свойственно соответствующее ϕ (абсолютные значения для кривой 2 $\phi=233$, для кривой 1 $\phi=445 \text{ с}$).

Выше было показано, что при повышенных $\dot{\gamma}=(2-5) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ модуль сдвига и напряжение сильно увеличиваются в процессе деформирования, а после снятия нагрузки ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) постепенно уменьшаются, стремясь к исходному значению. Эти изменения G' и P , построенные в виде релаксационных кривых $\lg P/P_s(\tau)$ и $\lg G'/G'_0(\tau)$, где $\tau=0$ в момент $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ позволяют вычислить времена релаксации $\phi^P, \phi^{G'}$. При этом наблюдали следующие особенности (табл. 2): при величинах деформации системы $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_s$ (>50 отн. ед.) релаксация как $P(\tau)$, так и $G'(\tau)$ идет быстрее, чем при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_r$ ($\dot{\gamma}=15$ отн. ед.), что объясняется уменьшением времени релаксации ϕ^P и $\phi^{G'}$ вследствие разрушения структуры

Таблица 2

Значения времен релаксации напряжения сдвига и модуля упругости после прекращения деформирования при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_r$ и $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_s$ при наибольших $\dot{\gamma}$

$\dot{\gamma} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	$\tau, \text{ мин}$	$\phi^P, \text{ с}$	$\phi^{G'}, \text{ с}$	$\dot{\gamma} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	$\tau, \text{ мин}$	$\phi^P, \text{ с}$	$\phi^{G'}, \text{ с}$
$\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_r$				$\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_s$			
262,3	5	420	1247	262,3	5	420	—
525	5	420	1247	525	5	377	1056
262,3	20	790	7174	262,3	20	782	1826
525	20	790	7174	525	20	692	1515
262,3	40	2260	—	262,3	40	1417	26 087
525	40	2260	—	525	40	931	13 043

системы при переходе через $\dot{\gamma}_r$. Наряду с этим величины времен релаксации ϕ^P и $\phi^{G'}$ при одинаковых временах τ не равны между собой в обоих случаях (как при $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_r$, так и при $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_s$) и оказываются более высокими для G' , чем для P . Это подтверждает, что структура системы в процессе деформирования существенно изменяется.

В настоящее время трудно достаточно надежно объяснить различие этих времен релаксации, можно лишь предположить, что при упрочнении возникают местные ориентированные участки структуры с дополнительными связями между частицами, особенно сильно влияющими на модуль. Не исключено также, что поскольку, согласно работе [21], обратимая деформация $\dot{\gamma}_s$ релаксирует значительно медленнее, чем тангенциальное напряжение, а модуль сдвига непосредственно связан с действием $\dot{\gamma}_s$, то ее более медленная релаксация приводит к замедленной релаксации G' по сравнению с P .

По резонансным кривым, полученным только при периодической деформации, вычислены такие параметры, как тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$, модуль потерь G'' , динамическая вязкость η' , декремент затухания λ и добротность Q . Все величины, кроме G' , сильно зависят от ω .

Зависимость многих параметров, отражающих потери энергии, от ω показывает, что в этих условиях скорость деформации студня соизмерима со скоростью ретардации (и, возможно, релаксации) и в целом в этом интервале ω система находится в начальной части зоны плато спектра времен релаксации (табл. 3).

Сравнение полученных величин $\operatorname{tg} \delta$ и G' для студней НА и желатины [12] показывает, что у студня НА величина $\operatorname{tg} \delta$ выше в 4–7 раз, чем у студней желатины, следовательно, диссипация энергии при быстрых («мгновенных») деформациях у первого намного больше, чем у вторых.

Таблица 3

Динамические реологические характеристики 8%-ного студня нафтената алюминия

$\omega_0, \text{с}^{-1}$	$\omega_r, \text{с}^{-1}$	λ	$\operatorname{tg} \delta$	$G', \text{Н/м}^2$	$G'', \text{Н/м}^2$	$\eta', \text{Па} \cdot \text{с}$	Q
56,57	62,5	0,2	0,082	220	18,00	0,29	12,15
13,95	32,0	1,2	0,375	220	87,50	2,58	2,66
3,85	23,0	2,7	0,620	220	155,00	6,70	1,61

Вместе с тем величины G' у студня НА ниже, чем у студней желатины, иногда на порядок, откуда следует, что густота сетки в студне НА и ее устойчивость во времени намного ниже, чем у студня желатины. Это может быть связано и с большей жесткостью частиц в студне желатины, построенных из спирализованных молекул, объединенных в более толстые частицы. В исследованном здесь студне НА цепи более гибкие, что обеспечивает их подвижность и способность к релаксации при низких $\dot{\gamma}$. В то же время кинепектическое упрочнение, оцениваемое по увеличению G' при однонаправленном деформировании, у студня НА выше в ~ 2 раза, чем у студня желатины [12]. Это обусловлено большей способностью цепей НА к развертыванию и образованию временных связей между ними, преимущественно между полярными группами, находящимися до деформации внутри клубкообразно свернутых цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Иовлева М. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 534.
2. Трапезников А. А. В кн.: Природа студнеобразного состояния полимеров. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1972, с. 11.
3. Трапезников А. А., Федотова В. А. Докл. АН СССР, 1951, т. 81, № 6, с. 1101.
4. Трапезников А. А., Федотова В. А. В кн.: Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 65.
5. Белугина Г. В., Трапезников А. А. Коллоидн. ж., 1958, т. 20, № 1, с. 3; Пестриков С. В., Родионова Н. В., Трапезников А. А., Пьянкова Н. В. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 12, с. 2613.
6. Трапезников А. А., Фролова Е. А., Зацепина Т. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1948.
7. Mc. Bain J. W., Working E. B. J. Phys. Colloid Chem., 1947, v. 51, № 4, p. 974.
8. Gray V. R., Alexander A. E. J. Phys. Colloid Chem., 1949, v. 53, № 1, p. 23.
9. Трапезников А. А. Коллоидн. ж., 1966, т. 28, № 5, с. 666.
10. Трапезников А. А., Тараненко В. Г. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 2, с. 409.
11. Trapeznikov A. A. In: Proc. of VII International Congress on Rheology. Gothenburg: Chalmers University Technology, 1976.
12. Нагаслаева С. Д., Трапезников А. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 836.
13. Трапезников А. А., Нагаслаева С. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 614.
14. Трапезников А. А., Шалопаликина Т. Г. Коллоидн. ж., 1963, т. 25, № 6, с. 703.
15. Трапезников А. А., Шлосберг Е. М. В кн.: Новые методы физико-химических исследований поверхностных явлений. М.: Изд-во АН СССР, 1950, вып. 1, с. 39.
16. Трапезников А. А., Лесина Г. Н., Короткина Т. И. Ж. физ. химии, 1972, т. 47, № 6, с. 1380.
17. Малкин А. Я., Леонов А. И. В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 98.
18. Трапезников А. А., Федотов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 10, с. 2386.
19. Баргенов Г. М., Бабурин С. В., Изыскон Б. М. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 5, с. 826.
20. Трапезников А. А., Пылаева А. Т. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1294.
21. Трапезников А. А., Лесина Г. Н. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, № 6, с. 1539.
22. Трапезников А. А., Пылаева А. Т. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, № 5, с. 1349.

KINEPECTIC REINFORCEMENT AND RELAXATION
OF COORDINATION-POLYMER JELLIES OF ALUMINIUM SOAPS

Khabarova T. I., Trapeznikov A. A.

S u m m a r y

The phenomenon of kinepectic reinforcement in flowing aluminium naphthanate jelly has been studied by the superposition of periodic and unidirectional deformations in the range of deformation rates including the region of the constant maximal viscosity and transition to the state corresponding to the «solid» characterized by the strength limit P_r . The degree of reinforcement following the dynamic modulus G' depends not only on the value of shear stress P , but also on the rate of deformation $\dot{\gamma}$. An increase of G' attains the sevenfold value. The change of relaxation times on various stages of deformation is discussed. Between P_r and stationary stress P_s , the relaxation is changed as an exponent on the significant part of the curve. Properties of naphthanate jellies are compared with properties of gelatine jellies.
