

## О сдвиговой прочности структурированной воды

© С.В. Стебновский

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: root@hydro.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 30 апреля 2003 г.)

Проведены экспериментальные исследования зависимости структурных характеристик воды от температуры (в диапазоне  $+20^{\circ}\text{C}-0$ ) при воздействии на нее локальных сдвиговых нагрузок. Установлено, что при температуре  $+8^{\circ}\text{C}$  вода имеет максимальную сдвиговую прочность ( $2 \cdot 10^{-2}$  Па) и максимальное время восстановления локального разрушения упорядоченности структуры ( $\approx 32$  с). На примере водного раствора хлорида натрия показано, что даже незначительная (0.08%) концентрация ионов существенно расширяет температурный диапазон упорядоченности структуры воды.

### Введение

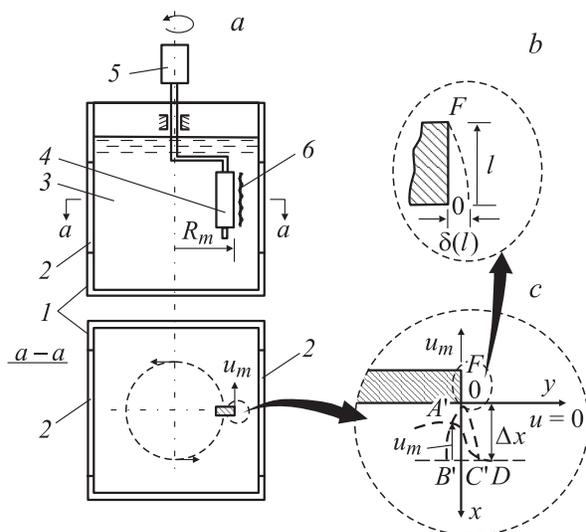
Известно [1], что существует класс веществ, которые могут находиться в состоянии жидких кристаллов, обладающих, с одной стороны, текучестью жидкостей, а с другой — молекулярной упорядоченностью и анизотропией ряда физических параметров, присущей твердым телам. Вещество, обладающее жидкокристаллическими (мезоморфными) свойствами при температуре ниже некоторого значения  $T_*$ , находится в твердом состоянии; при нагревании до  $T > T_*$  происходит его плавление и переход в мезоморфное состояние, а при достижении некоторой температуры  $T_{**} > T_*$  переходит в обычное жидкое состояние. Таким образом, это вещество находится в мезоморфном состоянии в определенном интервале температур  $T_* < T < T_{**}$ . Наряду с этим, как показали проведенные ранее экспериментальные исследования [2], полярные ньютоновские жидкости (вода, глицерин, этиловый спирт и др.) при определенных условиях обладают упорядоченной структурой, что согласуется с результатами работы [3], где экспериментально установлено наличие у воды и глицерина слабой сдвиговой упругости (следует отметить, что неньютоновский характер поведения глицерина при его медленном деформировании наблюдался в работе [4]). Согласно [2], вода в состоянии покоя имеет упорядоченную структуру при  $T < T_{**} \approx +19^{\circ}\text{C}$ , а при  $T > T_{**}$  молекулярная упорядоченность нарушается и структура воды переходит в „хаотическое“ состояние (т.е. при этом  $kT > \Delta U$ , где  $kT$  — средняя энергия теплового движения молекул,  $\Delta U$  — разность значений потенциальной энергии системы при различных взаимных ориентациях молекул). Таким образом, формально можно считать, что в диапазоне температур  $T_* = 0^{\circ}\text{C} < T < T_{**} \approx +19^{\circ}\text{C}$  вода обладает слабовыраженными мезоморфными свойствами.

В настоящей работе исследуется поведение структуры воды в диапазоне температур  $T_* < T < T_{**}$  при воздействии на нее локальных сдвиговых нагрузок. В опытах используются образцы водопроводной, дистиллированной и талой воды.

### Скоростной порог сдвигового разрушения упорядоченности структуры воды

Поскольку в равновесной упорядоченной структуре тиксотропных сред, к которым при  $T_* < T < T_{**}$  можно отнести воду [2], скорость распада надмолекулярной структуры равна скорости ее восстановления [5], то очевидно, что условием разрушения упорядоченности структуры воды в мезоморфной фазе является превышение скорости разрыва связей (между молекулами или ассоциатами) над скоростью их восстановления. С учетом этого производилась оценка порогового значения скорости деформации сдвига  $\dot{\epsilon}_\tau = \dot{\epsilon}_\tau^*$ , при которой начинается нарушение упорядоченности структуры воды.

Исследования производились на стенде, принцип работы которого показан на рис. 1, а. Здесь 1 — термостатированная кювета с прозрачными окнами 2, заполненная водой 3. Параллельно оси симметрии кюветы



**Рис. 1.** Схема эксперимента по определению порогового значения скорости сдвиговой деформации, при которой происходит разрушение упорядоченности структуры воды.

расположена пластинка 4; вращение пластинки вокруг оси симметрии кюветы осуществляется от электропривода 5, снабженного счетчиком угловой скорости и редуктором, позволяющим варьировать скорость вращения  $\omega$  от 0.01 до  $5\text{ s}^{-1}$ . В процессе вращения пластинки в окрестности ее внешней кромки, имеющей линейную скорость  $u_m = \omega R_m$  (рис. 1, а), образуется зона с максимальным значением градиента скорости вращательного движения жидкости, где при определенных значениях  $u_m$  наблюдается формирование свилей б (рис. 1, а), т.е. оптической неоднородности, соответствующей процессу нарушения упорядоченности структуры воды [2]. Здесь  $R_m = 1\text{ cm}$  — расстояние от внешней кромки пластинки до оси вращения. Регистрация оптической неоднородности жидкости осуществлялась с помощью теневой установки и видеокамеры (метод регистрации оптической анизотропии жидкости аналогичный описанному в [2]).

Очевидно, что скорость деформации сдвига в окрестности внешней кромки пластинки  $\dot{\epsilon}_\tau$  равна  $\nabla_y u$  — производной скорости по координате  $y$  (рис. 1, б), перпендикулярной направлению движения пластинки в фиксированный момент времени  $t$ . Оценка  $\nabla_y u$  производилась следующим образом. При медленном вращении пластинки можно считать, что жидкость, примыкающая к ее участку  $OA \ll R_m$ , перемещается вместе с пластиной с линейной скоростью, примерно равной  $u_m$ . Следовательно, плоскость  $OC$  отделяет подвижную массу жидкости от покоящейся ( $u = 0$ ). Тогда, согласно [6] вдоль  $OC$  формируется переходный слой  $BOD$ , в котором происходит сопряжение скорости  $u = u_m$  с  $u = 0$ . Ширину переходного слоя можно оценить по формуле [6]

$$\Delta y = 7(\nu \Delta x / u_m)^{1/2},$$

где  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости жидкости,  $\Delta x$  — расстояние от кромки пластинки (точка 0) до точки, где определяется ширина переходного слоя  $\Delta y = BD$ , и с учетом этого можно записать  $\nabla_y u \simeq u_m / \Delta y$ . Однако из этой оценки следует  $\nabla_y u \rightarrow \infty$  при  $\Delta x \rightarrow 0$ , и поэтому необходимо учесть, что в процессе перемещения пластинки на ее торцевой поверхности  $OF$  (рис. 1, в) формируется погранслой, толщину которого в точке 0 можно определить из соотношения [6]  $\delta = 1.72(\nu l / u_m)^{1/2}$ , где  $l$  — толщина пластинки. С учетом этого при  $\Delta x \rightarrow 0$   $\Delta y \rightarrow \delta$  и соответственно скорость сдвиговой деформации определяется по формуле

$$\dot{\epsilon}_\tau = \nabla_y u \simeq \frac{u_m}{\delta} = \frac{u_m^{1/2}}{1.72(\nu l)^{1/2}}.$$

На рис. 2 приведен экспериментальный график 1, характеризующий зависимость от температуры минимального значения скорости сдвигового деформирования  $\dot{\epsilon}_\tau^*$ , при которой начинается разрушение упорядоченной структуры воды (данные по водопроводной воде). Согласно этому графику, максимальная прочность упорядоченной структуры воды, определяемая предельным

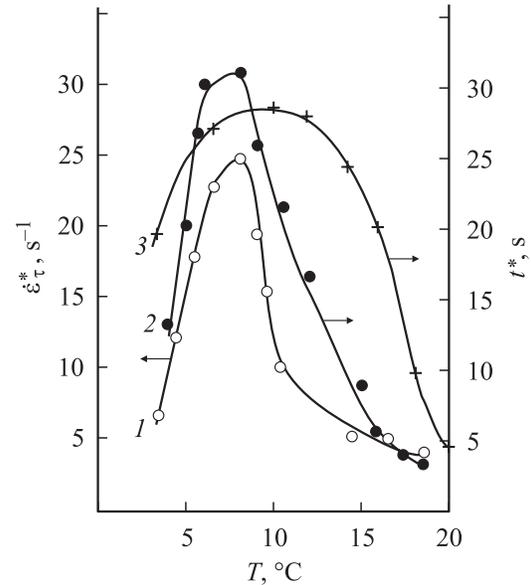


Рис. 2. Температурная зависимость: 1 — скорости сдвиговой деформации воды  $\dot{\epsilon}_\tau^*$ , при которой начинает разрушаться ее структура; 2 — времени „залечивания“ локальных зон разрушения структуры водяного образца  $t^*$ ; 3 — времени „залечивания“ локальных зон разрушения структуры образца 0.08% раствора хлорида натрия в воде  $t^*$ .

значением напряжения сдвига  $\tau^* = \mu \dot{\epsilon}_\tau^*$  ( $\mu$  — сдвиговая вязкость воды) соответствует температуре  $+8^\circ\text{C}$  ( $\tau^* \simeq 2 \cdot 10^{-2}\text{ Pa}$ ) и снижается при дальнейшем убывании температуры (по крайней мере при  $T \rightarrow +3^\circ\text{C}$ ), что, по-видимому, обусловлено особенностью процесса эволюции структуры воды при приближении к точке кристаллизации.

В целом следует отметить достаточно высокое пороговое значение  $\dot{\epsilon}_\tau^*$ , которое, по-видимому, и является причиной того, что, как показывают специально проведенные исследования, вода в диапазоне температуры  $T_* < T < T_{**}$  сохраняет упорядоченность структуры в режиме ламинарного струйного течения по крайней мере при числах Рейнольдса ( $Re$ ) до  $10^3$ .

### Температурная зависимость времени восстановления разрушенной структуры воды в мезоморфном состоянии

Ранее было показано [2], что нарушение упорядоченности структуры воды, обусловленное локальным сдвиговым деформированием водяного образца при  $T = +17^\circ\text{C}$ , „залечивается“ за время  $t^* = 3\text{--}4\text{ s}$ . Если же произвести разрушение упорядоченности структуры воды во всем объеме образца, то ее полное восстановление продолжается по крайней мере более 1 h, т.е. при  $T = +17^\circ\text{C}$  вода обладает слабовыраженным тиксотропным свойством. Возникает вопрос, как будет протекать процесс „залечивания“ локальных зон разру-

шения упорядоченности структуры воды при понижении ее температуры, в том числе при  $T \rightarrow T_{**}$ .

Для проведения этих исследований использовалась методика, разработанная в [2], но при этом исследуемый водяной образец помещался в термостатированную кювету, позволяющую поддерживать постоянной температуру образца в интервале значений от  $+1$  до  $+20^\circ\text{C}$ . Результаты проведенных опытов с водопроводной водой представлены на рис. 2 в виде графика 2, из которого следует, что время восстановления локальных разрушений упорядоченности структуры воды имеет максимум  $t_m^* = 33$  с при  $T = +8^\circ\text{C}$ , так же как и график 1.

Таким образом, при температуре  $+8^\circ\text{C}$  вода имеет наивысшую структурную прочность и наибольшее время восстановления локальных разрушений упорядоченности ее структуры. Опыты с образцами дистиллированной и талой воды показали практически такие же результаты (разброс экспериментальных точек для всех трех типов водяных образцов не превышает 7%).

Следует отметить, что даже незначительное содержание ионов в воде существенно влияет на уровень ее структурной упорядоченности. На рис. 2 приведен график 3 зависимости  $t^*$  от температуры для 0.08% раствора NaCl в дистиллированной воде, который заметно отличается от аналогичной зависимости для чистого дистиллята, совпадающего с графиком 2. При этом установлено, что у 0.08% раствора хлорида натрия структурная упорядоченность сохраняется по крайней мере до  $+50^\circ\text{C}$ . По-видимому, это связано с тем, что ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , имеющие высокую поверхностную плотность заряда, прочно связывают молекулы воды в гидратной оболочке [7], а это увеличивает содержание в растворе структурированных ассоциатов.

## Заключение

Таким образом, проведенная серия экспериментов позволила установить следующее. Графики зависимостей  $\dot{\varepsilon}_\tau^*$  и  $t^*$  от температуры имеют максимумы в точке  $T = +8^\circ\text{C}$ , т.е. при этой температуре у воды наиболее высокая сдвиговая прочность упорядоченности структуры и наиболее медленный процесс „залечивания“ локальных зон разрушенной упорядоченности структуры. Можно предположить, что с понижением температуры до  $+8^\circ\text{C}$  растет степень упорядоченности структуры воды и соответственно необходимо более интенсивное напряжение  $\tau = \mu \dot{\varepsilon}_\tau$  для ее разрушения.

Однако, после разрушения более упорядоченной структуры воды необходимо и больше времени для ее восстановления. Это не объясняет причину снижения уровней  $\dot{\varepsilon}_\tau$  и  $t^*$  при дальнейшем убывании температуры, т.е. при  $T < +8^\circ\text{C}$ . Возможно, с приближением к точке замерзания воды начинает проявляться некоторая особенность механизма перестройки ее структуры перед началом процесса кристаллизации.

Достаточно высокий уровень пороговых значений скорости сдвигового деформирования воды ( $\dot{\varepsilon}_\tau^* > 4 \text{ s}^{-1}$ ) объясняет наблюдаемый экспериментальный эффект: при  $T < T_{**}$  в процессе струйного ламинарного течения воды (т.е. при низких градиентах скорости вдоль радиуса струи) упорядоченность ее структуры сохраняется практически до  $\text{Re} \simeq 10^3$ .

Установлено, что даже слабая концентрация ионов существенно влияет на степень упорядоченности структуры воды, повышая пороговое значение температуры ее аморфизации  $T_{**}$ . Так, в случае 0.08% водного раствора хлорида натрия  $T_{**} > +50^\circ\text{C}$ , поэтому, например, плазма крови, содержащая около 0.9% NaCl, должна обладать мезоморфным свойством, по крайней мере до температуры  $+50^\circ\text{C}$ .

## Список литературы

- [1] Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1966. 126 с.
- [2] Стебновский С.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 24–27.
- [3] Апакашев Р.А., Павлов В.В. // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 1. С. 3–7.
- [4] Думанский И.А., Хайленко Л.В. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 6. С. 426–428.
- [5] Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1989. 238 с.
- [6] Бэтчелор Д. Введение в динамику жидкостей. М.: Мир, 1973. 758 с.
- [7] Самойлов А.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 218 с.