

***СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ***



И хоть мгновенно вино, когда цедишь его протекает,
Но потихоньку идет и сочится ленивое масло;
Иль потому, что его, очевидно крупней элементы,
Иль крючковатей они и спутаны больше друг с другом;
И получается так, что не могут достаточно быстро
Связь меж собой разорвать по отдельности первоначала
И вытекать, проходя чрез отверстие каждое порознь.

Лукреций. О природе вещей. – М.: Изд-во Академии
наук СССР, 1958.- 259 с

При изменении температуры, введении электролитов, механическом воздействии, увеличении концентрации дисперсной фазы свойства коллоидного раствора постепенно изменяются до тех пор, пока не наступит *коагуляция*. В процессе коагуляции в результате взаимодействия коллоидных частиц происходит *структурообразование*, т.е. образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы. Под *структурой* тел обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, мелких частиц. Таким образом, системы, образующиеся в результате коагуляции коллоидных растворов, а также концентрированные растворы ВМС являются *структурированными*. К ним относятся почва, глины, цементы, большинство пищевых продуктов, краски, смазки, косметические изделия и т.д. Следует отметить, что многие фармацевтические и биологические препараты, в том числе и кровь, также могут проявлять свойства структурированных жидкостей.

Структурообразование – процесс слипания (агрегирования) частиц золя или суспензии по нестабилизированным участкам и образование пространственной сетки, в петлях которой находится дисперсионная среда.

Процессы структурообразования в дисперсных системах обусловлены их неравновесностью и стремлением к снижению поверхностной энергии. Первичным актом структурообразования является возникновение контакта между соседними частичками дисперсной фазы, а конечным результатом может быть или расслоение системы, как при обычной коагуляции, или возникновение пространственной структуры, пронизывающей всю дисперсную систему. Последнее приводит к иммобилизации жидкой дисперсионной среды, при этом система приобретает новые механические свойства, отличные от свойств веществ дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Коллоидному структурообразованию способствуют повышение объемной доли дисперсной фазы, степени дисперсности и анизодиаметричности частичек, а также все факторы вызывающие понижение стабильности системы.

Тип и свойства структур, образующихся в коллоидных системах, зависят от характера сил взаимодействия между частицами дисперсной фазы. По П.А. Ребиндери все структуры подразделяются на два типа: *конденсационно-кристаллизационные* и *коагуляционные*.

Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для систем с твердой дисперсионной средой, т.е. для *связнодисперсных* систем. Их образование, отвечает коагуляции *в первичном минимуме потенциальной кривой* взаимодействия частиц дисперсной фазы. В конденсационно-кристаллизационных системах частицы связаны химическими силами, действующими на малых расстояниях (единицы Å), поэтому происходит их срастание с образованием жесткой объемной структуры. Подобные структуры придают телам такие свойства как прочность, хрупкость и упругость. Для них характерно разрушение без обратимого восстановления структуры

Коагуляционные структуры типичны для *свободнодисперсных систем* с жидкой дисперсионной средой. Они образуются при коагуляции, соответствующей *вторичному минимуму на потенциальной кривой*, в результате дальнего межмолекулярного взаимодействия частиц на расстояниях порядка 100 \AA , т.е. за счет сил Ван-дер-Ваальса. Образованию коагуляционных структур благоприятствует несферическая форма частиц дисперсной фазы и наличие на их поверхности лиофобных участков. Отличительной особенностью подобных систем является существование между частицами дисперсной фазы прослойки дисперсионной среды в виде тонких сольватных оболочек, что обуславливает небольшую прочность и ярко выраженные пластические свойства коагуляционных структур. Такие системы легко разрушаются под воздействием внешних факторов, например под действием ультразвука, при нагревании или при перемешивании.

Для коагуляционных структур характерны специфические свойства: тиксотропия и синерезис. *Тиксотропия* – это способность системы к восстановлению структуры после ее механического разрушения. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между частицами дисперсной среды, а ее тиксотропное восстановление – в возобновлении этих контактов вследствие подвижности среды и броуновского движения частиц. Например, 10%-я суспензия бентонитовой глины представляет собой твердообразное тело, которое не течет под действием силы тяжести. После встряхивания суспензия разжижается и легко вытекает из сосуда. Через определенное время в спокойном состоянии она снова превращается в твердообразную структурированную систему.

Тиксотропия играет большую роль в природе и технике. Присутствие в грунте небольших количеств тиксотропных глин может служить причиной оползней и пывунов. Тиксотропию необходимо учитывать при перекачке суспензий, которые могут затвердевать при возможной остановке насосов. На этом явлении основана также техника применения масляных красок, замазок, пластилина и т.п. Явление противоположное тиксотропии, т.е. возрастание прочности структуры со временем при действии напряжения сдвига, называется *реопексией*.

Для коагуляционных структур характерно *старение* во времени, которое проявляется в постепенном упрочнении структуры, ее сжатии и высвобождении части жидкости из структурной сетки, что может привести к своеобразному разделению системы на две фазы: более концентрированный студень и растворитель, содержащий некоторое количество частиц дисперсной фазы. Это явление получило название *синерезис*.

Многим структурированным системам свойственно самопроизвольное сжатие структурной сетки, сопровождающееся выделением некоторой части жидкости. Этот процесс называется **синерезисом**. В процессе синерезиса число связей между элементами структурной сетки увеличивается, сами элементы сближаются, а ячейки между ними уменьшаются. В результате упрочняется структура, повышается ее жесткость и уменьшается объем. Тиксотропные структуры после синерезиса обычно теряют свойство обратимости – превращаются в структуры нетиксотропные.

Факторы, уменьшающие гидратацию частиц (добавление электролита или спирта) и увеличивающие интенсивность броуновского движения (повышение) температуры), содействуют установлению связей между частицами и поэтому ускоряют синерезис.

Синерезис – довольно распространенное явление. Так, черствение хлеба – результат выделения из студня, каковым является хлеб, части воды, структура студня становится более прочной и более жесткой. Черствение хлеба нельзя рассматривать как уменьшение количества воды в результате высыхания, это подтверждается тем, что хлеб черствеет и в атмосфере, насыщенной водяным паром. Крахмальный клейстер при стоянии выделяет воду, объем его уменьшается, клеящая способность снижается

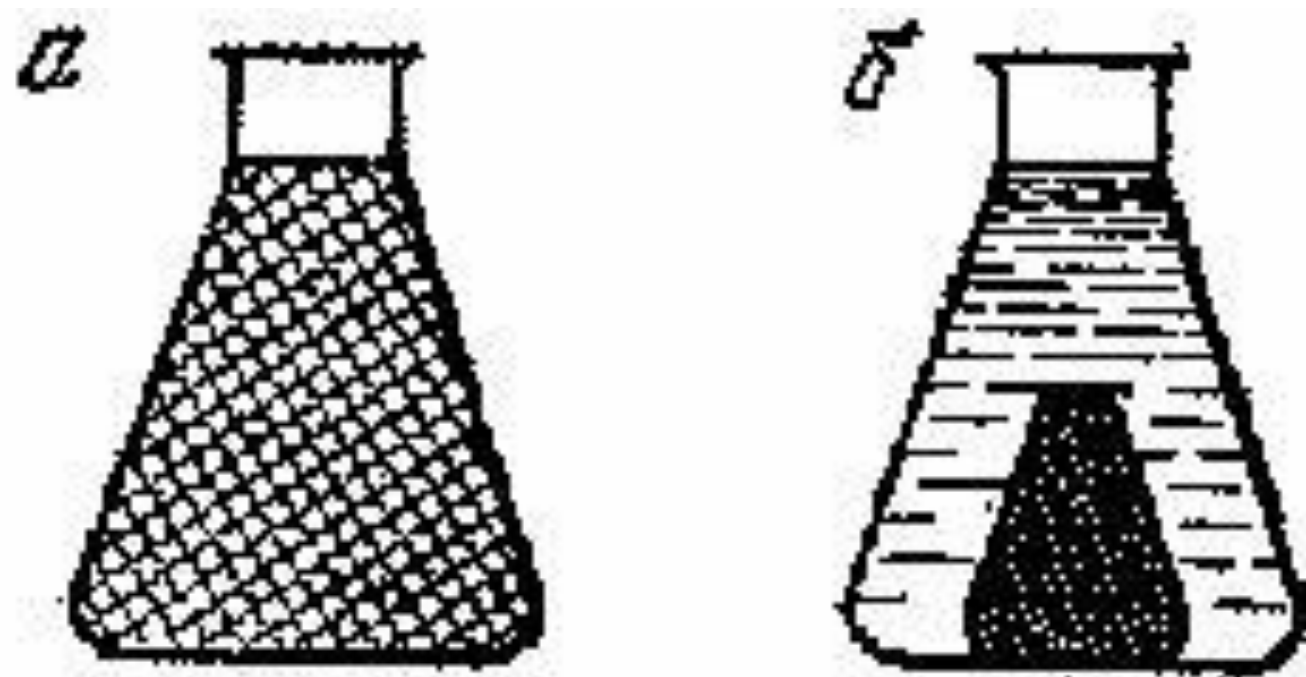


Рис. 7.3 Явление синерезиса: а- гель до синерезиса; б- разделение геля на две фазы.

Процесс синерезиса можно объяснить, исходя из следующих соображений. При студне - и гелеобразовании в системе возникает рыхлая сетчатая структура, в петлях которого находится много иммобилизованного растворителя.

Структурная сетка сначала создается в результате небольшого числа контактов макромолекул или частиц дисперсной фазы. Наблюдающееся с течением времени упрочнение геля или студня и одновременное повышение упругих и эластичных свойств является следствием увеличения числа контактов дисперсной фазы. Увеличение числа контактов способствует уплотнению структурной сетки, ее стягиванию. Это уменьшает объем геля или студня, упорядочивает его структуру и выдавливает из него часть иммобилизованного растворителя. В конце концов, когда достигается предел уплотнения и упорядочения структуры системы, синерезис прекращается.

Синерезис

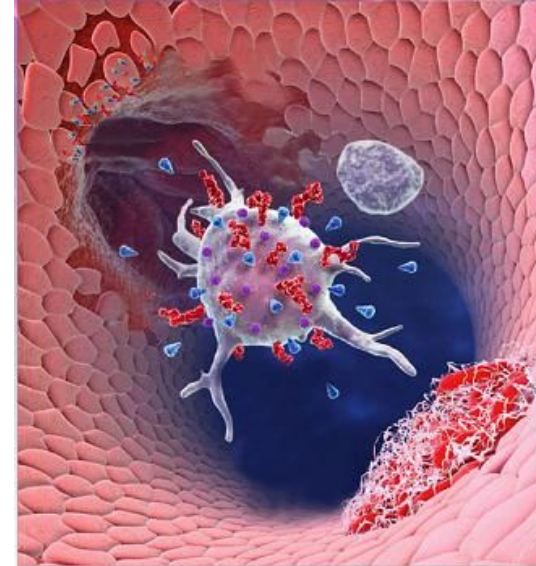


Синерезис
определяет сроки
годности пищевых,
медицинских
и косметических
гелей.

Гемофилия – заболевание
несвертываемости крови.

Самопроизвольное
уменьшение объема геля,
сопровожающееся
отделением жидкости.

Биологический синерезис
сопровождается
свертываемостью крови.



Образование периодических коллоидных систем

Периодические коллоидные структуры — высокоорганизованные коллоидные структуры, имеющие определённый порядок расположения дисперсных частиц относительно друг друга. Это самоорганизованные системы. Они представляют собой квазикристаллы, то есть структуры с дальним порядком.

Слои Шиллера — коагуляционные осадки пластинчатых частиц. Имеют толщину около 100 нм. Располагаются параллельными горизонтальными слоями.

Тактоиды — анизотропные стержнеобразные агрегаты дисперсных частиц. Образуются при достаточно высокой концентрации золь, частицы которых сами имеют анизотропную форму (вирусы, бактерии...).

Биконтинуальные дисперсные системы (набухание глины в слабощелочных растворах)

Кольца и слои Лизеганга

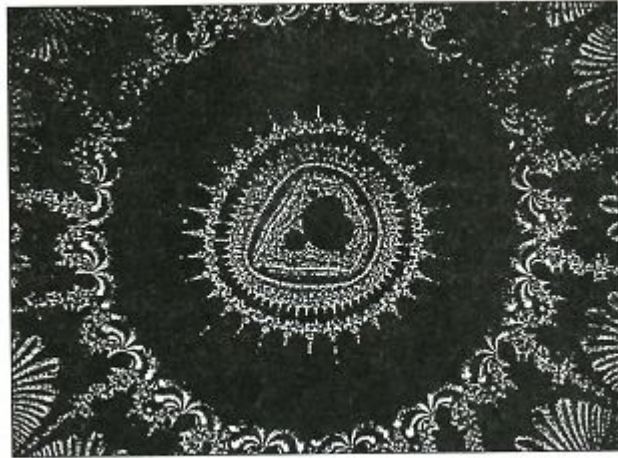


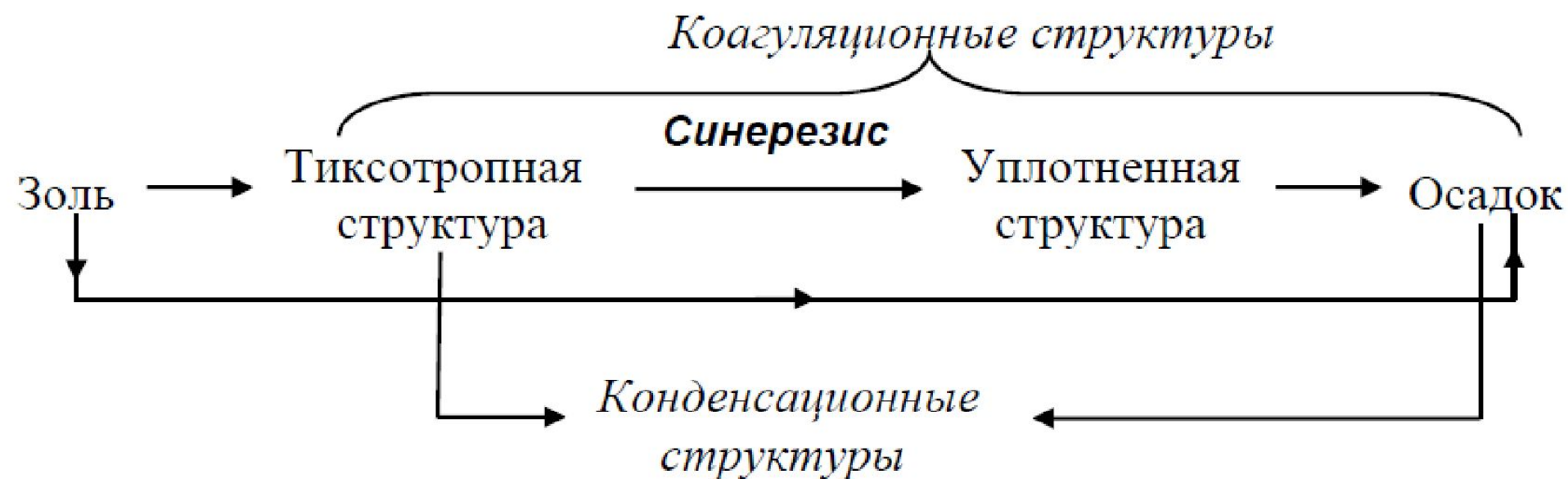
Рис. 10.3. Периодическая коллоидная структура (кольца Лизеганга)



- концентрические кольца или ритмически перемежающиеся полосы, возникающие в результате периодического осаждения каких-либо соединений при диффузии в гелевых средах.

Этот тип периодической коллоидной структуры открыт Р. Лизегангом (1896 г.) на гелях желатины с добавкой бихромата калия. На поверхность геля наносят каплю раствора соли Ag. Вокруг места нанесения капли появляются кольца бихромата Ag.

Наибольший практический интерес представляет изучение зависимости структурно-механических свойств дисперсной системы от концентрации дисперсной фазы. По мере увеличения концентрации системы проходят через ряд состояний – от истинно жидких (золи) через структурированные жидкости, гели, к твердообразным телам. Структурообразование (или старение) в коллоидах происходит вследствие их термодинамической неустойчивости и сопровождается процессом самопроизвольного сцепления частиц и уменьшением поверхности раздела фаз, а, следовательно, снижением свободной поверхностной энергии системы. Протекание этих процессов приводит к потере агрегативной устойчивости и увеличению прочности дисперсной системы.



Процесс старения коллоидной системы можно представить схемой 1, согласно которой образование из золя осадка (*геля*) возможно двумя путями. Первый путь заключается в застудневании – формировании сначала *тиксотропной*, а затем в результате синерезиса, уплотненной структуры. Вторым путем приводит к образованию осадка, минуя указанные стадии. Тиксотропная и уплотненная структура, а также осадок являются коагуляционными системами. Гели, образованные из растворов ВМС, называются *студнями*.

С течением времени сольватные оболочки в местах контакта частиц утончаются и могут совсем исчезнуть. Частицы будут срастаться, образуя конденсационно-кристаллизационные структуры. Возможны случаи, когда подобная структура образуется непосредственно из тиксотропной структуры.

Обычно в коллоидных системах образуются *структуры смешанного типа*, в которых в первый период преобладают коагуляционные контакты. Постепенно эти связи между частицами упрочняются, и происходит переход к конденсационно-кристаллизационной структуре.

Реология (от греч rheos – течение и logos – учение)
наука о деформациях и течениях сплошных сред.

Сам же термин «*Реология*» появился в середине тридцатых годов XX века, хотя первыми исследованиями реологии, известными в настоящее время, можно назвать работы египтянина Аменемхета, жившего примерно в 1540 г. до н.э. При конструировании водяных часов он вводил поправку на изменение вязкости воды из-за значительного перепада между дневной и ночной температурой. Собственно *реология* изучает механические свойства систем по проявлению деформации под действием внешних напряжений. Методы *реологии* широко используют для исследования молекулярной структуры и описания вязких свойств самых различных систем.

Методами реологии изучают структурно-механические свойства реальных систем, в том числе и дисперсных.

Под **структурой** понимают пространственное взаимное расположение составных частей системы (атомов, молекул, коллоидных частиц).

Структура разбавленных ДС похожа на структуру истинных растворов (различия в размерах частиц ДФ в ДС и молекул растворенного вещества в истинных растворах). Взаимодействие частиц может приводить к коагуляции. В процессе коагуляции происходит образование связей. Возникает пространственная структурная сетка. Свободнодисперсная система переходит в связнодисперсную изменяются структурно-механические свойства.

Основным методом реологии является изучение **деформации** под действием напряжений.

Вязкость подсолнечного масла при различных скоростях деформации

γ', c^{-1}	0,4	10,4	200,4	3255,0
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	35,6	1,7	0,11	0,03

Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам

Тип ДС	$E, \text{Па}$	$\eta, \text{ПА с}$	$\eta/E, \text{с}$	ДС
Свободно-дисперсная ДС	<10	<10	<10	Т/Ж, Ж/Ж золи, суспензии, эмульсии
Связно-дисперсная ДС	$10 - 10^4$	$10^2 - 10^6$	$10 - 100$	Т/Ж, гели, жидкие кристаллы, концентрированные эмульсии
Твердые ДС	$>10^4$	$>10^6$	>100	Ж/Т, Г/Т, Т/Т, твердые пены, сплавы, КОМПОЗИТЫ

Деформация - относительное смещение точек системы при которых не нарушаются ее сплошность.

Деформации делятся на **упругие** и **остаточные**.

При упругих деформациях после снятия нагрузки тело принимает прежнюю форму.

Остаточные - в системе остаются необратимые изменения.

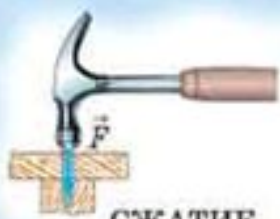
Остаточная деформация после которой не происходит разрушения тела называется **пластической**.

ВИДЫ ДЕФОРМАЦИЙ

ДЕФОРМАЦИИ В БЫТУ



РАСТЯЖЕНИЕ

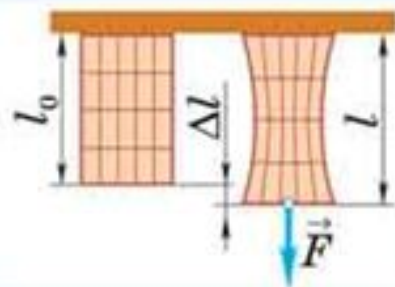


СЖАТИЕ

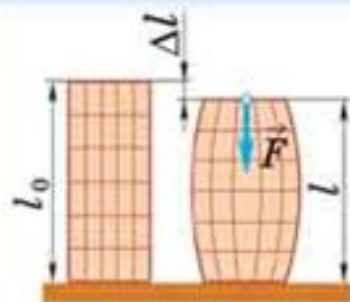


СДВИГ

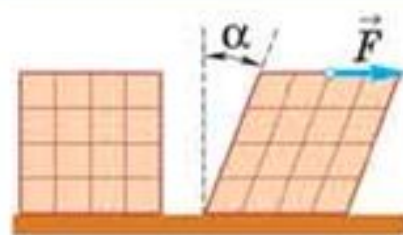
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ



$$\epsilon_l = \frac{\Delta l}{l_0}$$

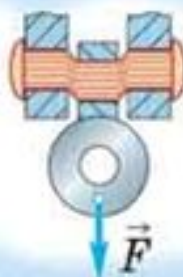


$$\epsilon_l = \frac{\Delta l}{l_0}$$



$$\epsilon_\alpha = \operatorname{tg} \alpha$$

ДЕФОРМАЦИИ В ТЕХНИКЕ



Деформация возникает под действием **напряжения** которое определяется отношением силы к площади на которую оно действует.

$$P = \frac{F}{S}$$

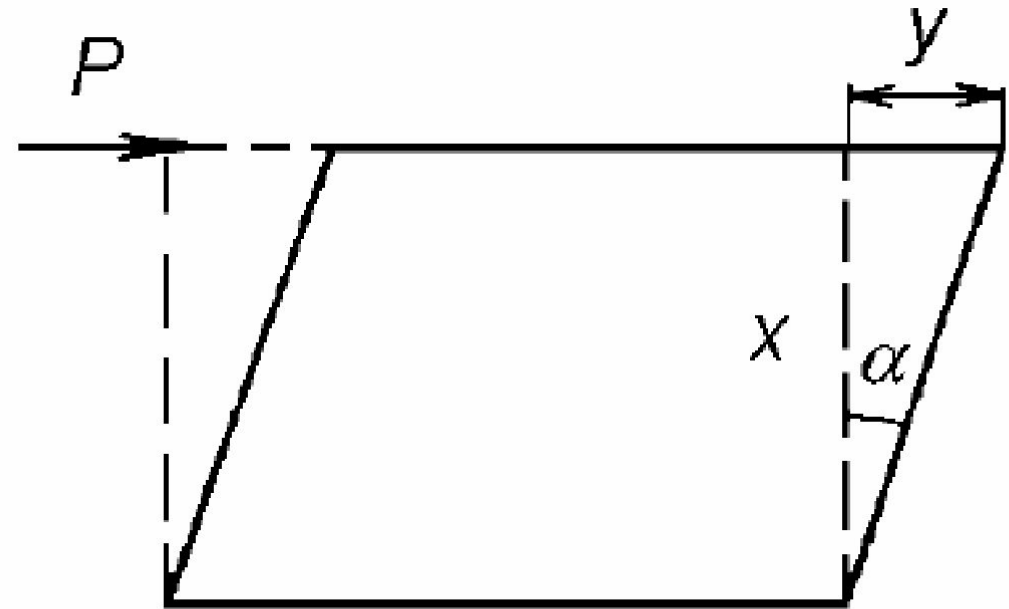
Можно выделить две составляющие напряжения, нормальное и тангенциальное, им соответствуют деформации **растяжения (сжатия)** и **сдвига**. Все остальные виды деформаций можно представить как сочетание этих основных деформаций.

Величину деформации характеризуют безразмерными величинами:

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l_0} \text{ - относительное удлинение;}$$

В случае деформации сдвига:

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx}$$



Вязкость

Если привести в движение пластинку, погруженную в жидкость, она увлекает с собой ближайшие молекулы жидкости, которые вследствие сил адгезии связаны с пластинкой и движутся с той же скоростью. Эти молекулы взаимодействуют с соседними молекулами жидкости, те – со своими соседями, и таким образом вся жидкость начинает двигаться, причем наиболее быстро движутся слои в непосредственной близости от пластинки, а скорость других падает по мере удаления от нее.

Так как два соседних слоя имеют различную скорость, более быстрый стремится увлечь за собой более медленный, а тот в свою очередь стремится замедлить более быстрый. В результате возникает сила трения

Величина силы трения выражается законом Ньютона:

$$F_T = \eta S \frac{\Delta u}{l}$$

В Международной системе (СИ) единицей динамической вязкости является *Паскаль-секунда*

$$1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 1 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = 1 \text{ кг} / (\text{м} \cdot \text{с}) = 10 \text{ П},$$

1-я аксиома реологии – при всестороннем равномерном сжатии все тела ведут себя как идеальные упругие тела

2-я аксиома реологии – любая материальная система обладает всем набором реологических свойств: **упругость, пластичность, вязкость, прочность**

Есть **3** основных параметра в реологии: модуль упругости сдвига **G** (или модуль Юнга **E**), вязкость η , предельное напряжение сдвига $\tau^* = P_T$ (предел текучести).

Реологические уравнения устанавливают связь между P и $\dot{\gamma}$

Существует три основных модели описывающих три идеальные системы:

1. Идеально упругое тело Гука $P=E\gamma$ (E - модуль Юнга)

2. Идеально вязкая жидкость

$$P = \eta \dot{\gamma}$$

3. Идеально пластическое тело

$$P < P_T \quad \dot{\gamma} = 0 \quad P > P_T \quad \dot{\gamma} > 0$$

Идеально упругое тело является *консервативной системой* (сообщаемая системе деформирующей силой энергия не переходит в энергию теплового движения).

В случае идеально вязкой жидкости и идеально пластического тела механическая энергия переходит в тепловую энергию.

Более сложные модели составляют из основных, как из элементов.

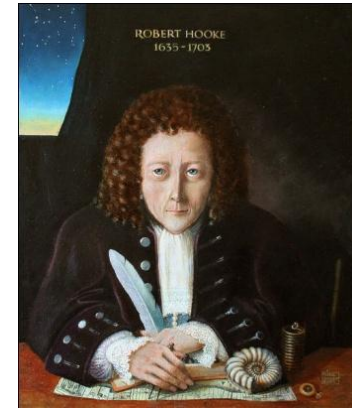
Идеально упругое тело Гука

(консервативная система)

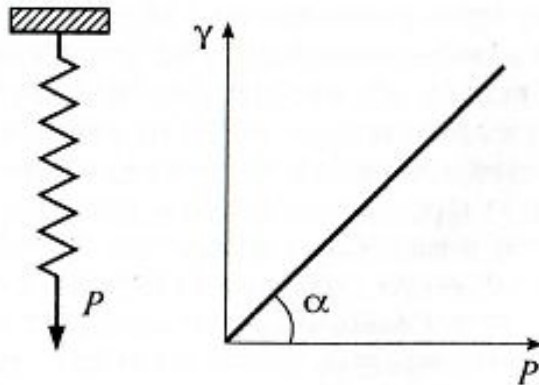
E – модуль упругости (модуль Юнга)

(СИ: Па; СГС дин/см²);

деформации происходят со скоростью звука.



1635-1703



Модель идеально упругого тела Гука

$$P = E \gamma \quad \gamma = P/E$$

Энергия единицы объема упруго деформируемого тела:

$$W = \int_0^{\gamma} P d\gamma = E\gamma^2/2 = P^2/2E$$

Идеально вязкое тело Ньютона

(диссипативная система)

$$P = \eta du/dy; \quad du/dy - \text{градиент скорости};$$

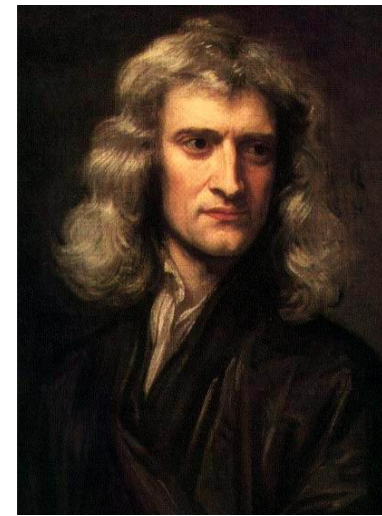
$$du/dy = d^2x/(dy dt) = d^2x/dtdy = d(dx/dy)/dt = d\gamma/dt$$

$d\gamma/dt$ – скорость деформации сдвига

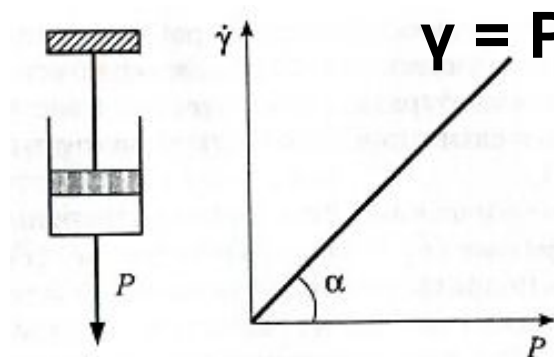
$$P = \eta d\gamma/dt = \eta \gamma'$$

Единицы измерения вязкости: СИ – η - вязкость Па·с;

СГС - пуаз (П); 1 Па·с = 10 П



1643-1727



Модель идеально вязкого тела Ньютона

Энергия, рассеиваемая в единице объема тела в единицу времени:

$$W' = P \cdot \gamma' = \eta \cdot \gamma'^2$$



Шарль Огюстен де Кулон
(*Charles-Augustin de Coulomb*, 1736-1806)

Идеально пластическое тело Сен-Венана - Кулона (диссипативная система) (сухое трение):



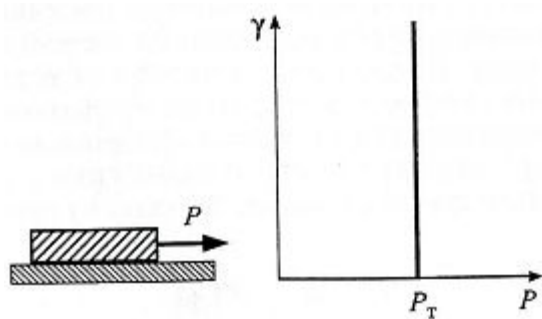
Барре де Сен-Венан
Barré de Saint-Venant
(1797—1886)

$$P < P_T \quad \gamma = 0; \quad \gamma' = 0$$

$$P = P_T \quad \gamma > 0; \quad \gamma' > 0$$

Энергия, рассеиваемая в единице
объема тела в единицу времени:

$$W' = P_T \cdot \gamma'$$



Модель идеально пластического тела Сен-Венана—Кулона

Идеально упругое тело Гука представляют в виде пружины (Рисунок 6). В соответствии с законом Гука деформация в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига P :

$$\gamma = P / E \text{ или } P = E \gamma, \quad (8)$$

где E - коэффициент пропорциональности, или модуль Юнга.

Модуль Юнга E является характеристикой материала (его структуры), количественно отражающей его упругие свойства (жесткость). Из уравнения (8) следует, что единицами модуля Юнга являются Паскаль (СИ) и дин/см² (СГС), т.е. те же, что и для напряжения, так как величина γ безразмерна. Модуль Юнга можно определить по тангенсу угла наклона ее прямой, характеризующей зависимость деформации γ от напряжения (см. рисунок 6, б). Модуль упругости составляет для молекулярных кристаллов - 10^9 Па, для ковалентных кристаллов и металлов - 10^{11} Па и более. После снятия нагрузки

идеально упругое тело Гука мгновенно переходит в первоначальное состояние (восстанавливает форму). Принято считать, что для реальных упругих тел этот переход происходит со скоростью, большей скорости распространения звука в них.

Моделью идеально пластического тела Сен-Венана-Кулона является находящееся на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от нормальной (перпендикулярной поверхности) силы (Рисунок 7). В основе этой модели лежит закон внешнего (сухого) трения, в соответствии с которым деформация отсутствует, если напряжение сдвига меньше некоторой величины P_T , называемой пределом текучести, т.е. при

$$P < P_T, \gamma = 0 \text{ и } \dot{\gamma} = 0. \quad (9)$$

Если напряжение достигнет предела текучести, то развиваемая деформация идеально пластического тела не имеет предела, и течение происходит с любой скоростью, т.е. при

$$P = P_T, \gamma > 0 \text{ и } \dot{\gamma} > 0. \quad (10)$$

При условии $P = P_T$ структура идеального пластического тела разрушается, после чего сопротивление напряжению полностью отсутствует.

Сравнение идеальных элементов (реологических моделей) показывает, что энергия, затраченная на деформацию упругого тела Гука, возвращается при разгрузке (после прекращения действия напряжения), а при деформации вязкого и пластического тел энергия превращается в теплоту. В соответствии с этим тело Гука принадлежит к консервативным системам, а другие два к диссипативным (теряющим энергию).

Многообразные реологические свойства реальных тел можно моделировать с помощью различных сочетаний рассмотренных идеальных моделей. Сложные модели состоят из нескольких идеальных моделей (элементов), соединенных между собой последовательно или параллельно.

Моделирование реологических свойств тел

A) Последовательное соединение: $P = P_1 = P_2 = \dots = P_n$

$$Y = Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n; \quad Y' = Y'_1 + Y'_2 + \dots + Y'_n$$

B) Параллельное соединение: $P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$

$$Y = Y_1 = Y_2 = \dots = Y_n; \quad Y' = Y'_1 = Y'_2 = \dots = Y'_n$$

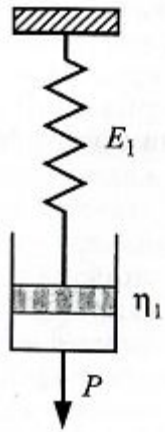
Модель Максвелла:

последовательное соединение
элементов Гука и Ньютона

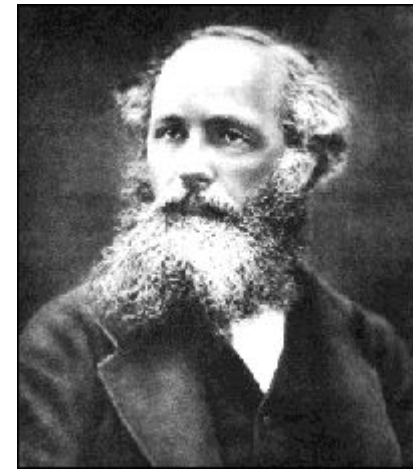
($M = \Gamma + N$, упруговязкая жидкость)

$$P_M = P_\Gamma = P_N$$

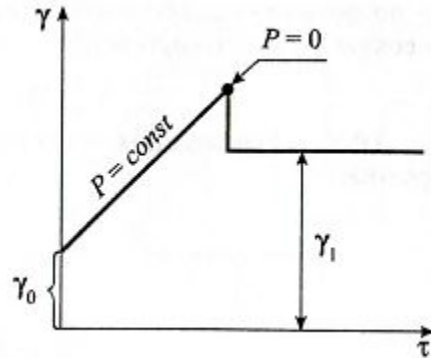
$$Y_M = Y_\Gamma + Y_N \quad Y'_M = Y'_\Gamma + Y'_N$$



Модель Максвелла



Джеймс-Клерк МАКСВЕЛЛ
(Maxwell) 1831-1879



При мгновенном растяжении и сохранении деформации γ при $\gamma' = 0$, происходит релаксация напряжения:

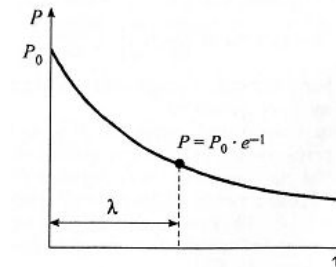
При $t = 0$ $P_M = P_\Gamma$; $Y_M = Y_\Gamma$;
При $t = t$ $P_M = P_N = P_\Gamma$, $Y_\Gamma \rightarrow 0$;
 $0 = 1/E(dP/dt) + P/\eta$; $\ln P/P_0 = -E t/\eta$;

$$\gamma = \frac{P}{E_1} + \frac{P\tau}{\eta_1};$$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{1}{E_1} \cdot \frac{dP}{d\tau} + \frac{P}{\eta_1}.$$

$$P = P_0 e^{-t/\lambda},$$

$\lambda = \eta/E$ - период релаксации



Кривая релаксации напряжения

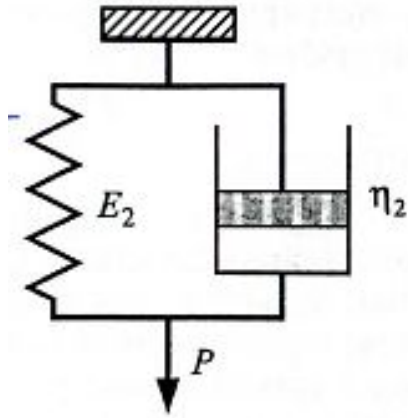


Рис. VI.18. Модель Кельвина—Фойгта

Модель Кельвина – Фойгта: параллельное соединение элементов Гука и Ньютона ($M = \Gamma + N$, вязкоупругое твердое тело)

$$P_M = P_\Gamma + P_N = E\gamma + \eta\gamma'; \quad d\gamma/dt + E\gamma/\eta = P/\eta$$

$$Y_M = Y_\Gamma = Y_N = P/E; \quad Y'_M = Y'_\Gamma = Y'_N$$

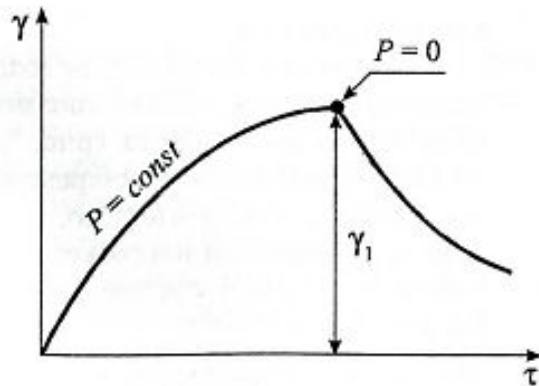
При постоянной нагрузке P_0 : $d\gamma/dt + E\gamma/\eta = P_0/\eta$

Решение этого уравнения при условии:

$$t=0 \quad \gamma=0$$

$$\gamma = P_0/E (1 - e^{-t/\lambda}),$$

$\lambda = \eta/E$ – время релаксации деформации, характеризующее эластичность вязкоупругого твердого тела



Деформационная кривая модели Кельвина—Фойгта

Кинетика возвращения вязкоупругого твердого тела в исходное состояние

от $\gamma = \gamma_1$ до 0 после снятия нагрузки:

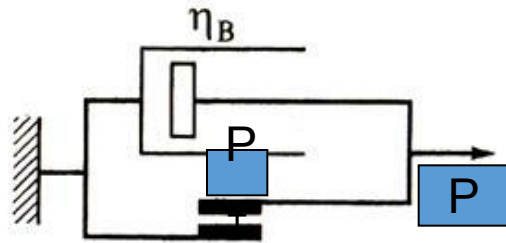
$$\gamma = \gamma_1 e^{-t/\lambda}, \quad \text{где } \lambda = \eta/E \text{ – период релаксации}$$

Модель Бингама (1922): вязкопластическое тело, в котором параллельно соединены элементы Ньютона и Сен-Венана-Кулона.

P_T – предел текучести

При $P_B < P_T$ $\gamma = 0$ $dy/dt = 0$

при $P_B = P_T$ $\gamma \rightarrow \infty$



Уравнение Бингама: $P_B = P_T + \eta^* \gamma'$,

где η^* – пластическая вязкость

Примеры бингамовских систем: пасты из глины, консистентные смазки, краски

Дифференциальная вязкость: $\eta = dP/d\gamma'$

Эффективная вязкость: $\eta_{эф} = P / \gamma'$ убывает с ростом напряжения

Модель Шведова - Бингама

Состоит из трех простых тел: пружины, жидкостного элемента и элемента сухого трения, соединенных последовательно или последовательно-параллельно.

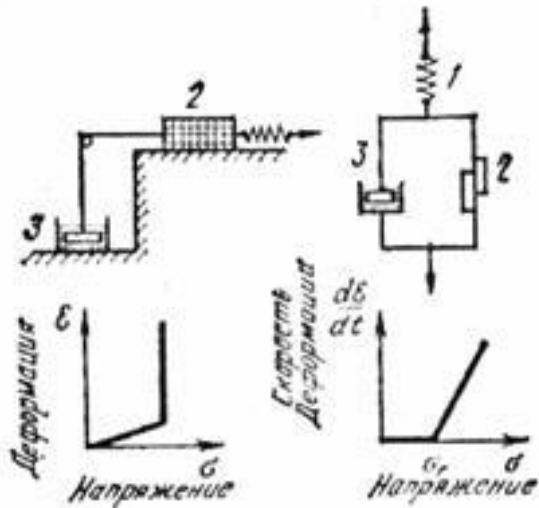


Рис. 1.22. Модель Шведова - Бингама

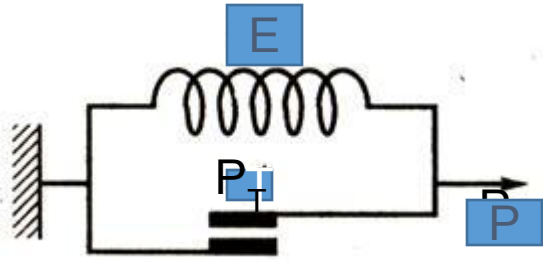
1 — упругий элемент Гука; 2 — элемент сухого трения (Сен Вена-на); 3 — вязкий элемент (Ньютона)

Возрастающее напряжение сначала вызывает упругую деформацию пружины, затем при достижении предела текучести смещается элемент сухого трения, и в работу включается жидкостный элемент, а к упругой деформации добавляется деформация вязкого течения.

Деформация увеличивается во времени:

$$\gamma = P/E + (P - P_T) \cdot t/\eta$$

Эта модель достаточно универсальна и часто используется для описания реологии жидкообразных материалов и паст (красок, глиняного теста, бетонной смеси и др.), а также твердых материалов (бетона, металла) и др. Модель Шведова - Бингама используется также при расчете трубного транспорта бетонных смесей (перекачке бетононасосами) и гидромасс (при намыве земляных плотин).



Моделью, описывающей возникновение внутренних напряжений, является параллельное сочетание упругого элемента и нелинейного элемента сухого трения

Если приложенное напряжение P превышает предел текучести P_T , то в теле возникает деформация $\gamma = (P - P_T)/E$, обуславливающая накопление энергии упругим элементом. Если же при этом $P < 2P_T$, то после снятия напряжений вследствие действия элемента сухого трения в теле остается «замороженное» напряжение, равное $P - P_T$ и противоположное по знаку исходному.

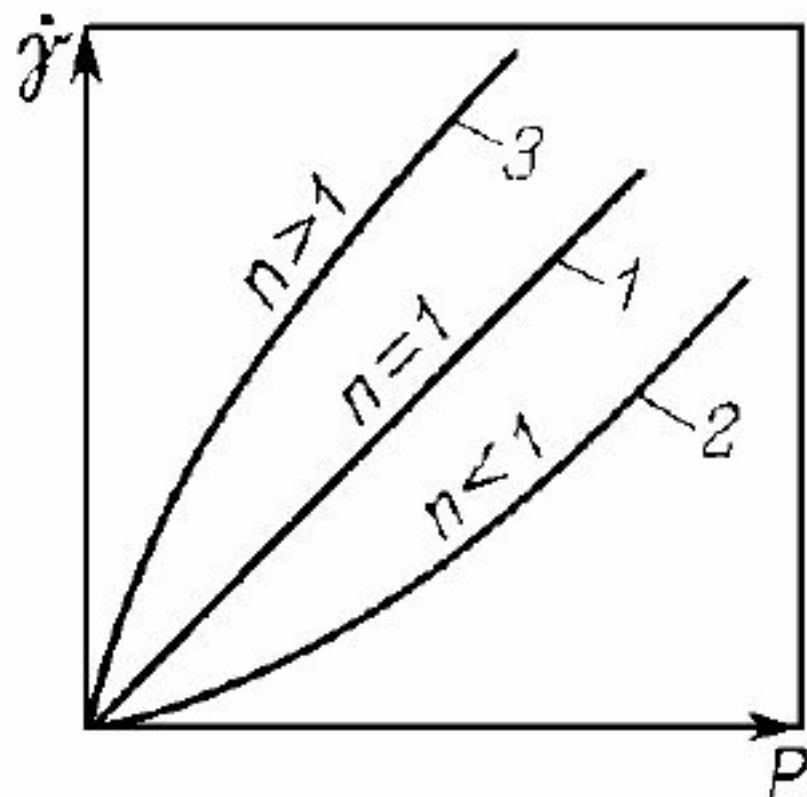
В качестве примера отлично подходит известная игрушка - мушарик — резиновый чехольчик (тонкий, как воздушный шарик), набитый мелким тальком.

Он деформируется пальцем — и напряжение, создающееся натянувшейся резиновой стенкой сохраняется за счет трения частиц талька друг о друга.

ЖИДКОСТИ

Наиболее общим уравнением описывающим зависимость скорости течения от напряжения сдвига является:

$$P = k\dot{\gamma}^n$$



Типичные кривые течения жидкообразных сред:

1. ньютоновские жидкости;
2. псевдопластические жидкости;
3. дилатантные жидкости.

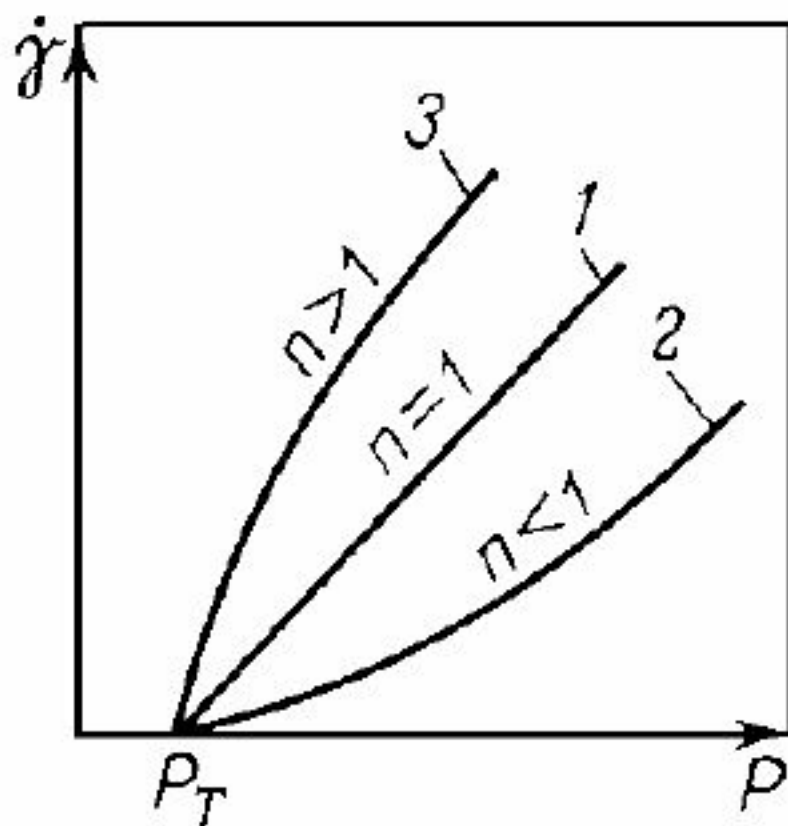
При $n=1$ $k=\eta$ - коэффициенту вязкости, (ньютоновская жидкость, обозначена на рис. линией 1), при $n<1$ вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига и напряжения (псевдопластическая жидкость, кривая 2 на рис.), при $n>1$ вязкость растет с увеличением напряжения сдвига и скорости деформации (дилатантные жидкости, кривая 3).

Ньютоновские жидкости характеризуются тем, что скорость сдвига пропорциональна приложенному напряжению. Такое поведение свойственно жидкостям в которых энергия деформации рассеивается главным образом вследствие столкновений между молекулами. Оно наблюдается в воде, растворах неорганических солей, органических жидкостях, а также в разбавленных агрегативно устойчивых дисперсных системах не образующих пространственной сетки из частиц дисперсной фазы (коллоидных растворах и суспензиях).

В таких дисперсных системах реологические свойства подобны свойствам дисперсионной среды. Однако взвешенное вещество увеличивает вязкость жидкости. При условии, что объемная доля дисперсной фазы не превышает нескольких процентов, увеличение вязкости описывается формулой Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi)$$

Псевдопластическое поведение характерно для жидкостей содержащих удлиненные частицы, например, растворах производных целлюлозы и других высокомолекулярных соединений. При увеличении напряжения частицы перестраиваются таким образом, чтобы их продольные оси совпадали с направлением течения, при этом оказывается меньшее сопротивление течению т.е. вязкость уменьшается.



Типичные кривые течения твердообразных тел: 1 - бингамовское тело; 2 - псевдопластическое твердообразное тело; 3 - пластическое дилатантное тело.

Дилатантными жидкостями являются обычно концентрированные суспензии, такие как тонкий песок в воде или измельченный известняк в битуме. В этих жидкостях расстояние между частицами уменьшается с возрастанием скорости сдвиг по сравнению с состоянием покоя, поэтому по мере увеличения скорости сдвига такие суспензии увеличивают свой объем. Потеря энергии вследствие трения и столкновений между частицами уменьшается с возрастанием скорости сдвига, и поведение этих жидкостей приближается к ньютоновскому.

Основная особенность бингамовских жидкостей заключается в том, что такие вещества при малых напряжениях не текут. Такие материалы не являются строго говоря жидкостями. До тех пор пока сдвиговое напряжение τ не превысит критического значения τ_T бингамовская жидкость сопротивляется сдвигу как твердое тело. Но как только сдвиговое напряжение превысит предел текучести она потечет как обычная ньютоновская жидкость. К бингамовским жидкостям относятся краски, пасты, некоторые глины.

Это разнообразие реологического поведения реальных дисперсных систем с коагуляционной структурой описывается (по Ребиндеру) полной реологической кривой (рис. III-13).

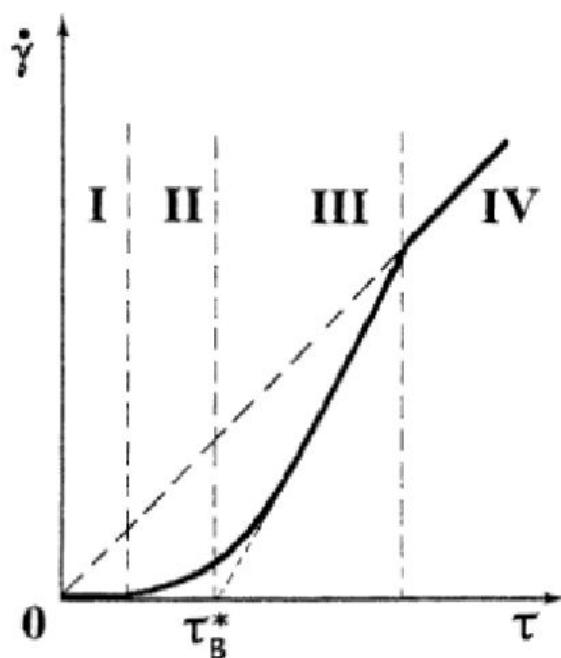
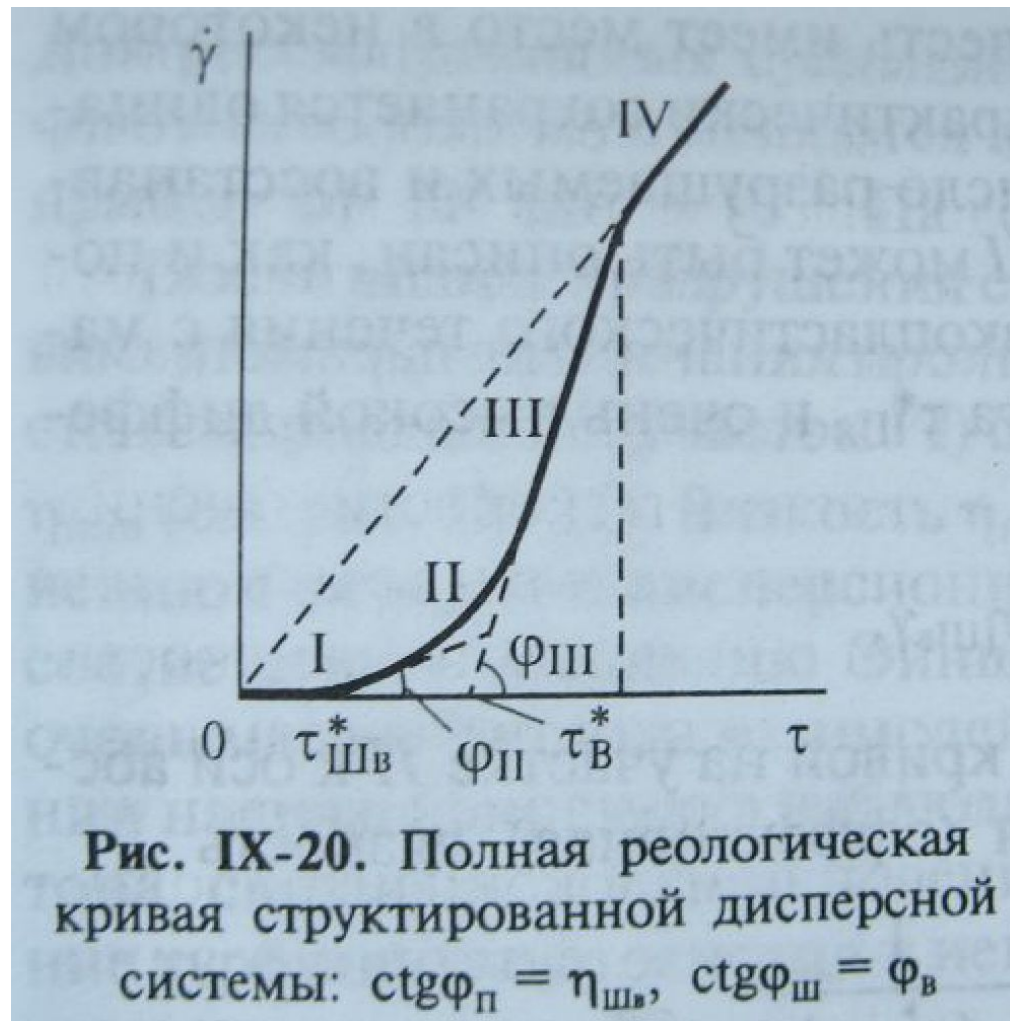


Рис. III-13

На участке I течение отсутствует, т.к. структура способна выдерживать напряжения без разрушения контактов. Участок II соответствует области ползучести – вязкопластического течения в системе с "почти неразрушенной структурой", когда разрушение коагуляционных контактов компенсируется их восстановлением. Участок III – область вязкопластического течения системы с энергично разрушаемой структурой (течение по Бингаму). Участок IV - ньютоновское течение системы с полностью разрушенной структурой и минимальной вязкостью η_{\min} .



- I – малые напряжения сдвига, ведет себя как твердая система, модель кельвина
- II- медленное вязкопластическое течение – флуктуационное разрушение и восстановление коагуляционных контактов (ползучесть по Шведову)
- III- равновесие между разрушением и восстановлением контактов смещается в сторону разрушения – модель Бингама $\tau - \tau_B^* = \eta_B \dot{\gamma}$
- IV – полное разрушение структуры. $\eta_{\text{мин}} >$ ньютоновской, т.к. частиц много и они взаимодействуют

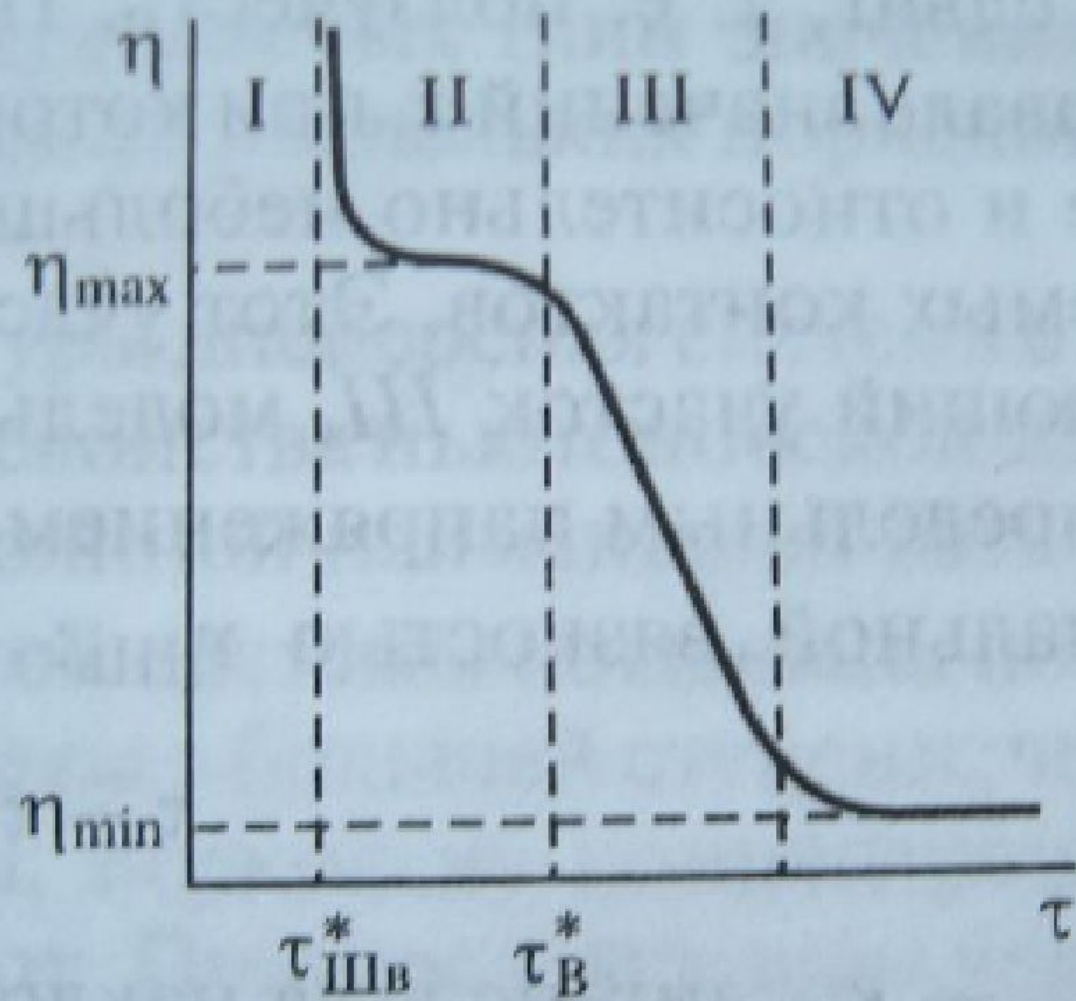


Рис. IX-21. Полная реологическая кривая в координатах $\eta - \tau$

Полная реологическая кривая

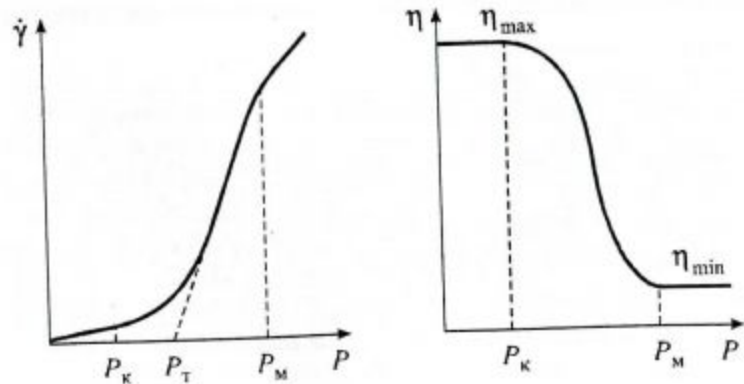


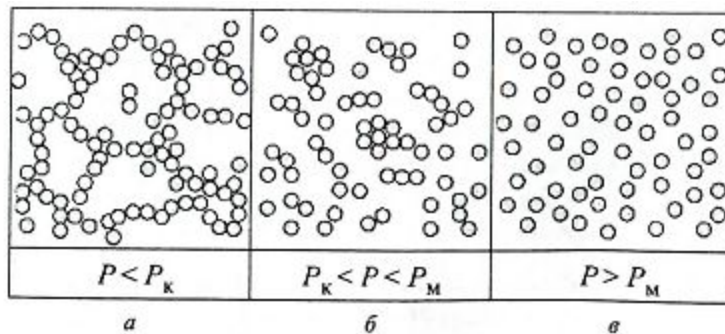
Рис. VI.6. Реологические кривые течения и эффективной вязкости дисперсных систем с коагуляционно-тиксотропными структурами

Три предела текучести:

1 – минимальный (первый) предел текучести, соответствующий началу течения;

2 - P_T -предел текучести по Бингаму, равный отрезку, отсекаемому на оси абсцисс продолжением зависимости $\dot{\gamma}' - P$;

3 – максимальный предел текучести, соответствующий значению P_M , при котором кривая $\dot{\gamma}' - P$ переходит в прямую линию.



Число Деборы (De) — критерий подобия в реологии, показывающий степень текучести материала в эксперименте. Число Деборы определяется как

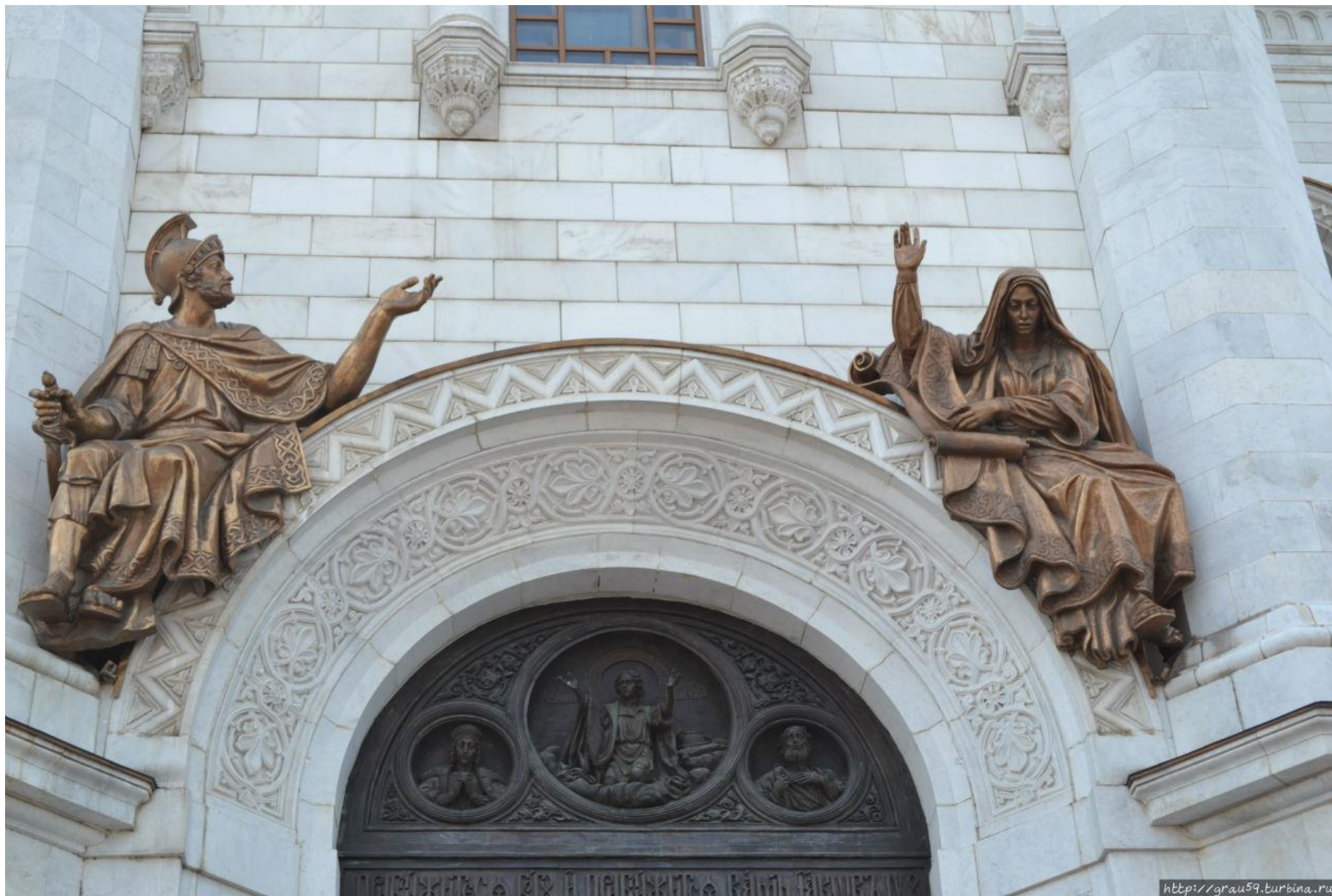
$$De = \frac{t_c}{t_p},$$

где t_p — характерное время релаксации материала, — характерное время наблюдения. При временах наблюдения, превышающих характерное время релаксации, материал течёт, то есть чем меньше число Деборы, тем текучее материал в рамках проводимого эксперимента.

Критерий Деборы применим к жидкостям Максвелла, но не применим к жидкостям Кельвина — Фойгта.



Критерий был введен [М. Рейнером](#), он же и придумал название, связанное с цитатой из песни [Деворы](#) (Суд 5:5):
...горы таяли от лица Господа...



Скульптура
библейской
героини
Деворы,
призывающей
народ к борьбе
с
поработителями
. Горельеф с
храма Христа
Спасителя.

Определение реологических свойств дисперсионных систем

Прочность единичных контактов F_1 (в модели Е.Д.Яхнина – трехмерной решетке из агрегированных частиц)

$$F_1 = \frac{P_T \cdot d^2 \cdot \rho(\rho - \rho_o) (\phi_{\max} - \phi_{cr1}) (\phi_{\max} - \phi)}{\rho_{\max}^2 (\phi - \phi_{cr1})}$$

Здесь P_T – предел текучести системы;

d – средний диаметр частиц;

ϕ – концентрация дисперсной фазы суспензии в объемных долях;

ϕ_{\max} – концентрация, соответствующая плотной упаковке

частиц;

ϕ_{cr1} – первая критическая концентрация структурообразования;

ρ – плотность дисперсной фазы;

ρ_o – плотность дисперсной среды;

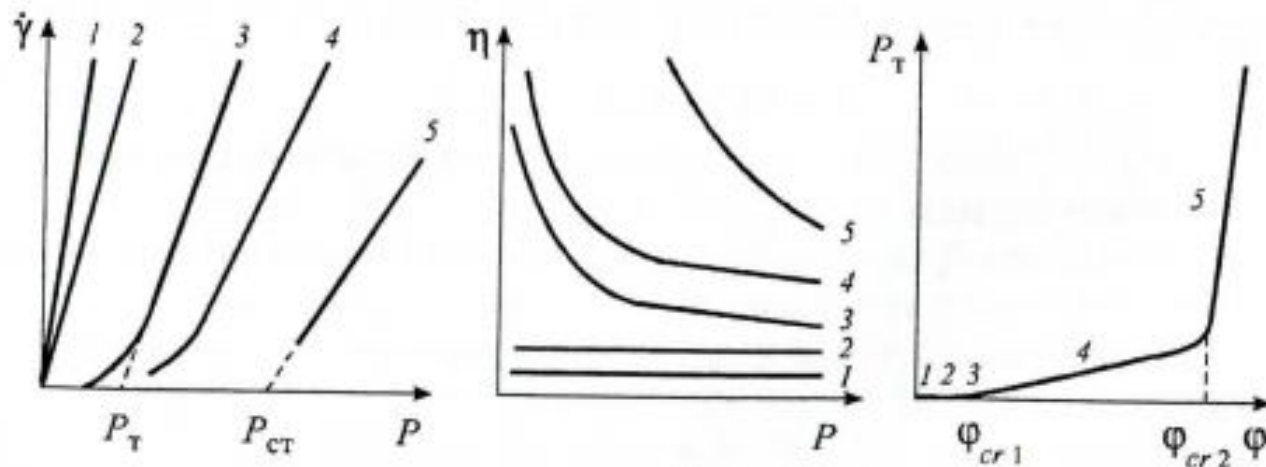
ρ_{\max} – плотность суспензии при максимально плотной упаковке

частиц.

$$\rho_{\max} = \rho \cdot \phi_{\max} + \rho_o (1 - \phi_{\max})$$

Влияние концентрации дисперсной фазы на реологические характеристики коллоидной системы

$$\phi_1 < \phi_2 < \phi_3 < \phi_4 < \phi_5$$



Кривые течения Эффективная вязкость Предел текучести

При $\phi < \phi_{cr1}$ - ньютоновская жидкость;

При $\phi > \phi_{cr2}$ в системе устанавливаются атомные контакты;
дисперсная система превращается в твердообразное пластическое тело;
течение устанавливается только при $P > P_{ст}$

$P_{ст}$ – статическое предельное напряжение сдвига

Реологическое уравнение состояния (РУС): $t(P, \gamma, t) = 0$

Для линейной вязкоупругой жидкости (модель Максвелла) – функция релаксации напряжения при заданной деформации описывается одним временем релаксации $P = P_0 e^{-t/\lambda}$, $\lambda = \eta/E$

В общем случае может быть набор (спектр) времен релаксации.

Уравнение Кольрауша: $P = P_0 \exp(-t/k)^n$, где k и n эмпирические постоянные.

Для сложного процесса механического воздействия в области линейного поведения тела, справедлив **принцип суперпозиции Больцмана**, согласно которому реакция тела на любое последующее нагружение не зависит от действия всех предшествующих нагрузок. Для таких систем РУС имеет вид **интеграла Больцмана – Вольтерры:**

$$P(t) = \int \dot{\gamma}'(\tau) \phi(t - \tau) d\tau + E_{\infty} \gamma(t);$$

здесь E_{∞} – равновесный (остаточный) модуль упругости; $\dot{\gamma}'$ – скорость относительной деформации; $\phi(t)$ – функция релаксации.

Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений, не деформируясь необратимо выше заданного предела.

Специфическая особенность разрушения полимеров – резко выраженная зависимость прочности от времени воздействия нагрузки и температуры, что обусловлено релаксационным характером деформирования.

Предел прочности – P_p – напряжение, при котором происходит разрушение образца или возникают пластические деформации (P_T);

Долговечность – время (t) от момента нагружения до разрушения при постоянном напряжении;

Предельная деформация при разрыве (γ_p)

Кратковременная прочность – значение P_p , определенное при одноосном растяжении на разрывных машинах при заданной скорости нагружения (скорости деформации 1-10% в сек)

Длительная прочность - напряжение, вызывающее разрушение образца после заданной длительности воздействия нагрузки (обычно от 10^2 сек до года)

Теоретическая прочность – $P_{теор}$ - напряжение, при котором происходит разрыв химических связей между всеми атомами, расположенными по обе стороны от поверхности разрушения, при 0 К. Для неориентированных твердых полимеров $P_{теор} = 2 - 3 \text{ ГН/м}^2; = 200 - 300 \text{ кгс/мм}^2$;

$\lambda = \eta/E$ - период релаксации

Критерий Трапезникова:

$\lambda > 10^5$ с - твердопластичные тела

$\lambda < 10^5$ с - жидкопластичные тела

Жидкости, в которых происходят структурные изменения в процессе деформации, делятся на две основные группы. К первой относятся ***тиксотропические*** жидкости, в которых сдвиг приводит к деструкции; их кажущаяся вязкость уменьшается с возрастанием скорости и продолжительности деформации. при снятии приложенного напряжения эти жидкости восстанавливают свою консистенцию. К тиксотропическим жидкостям относятся некоторые краски, пасты и глины.

Ярко выраженной тиксотропией обладают суспензии бентонитовой глины с концентрацией дисперсной фазы более 10% (буровые растворы). В спокойном состоянии эта система представляет собой пластическое твердообразное тело, которое не течет под действием силы тяжести. После встряхивания суспензия настолько разжижается, что может легко вытекать из сосуда. Через определенное время выдерживания суспензии в спокойном состоянии она снова превращается в не текучую структурированную систему. Явление тиксотропии проявляется в природе при образовании пывунов, оползней. Его необходимо учитывать при перекачке суспензий, шламов, пульпы, вязких нефтей, которые могут затвердевать при возможной остановке насосов.

Вторую группу составляют *реопексиальные* жидкости, в которых непрерывное легкое перемешивание вызывает формирование структуры, а большие сдвиговые деформации оказывают противоположное действие. Например, если после встряхивания осторожно покачивать резервуар с гипсовой пастой, время затвердевания пасты, содержащей примерно 40% (объемных) твердых частиц размером 1 – 10 мкм, уменьшается с 0,5 – 1ч до нескольких секунд.

Тиксотропные жидкости (*thixotropic fluids*) — жидкости, в которых при постоянной скорости деформации напряжение сдвига уменьшается во времени;

Реопексные жидкости — жидкости, в которых при постоянной скорости деформации напряжение сдвига увеличивается во времени.

Реопексные материалы встречаются довольно редко, в отличие от тиксотропных, к которым относятся смазки, вязкие печатные чернила, краски.

Почему реология так важна при обработке полимеров:

потому что полимерные материалы (включающие компаунды, смеси и композитные материалы) по сути – термопластики, а наиболее важная часть процесса происходит в расплавленном состоянии. Полимеры имеют низкую температуру обработки, к которым можно применить множество техник обработки. Однако, для них характерно довольно сложное поведение, которое нуждается в хорошем описании для понимания и дальнейшей оптимизации процессов.

Вязкость растворов полимеров

η_0 - вязкость растворителя; η - вязкость раствора;

$(\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{уд}$ - удельная вязкость;

$\eta_{уд}/c$ - приведенная вязкость;

$[\eta]$ - характеристическая вязкость;

$\eta_{уд} = \alpha \cdot \phi$ - уравнение Эйнштейна; $d\eta = \eta d\phi$;

$\eta_{уд} = \alpha \cdot (V^*c/m) = \alpha \cdot (N_A V^*c/M)$; V^* - объем набухшего полимерного клубка

$[\eta] = 2,5 \cdot (N_A V^*/M) = 10\pi N_A r_s^3/3M$;

r_s - радиус гидродинамически эквивалентной сферы

$\eta = \eta_0 \exp(\alpha\phi)$

$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\phi + 0,5(\alpha\phi)^2 + \dots)$; $\eta_{уд} = \alpha\phi + 0,5(\alpha\phi)^2 + \dots$

$\eta_{уд}/c = [\eta] (1 + k'[\eta]c + k''[\eta]^2c^2 + \dots)$ - уравнение Хаггинса для

приведенной вязкости растворов полимеров

$\eta_{уд}/c = [\eta] \exp(K_M [\eta]c)$ - уравнение Мартина для приведенной

вязкости умеренно концентрированных растворов полимеров

