

М.П. Немцева, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

Учебное пособие

Иваново
2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

М.П. Немцева, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

Учебное пособие

Иваново 2016

УДК 544.77.022.823:678 (072)

Немцева, М.П.

Реологические свойства коллоидных систем: учеб. пособие / М.П. Немцева, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 80 с.

ISBN 978-5-9616-0521-1

В учебном пособии рассмотрены основные понятия и законы реологии, причины структурообразования в дисперсных системах, их структурно-механические свойства, а также влияние различных факторов на реологические свойства коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений. Изложены основы вискозиметрического метода определения вязкости коллоидных растворов и растворов полимеров. Пособие содержит описание шести лабораторных работ по разделу «Реологические свойства коллоидных систем» практикума по курсам «Коллоидная химия» и «Физическая и коллоидная химия». Приведены вопросы для самоконтроля и список литературы для углубленного самостоятельного изучения дисциплины.

Предназначено для студентов направлений подготовки «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Биотехнология», «Продукты питания из растительного сырья», «Материаловедение и технологии материалов» дневного отделения ИГХТУ и направления «Химия» Высшего химического колледжа РАН.

Табл.5. Рис.25. Библиогр.: 6 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВО «Ивановского государственного химико-технологического университета».

Рецензенты:

доктор химических наук, директор НИИ наноматериалов Н.В. Усольцева
(ФГБОУ ВПО Ивановский государственный университет)

доктор химических наук, главный научный сотрудник К.В. Почивалов
(ФГБУН Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова)

ISBN 978-5-9616-0521-1

© Немцева М.П., Филиппов Д.В., Федорова А.А., 2016
© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2016.

ВВЕДЕНИЕ

Курс «Коллоидная химия» является завершающим в общехимическом образовании бакалавров.

Коллоидное состояние – наиболее распространенное в природе и технике состояние тел и материалов. *Коллоидная** или *дисперсная система* (colloidal dispersion; colloid) – система, состоящая как минимум из двух фаз. При этом одна из них, именуемая *дисперсной фазой*, раздроблена до частиц, капель или пузырьков, имеющих размер от 1 до 1000 нм, и распределена в другой сплошной фазе, которую называют *дисперсионной средой*. Отдельные частицы дисперсной фазы представляют собой агрегаты, которые состоят из множества молекул и обладают всеми термодинамическими свойствами раздробленного вещества. Все дисперсные системы характеризуются признаками, которые определяют их особые свойства: *гетерогенность* – признак, указывающий на наличие межфазной поверхности, и *дисперсность* – признак, который определяется размерами и геометрией коллоидных частиц. Под влиянием внешних воздействий дисперсная фаза способна сравнительно легко выделяться (*коагулировать*) из жидкой дисперсной системы (*золя*), в результате чего формируется осадок из слипшихся коллоидных частиц – протекает процесс структурообразования и система приобретает новые свойства.

Коллоидные явления и дисперсные системы широко распространены в химической технологии. Реакционные системы могут находиться в аппаратах в виде суспензий, паст, пульп, эмульсий, порошков, что необходимо учитывать при определении оптимальных режимов перемешивания, фильтрования, транспортировки и других технологических операций. Поэтому в практическом отношении важно изучение таких свойств коллоидных систем, как *вязкость*, *текучесть*, *пластичность*, *упругость*, *прочность* и т.д. Так как эти свойства непосредственно связаны со структурой тел, их обычно называют структурно-механическими.

Изучению структурно-механических свойств различных дисперсных систем посвящен самостоятельный раздел коллоидной химии – физико-химическая механика или *реология* (rheos – течение, logos – учение). Реология – наука о *деформациях* и *течении* материальных тел под действием внешних напряжений.

Большое практическое значение в настоящее время имеют растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) – полимеров. В отличие от зольных растворов ВМС являются гомогенными истинными растворами и относятся к молекулярно-дисперсным лиофильным термодинамически устойчивым системам. Несмотря на то, что растворы полимеров не являются типично коллоидными растворами, между данными системами существует сходство, обусловленное одинаковыми размерами макромолекул ВМС и частиц дисперсной фазы. Так же

* Курсивом выделены понятия и термины, на которые следует обратить особое внимание. Большинство из них рассмотрены в «ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКОМ СЛОВАРЕ», приведенном в конце пособия. Смысл некоторых из них не обсуждается в данном пособии, поэтому для более полного понимания изложенного материала рекомендуется обратиться к учебным пособиям, посвященным другим разделам курса «Коллоидная химия».

как и для зелей, для растворов ВМС характерны светорассеяние, электрокинетические свойства и способность к структурообразованию, что позволяет рассматривать многие проблемы одновременно для систем обоих типов, в том числе и с точки зрения их вязкотекучих свойств.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

При изменении температуры, введении электролитов, механическом воздействии, увеличении концентрации дисперсной фазы свойства коллоидного раствора постепенно изменяются до тех пор, пока не наступит *коагуляция*, т.е. разрушение дисперсной системы под действием внешних факторов, сопровождающееся самопроизвольным переходом дисперсной фазы в осадок, состоящий из частично слипшихся друг с другом частиц. Рыхлость такого осадка может изменяться в широких пределах: от плотного осадка до *студня*, или *геля*.

Согласно наиболее признанной и распространенной *теории устойчивости лиофобных коллоидов ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фейрвея-Овербека)* устойчивость дисперсных систем и закономерности их коагуляции определяются характером взаимодействия частиц дисперсной фазы. Зависимость энергии парного взаимодействия частиц от расстояния представлена на рис. 1.

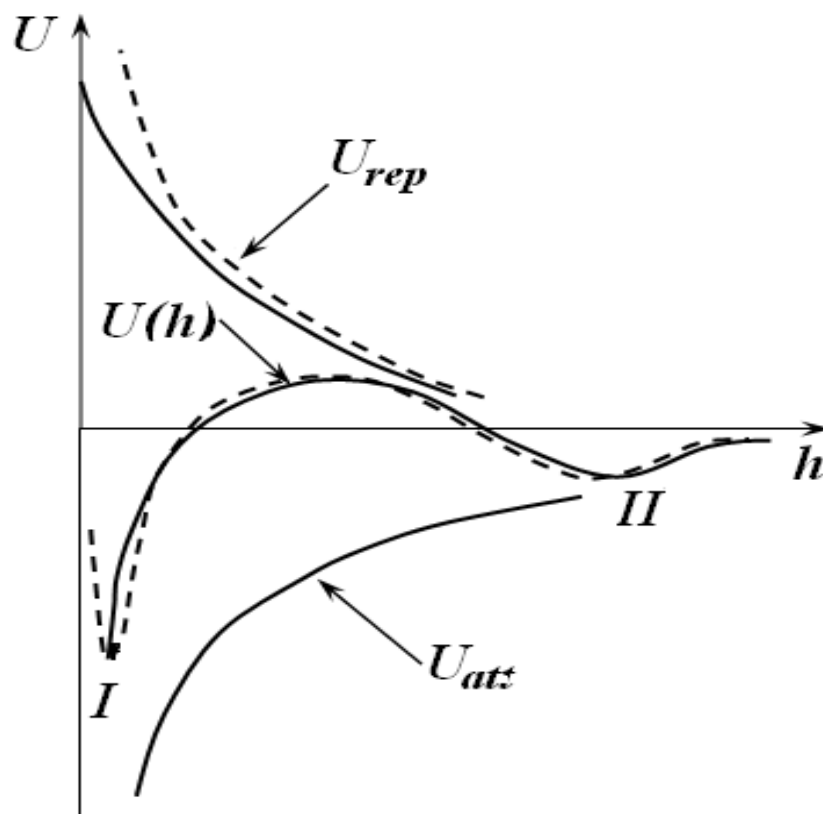


Рис. 1. Зависимость энергии парного взаимодействия частиц от расстояния (сплошные линии соответствуют расчету по теории ДЛФО, пунктирные – изменению потенциальной энергии, рассчитанному с учетом представлений квантовой химии)

Общая энергия взаимодействия между частицами ($U(h)$) равна сумме энергий электростатического отталкивания (U_{rep}) и молекулярного притяжения (U_{att}), и их соотношение определяет поведение дисперсных систем. Устойчивость или скорость коагуляции зависят от знака и значения общей потенциальной энергии $U(h)$. Положительная энергия отталкивания U_{rep} с увеличением расстояния h между частицами уменьшается по экспоненциальному закону, а отрицательная энергия притяжения U_{att} – обратно пропорционально квадрату расстояния. В результате на малых расстояниях (при $h \rightarrow 0$ $U_{rep} \rightarrow const$, а $U_{att} \rightarrow -\infty$) и больших расстояниях (экспонента убывает значительно быстрее, чем степенная функция) между частицами преобладает энергия притяжения, а на средних расстояниях – энергия электростатического отталкивания.

Таким образом, на кривой зависимости общей энергии взаимодействия от расстояния $U(h)=f(h)$ возникают два минимума с отрицательным значением энергии, каждый из которых соответствует коагуляции коллоидных частиц, и максимум с положительной энергией, который характеризует потенциальный барьер, препятствующий слипанию дисперсной фазы. В *первичном потенциальном минимуме* (I) частицы находятся в непосредственном контакте, между ними возникает химическое взаимодействие (возникают химические связи), приводящее к образованию компактного осадка. Во *вторичном потенциальном минимуме* (II) взаимодействующие частицы разделены слоем дисперсионной среды, непосредственного контакта нет, возникают межмолекулярные силы притяжения. Таким образом возникают различные по характеру структуры.

В процессе коагуляции в результате взаимодействия коллоидных частиц, их агрегации, сцепления и т.д. происходит *структурообразование*, т.е. образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы. Следует отметить, что сила отталкивания между коллоидными частицами зависит также от радиуса кривизны их поверхности. Чем больше радиус кривизны частиц, тем сильнее они отталкиваются. Поэтому структурообразование протекает легче в дисперсных системах, содержащих палочкообразные частицы (анизотричные), а не сферические. При этом слипание частиц протекает преимущественно выступающими, имеющими меньший радиус кривизны, по сравнению с боковыми поверхностями, что приводит к образованию пространственной структурной сетки, пример которой приведен на рис. 2.

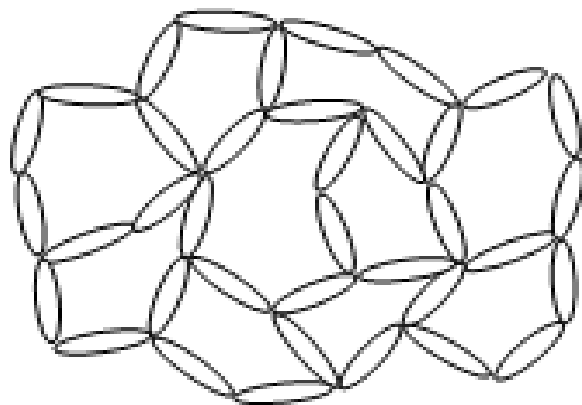


Рис. 2. Схема пространственной структурной сетки

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.

Ранее отмечено, что коагуляция дисперсной системы может привести к образованию *студня* или *геля*. В коллоидной химии гелями (*gelo* – застываю) называют дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы формируют пространственную структурную сетку. За счет этого гели способны сохранять форму и проявляют такие свойства, как упругость и пластичность. Студнями принято называть структурированные гомогенные растворы ВМС, каркас в которых сформирован молекулами полимера, а не частицами дисперсной фазы. При этом студни проявляют свойства, характерные для коллоидных дисперсных гелей. В последнее время термин «студни» вытесняется более универсальным понятием «гели». Системы по свойствам подобные гелям возникают при расслоении растворов полимеров, коагуляции эмульсий некоторых высоковязких нефтепродуктов и жиров.

Следует отметить, что в настоящее время в физической химии ВМС различают два типа гелей: равновесные однофазные и метастабильные двухфазные. Однофазный гель – это однородный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере. Узлами пространственной сетки в таких гелях могут быть полимерные кристаллы, и ее формирование протекает за счет межмолекулярных связей. Двухфазные гели возникают в результате микрофазового расслоения однофазной системы при понижении температуры или уменьшении термодинамического качества низкомолекулярной жидкости при добавлении осадителя. Такие гели с незавершенным расслоением метастабильны, но кинетически устойчивы.

ТИПЫ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ И ИХ СВОЙСТВА

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

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 Å, т.е. за счет сил Ван-дер-Ваальса. Образованию коагуляционных структур благоприятствует несферическая форма частиц дисперсной фазы, уменьшение их размеров и наличие на их поверхности лиофобных участков. Отличительной

особенностью подобных систем (например, гелей) является образование структуры в форме рыхлых каркасов за счет существования между частицами дисперсной фазы прослойки дисперсионной среды в виде тонких сольватных оболочек. Наличие жидкостной прослойки обуславливает небольшую прочность коагуляционной структуры и вместе с тем придает ей ярко выраженные пластические свойства структур, а в некоторых случаях ползучесть и эластичность. Чем толще прослойка среды, тем меньше сказывается действие межмолекулярных сил, тем менее прочна структура и тем жидкообразнее система. Свойства таких структур определяются не столько механическими свойствами самих частиц, сколько характером и особенностями межчастичных взаимодействий и свойствами прослоек дисперсионной среды, обычно жидкой. Коагуляционные структуры системы являются обратимыми: они легко разрушаются с образованием дисперсной системы под воздействием внешних факторов, например, при нагревании, при перемешивании, под действием ультразвука, при введении диспергатора.

Способность дисперсной системы к структуро- или гелеобразованию и скорость этого процесса обычно повышаются при понижении температуры за счет усиления устойчивости пространственных структур. При нагревании повышается интенсивность теплового броуновского движения макромолекул или коллоидных частиц, связи между ними ослабляются, и происходит разжижение существующих гелей и переход их в жидкообразные системы. Для каждой коллоидной системы или раствора полимера с верхней критической точкой смешения существует определенная температура, выше которой структурообразование невозможно.

Для коагуляционных структур характерны специфические свойства: тиксотропия и синерезис.

При механическом воздействии, например, при перемешивании, встряхивании, под действием ультразвука связи между частицами в коагуляционной сетке могут быть разрушены, и гель превратится в текучий золь. Если оставить этот золь в покое, то через некоторое время связи самопроизвольно восстановятся, и снова образуется нетекучий гель. 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. Такую способность системы к произвольному восстановлению структуры во времени после ее механического разрушения называют *тиксотропией* (*thixis* – прикосновение, *trope* – поворот, изменение). Иначе тиксотропию можно охарактеризовать как обратимый переход золь↔гель. 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. Время, за которое система восстанавливает структуру после снятия механического воздействия, называют тиксотропным периодом. Соответственно подобные структуры часто называют коагуляционно-тиксотропными.

Тиксотропия играет большую роль в природе и технике. Присутствие в грунте небольших количеств тиксотропных глин может служить причиной оползней и плывунов. 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. Следует отметить, что для студней, образованных из растворов полимеров, тиксотропия не характерна.

Механическое воздействие, обычно препятствует образованию коагуляционных структур. Однако в некоторых случаях скорость образования геля из агрегативно неустойчивого золя можно значительно увеличить, если сосуд медленно вращать. Явление возрастания прочности структуры со временем при механическом воздействии называется *реопексией*. То есть реопексия противоположна тиксотропии коагуляционных структур. Данное свойство обнаруживается только при низких скоростях перемешивания дисперсных систем и обусловлено более легкими условиями для образования структуры при оказании малых механических воздействий, чем в покое. Именно таким образом ведет себя суспензия олеата аммония. При течении этой жидкости через капилляр при небольших давлениях жидкость сначала движется быстро, а затем, когда начинается структурообразование, скорость ее падает. При высоких давлениях скорость течения остается большой и не снижается. Реопексию проявляют также 40 % водный раствор гипса, золь V_2O_5 , принтерные чернила. В настоящее время проводятся интенсивные исследования новых путей создания и использования реопексационных материалов.

Однозначного объяснения реопексии нет. Причину этого явления некоторые исследователи видят в том, что параллельная ориентация вытянутых частичек при течении благоприятствует установлению между ними контактов и, следовательно, способствует образованию геля. Другие исследователи считают, что причина реопексии скорее кроется в возникновении при движении системы слабой турбулентности, ускоряющей установление контакта между частицами.

Для коагуляционных структур характерно *старение* (или «созревание») во времени, которое проявляется в постепенном упрочнении структуры, ее сжатии и высвобождении части жидкости из структурной сетки, что может привести к макрофазовому расслоению системы с образованием двух разделенных границей фаз. Например, гель кремневой кислоты в процессе хранения выделяет на своей поверхности капельки жидкости, число которых постепенно увеличивается, образуя сплошной жидкий слой. При этом гель выделяет не чистую жидкую дисперсионную фазу, а разбавленный коллоидный раствор, содержащий частицы дисперсной фазы. В то же время гель становится более концентрированным, его объем уменьшается, он сжимается и отделяется от стенок заключающего его сосуда. Явление самопроизвольного уменьшения размеров геля или студней за счет выделения жидкой среды, содержащейся в коагуляционной структуре, называется *синерезисом* (*syndéresis* – сжатие, уменьшение). Его протекание обусловлено возрастанием во времени числа и прочности контактов между частицами, а в некоторых случаях – возникновением кристаллизационных мостиков между частицами. В результате этого гелеобразная систе-

ма может превратиться в сплошное кристаллическое тело. Структурированная система при синерезисе переходит в термодинамически более устойчивое состояние. Явлению синерезиса благоприятствуют все факторы, которые способствуют коагуляции: введение электролита-коагулянта, повышение температуры, введение в систему десольватирующих агентов и т.д. Синерезис имеет большое практическое значение в производстве пищевых продуктов – сыра, творога, хлебобулочных изделий, в технологии резины из латекса, в процессах формирования химических волокон из прядильных растворов. Он наблюдается в водонасыщенных глинистых осадках, представляя собой постепенное самоуплотнение пространственной структуры за счет сцепления между коллоидными частицами или под тяжестью вышележащих осадков. В качестве хорошо известных примеров синерезиса можно назвать свертывание прокисшего молока или крови.

Зависимость величины синерезиса от концентрации дисперсной фазы неодинакова у разных гелей. Так, кремневая кислота в наибольшей степени проявляет синерезис в более концентрированных гелях, а желатин и агар-агар – преимущественно в более разбавленных. Таким образом, структурированные системы можно разбить на две группы: у одних синерезис при повышении концентрации коллоидного вещества увеличивается, у других – уменьшается. При подходящей концентрации он наблюдается у всех эластических гелей и студней.

Теория синерезиса остается до настоящего времени спорной. С одной стороны, его причиной может быть наличие сил притяжения между коллоидными частицами, постепенно приводящее к их сближению, а тем самым к уплотнению и сжатию лежащих в основе геля или студня сетчатых структур. С другой стороны, не исключена возможность постепенной десольватации, частичного освобождения растворителя из сольватных оболочек, окружающих частицы дисперсной фазы.

Системы с коагуляционной структурой, из которых высушиванием удалена дисперсионная среда, способны в той или иной степени поглощать эту среду при контакте с ней. При этом происходит раздвижение элементов структуры геля и заполнение образовавшихся промежутков дисперсионной средой. Этот процесс называется *набуханием*. Очевидно, что набухание является процессом, обратным синерезису.

Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для систем с твердой дисперсионной средой, т.е. для *связнодисперсных* систем. Если частицы аморфны, образующиеся структуры принято называть конденсационными, а если частицы кристаллические, структуры называются кристаллизационными. Их образование отвечает коагуляции (агломерации) в первичном минимуме потенциальной кривой при непосредственном химическом взаимодействии 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, и их механические свойства соответствуют свойствам самих частиц. Для них характерно необратимое разрушение при механическом воз-

действии: нагревание, удаление коагуляторов, добавка диспергаторов не приведет к восстановлению дисперсной системы. Данные структуры не могут проявлять свойства тиксотропии, синерезиса, набухания и придают телам такие свойства, как прочность, хрупкость и упругость. Их прочность обычно значительно выше прочности коагуляционных структур.

Типичной конденсационной структурой является гель кремневой кислоты. Кристаллизационное структурообразование имеет большое значение для твердения минеральных вяжущих веществ в строительных материалах на основе цементов, гипса или извести.

Материалы и изделия, используемые в технике и промышленности, часто являются твердыми телами и системами, имеющими конденсационно-кристаллизационную структуру (металлы, керамика, бетон и т.д.), а сырье и промежуточные продукты обычно представляют собой жидкообразные или твердообразные системы с коагуляционной структурой.

В процессе изготовления материалов и изделий из них, как правило, осуществляется переход от коагуляционных структур к конденсационно-кристаллизационным, поэтому изучение зависимости структурно-механических свойств дисперсной системы от концентрации дисперсной фазы и наблюдение за их изменением в течение времени представляют практический интерес. По мере увеличения концентрации системы проходят через ряд состояний – от истинно жидких систем (золи) через структурированные жидкости к гелям (студням) и далее 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, изображенной на рис.3, согласно которой образование осадка (геля) из золя возможно двумя путями.

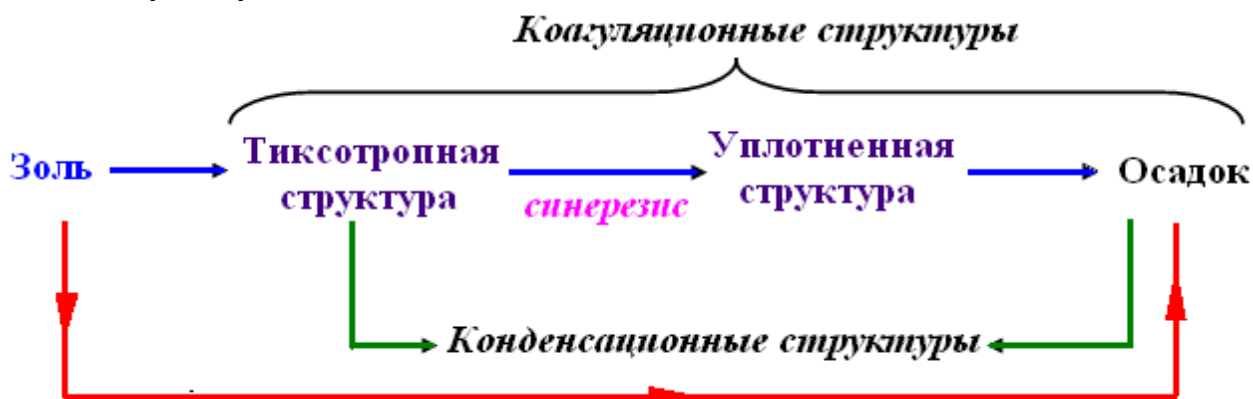


Рис. 3. Процесс старения коллоидной системы

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. С течением времени сольватные оболочки в местах контакта частиц дисперсной фазы утончаются и могут совсем исчезнуть. Частицы будут срастаться, образуя конденсационно-кристаллизационные структуры. Возможны случаи, когда подобная структура образуется непосредственно из тиксотропной структуры. Самопроизвольный переход коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную с "выжиманием" жидкости - это типичный пример синерезиса. Следует отметить, что переход бесструктурной системы в структурированную коагуляционную систему является обратимым. При этом переход структурированной жидкообразной системы в твердообразную необратим.

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.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ РЕОЛОГИИ

Возникновение структур и их характер обычно определяют, измеряя основные структурно-механические свойства систем: вязкость, упругость, прочность, хрупкость, пластичность. Эти свойства характеризуют способность материалов противостоять деформации и разрушению под действием различных факторов, и в первую очередь механических нагрузок. Их исследование - достаточно важная задача, позволяющая выбрать или изготовить материал с необходимыми качествами.

Деформация (deformatio – искажение) – это изменение формы и размеров тела под действием внешних сил, при изменении температуры, влажности, фазовых превращениях и других воздействиях, вызывающих изменение положения частиц тела. Такие изменения приводят к возникновению напряжений, при увеличении которых деформация может закончиться разрушением тела. Поэтому деформацию можно рассматривать также как относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность.

Упругость характеризует способность тела деформироваться под действием нагрузки и восстанавливать первоначальную форму и размеры после её снятия. Сопротивление тела деформации и разрушению называется *прочностью*. *Пластичность* – это свойство твердых тел под действием внешних сил изменять, не разрушаясь, свою форму и размеры и сохранять остаточные деформации после устранения этих сил. Отсутствие или малое значение пластичности называется *хрупкостью*. Изучением перечисленных структурно-механических свойств на основе проявления деформации в реальных телах под действием напряжений занимается реология.

Напряжение (P), вызывающее деформацию тела, по физическому смыслу представляет собой давление и определяется известным отношением силы (F) к площади (S), на которую она действует: $P = F/S$. По направлению приложения силы различают *нормальные напряжения* (сила направлена перпендикулярно к

поверхности тела) и *тангенциальные напряжения* (сила направлена по касательной к поверхности).

В соответствии с направленностью внешнего напряжения существуют следующие основные простейшие виды деформации: *одноосное растяжение* или *сжатие* и *сдвиг*. В том случае, когда сила, приложенная к телу, направлена под углом с помощью различных комбинаций названных основных видов, можно представить различные типы деформаций: кручение, изгиб, всестороннее сжатие.

При деформации изменяются расстояния между частицами тела (атомами, ионами или молекулами), что приводит к возникновению силы упругости. При *упругой деформации* структура твердого тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения). Эта деформация обратима, поскольку сопровождается только незначительным изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний и деформацией валентных углов. Упругую деформацию испытывает, например, пружина, восстанавливающая свою первоначальную форму после снятия нагрузки.

Высокоэластическая деформация характеризуется заметно большей величиной по сравнению с упругой деформацией твердых тел при относительно малом сопротивлении деформированию. Типичными высокоэластическими материалами являются каучуки, резины, некоторые каучукоподобные полимеры, а также набухшие жесткоцепные полимеры в различных интервалах температур (173÷473 К).

Качественное различие упругих и высокоэластических материалов связано с молекулярной структурой и механизмом их деформирования. Для полимеров характерна гибкость цепи – способность макромолекулы изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения или вследствие действия внешних сил. При растяжении гибкие цепи свернутых молекул распрямляются, и образец удлиняется, что сопровождается ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей, но не всей макромолекулы в целом. После снятия нагрузки цепи снова изгибаются и обратимо сокращаются.

Высокоэластическая деформация развивается во времени, при этом скорость деформации существенно зависит от температуры. Скорость развития деформации под действием внешних сил непостоянна и изменяется от максимальной величины в начальный момент до нулевого значения. При удалении нагрузки тепловое движение возвращает макромолекулы к равновесным формам за доли секунды, и поэтому высокоэластическая деформация, так же как и упругая, обратима.

При *остаточной деформации* изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Такая деформация необратима, так как она связана с перемещением атомов, молекул или их групп на расстояния большие, чем размеры самих молекул, вплоть до разрыва межмолекулярных или межатомных связей, что приводит к значительным изменениям структуры, формы и свойств материалов. Остаточная деформация, при которой не происходит разрушения тела, называется *пластической*. Пластическую деформацию можно рассматривать как вяз-

кое течение. Пластическую деформацию уже при небольших достаточно длительных усилиях испытывают воск, пластилин, глина, свинец.

Основные типы деформации представлены на нижеприведенной схеме.

ТИПЫ ДЕФОРМАЦИИ		
<i>По направленности внешнего напряжения</i>		
<i>Параллельно основанию тела (тангенциальные напряжения)</i>	<i>Соосно с телом (нормальное напряжения)</i>	
Сдвиг	Растяжение – сжатие	
	<i>Под углом к телу</i>	
	Кручение	
	Изгиб	
	Всестороннее сжатие	
<i>По возможности восстановления структуры</i>		
Обратимая		Необратимая
Упругая деформация	Высокоэластическая деформация	Остаточная, пластическая деформация

Соответствие характера деформации виду напряжения подтверждает *первая аксиома реологии*: при всестороннем равномерном (изотропном) сжатии все материальные системы ведут себя одинаково – как идеальные упругие тела. При снятии нагрузки тело принимает первоначальную форму, т.е. изотропное сжатие не позволяет выявить различия в структуре тел.

Согласно *второй аксиоме реологии* любая материальная система обладает всеми реологическими свойствами (вязкость, упругость, пластичность, прочность), которые проявляются при сдвиговой деформации, наиболее важной в реологических исследованиях.

Рассмотрим различные типы деформации более подробно.

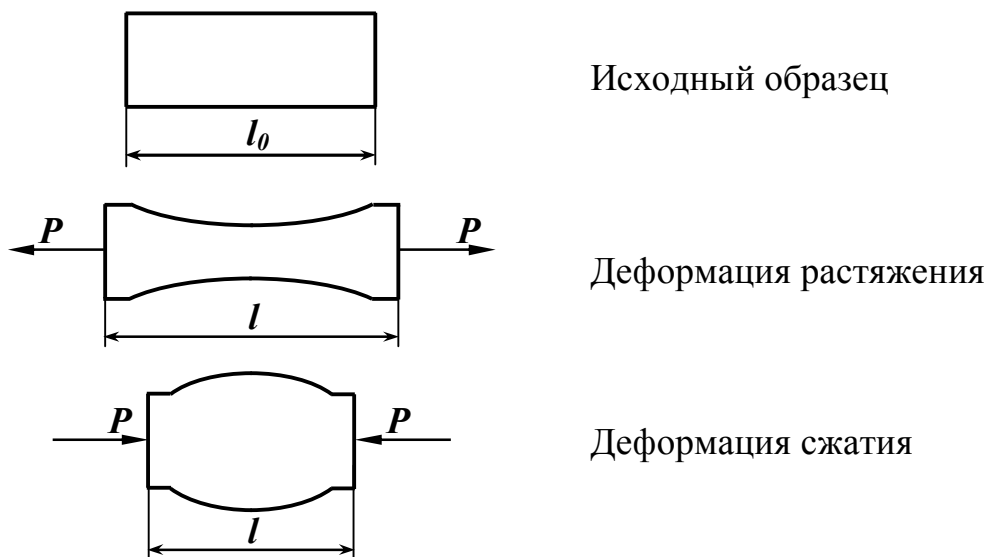
Деформация растяжения – вид деформации, которая возникает, когда нагрузка прикладывается продольно от тела, то есть соосно или параллельно точкам крепления тела. Одновременно с растяжением изменяется площадь поперечного сечения тела. Это можно обнаружить, растягивая резиновую трубку, на которую плотно надето металлическое кольцо. При достаточно сильном растяжении кольцо можно свободно перемещать по трубке. Деформация растяжения является одним из основных лабораторных исследований физических свойств материалов.

Деформация сжатия – вид деформации, аналогичный растяжению, и нагрузка в этом случае прикладывается также соосно, но по направлению к телу. Сдавливание объекта с двух сторон приводит к уменьшению его длины и одновременному упрочнению, приложение больших нагрузок образует в теле материала утолщения типа «бочка».

Следовательно, при деформации растяжения или сжатия изменяется форма тела, однако для большинства твердых тел эти эффекты незначительны.

Деформации одномерного растяжения и сжатия выражают через *абсолютное удлинение* ($l - l_0$). Кроме того, часто количественно упругие типы деформации характеризуются *относительным удлинением* – безразмерной величиной, которая обозначается символом γ .

На рис. 4 представлены схемы, иллюстрирующие деформации растяжения и сжатия.



$$\gamma = (l - l_0)/l_0 \quad (l_0 \text{ и } l - \text{длина тела до и после растяжения - сжатия}).$$

Рис. 4. Схематическое изображение деформации растяжения – сжатия

Таким образом, в случае растяжения величина деформации положительна, а в случае сжатия – отрицательна.

Деформация сдвига – вид деформации, при котором нагрузка прикладывается параллельно основанию тела. В ходе деформации сдвига одна плоскость тела смещается в пространстве относительно другой, при этом объем тела не меняется. Простейший пример деформации сдвига – расшатанный стул, где за основание можно принять пол, а за плоскость приложения нагрузки – сидение. Деформация сдвига под действием тангенциального напряжения P определяется *относительным сдвигом* γ . Схематическое изображение деформации сдвига приведено на рис. 5.

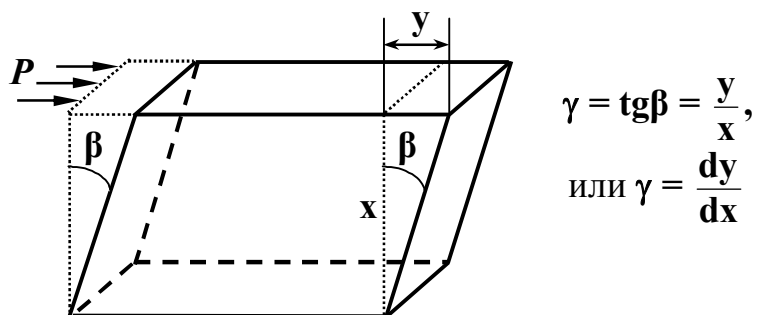


Рис. 5. Схематическое изображение деформации сдвига

Относительный сдвиг равен тангенсу угла сдвига β при условии, что нижняя часть (основание) деформируемого тела неподвижно закреплена (y – абсолютное смещение слоев, x – расстояние между слоями, или высота, на протяжении которой происходит смещение). Скорость течения системы (u) определяется соотношением $u = \gamma/\tau$, где τ – время деформации и изменяется в зависимости от координаты x .

Деформация изгиба – вид деформации, при котором нарушается прямолинейность главной оси тела. Схематическое изображение деформации изгиба приведено на рис. 6.

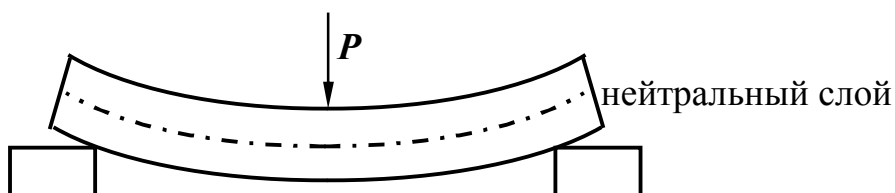


Рис. 6. Схематическое изображение деформации изгиба

Деформации изгиба подвергаются все тела, подвешенные на одной или нескольких опорах. Например, стержень, опирающийся концами на подставки и нагруженный посередине или закрепленный на одном конце и нагруженный на другом, испытывает деформацию изгиба. При этом одна сторона стержня подвергается растяжению и становится выпуклой, а другая – сжатию, и становится вогнутой. Внутри изгибаемого тела расположен слой, не испытывающий ни растяжения, ни сжатия, называемый нейтральным. Таким образом, изгиб – деформация, сводящаяся к растяжениям и сжатиям, различным в разных частях тела. Каждый материал способен воспринимать определенный уровень нагрузки, твердые тела в большинстве случаев способны выдерживать не только свой вес, но и заданную нагрузку.

Деформация кручения – вид деформации, при котором к телу приложен крутящий момент, вызванный парой параллельных и противоположно направленных сил, которые действуют в плоскости перпендикулярной оси тела. Схематическое изображение деформации кручения приведено на рис. 7.

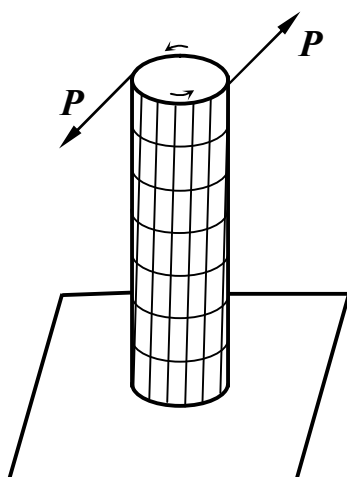


Рис. 7. Схематическое изображение деформации кручения

При кручении отдельные слои тела, как и при сдвиге, остаются параллельными, но поворачиваются друг относительно друга на некоторый угол. На кручение работают валы машин, шнеки буровых установок и пружины.

Важной характеристикой скорости пластической деформации является *время релаксации напряжения* (τ_p). В начальный момент в теле, которое подверглось статической деформации (например, в пресс-форме), возникает внутреннее сопротивление, равное прилагаемому давлению P_0 . Спустя некоторое время τ внутреннее сопротивление нагрузке снижается до величины P . Согласно теории деформации Максвелла (см. далее *реологическая модель Максвелла*) и экспериментальным данным, полученным Ф.Н. Шведовым, это изменение описывается уравнением:

$$P = P_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_p}}. \quad (1)$$

Из этого уравнения вытекает: если $P_0/P = e$, то $\tau = \tau_p$. То есть время релаксации напряжения - это промежуток времени, в течение которого при статической деформации сопротивление нагрузке уменьшается в e раз. Время релаксации для различных тел может очень сильно отличаться. Для твердого прочного тела $\tau_p \rightarrow \infty$, для воды $\tau_p = 3 \cdot 10^{-6}$ с, для канифоли $\tau_p = 5 \cdot 10^6$ с.

Тела, деформация которых происходит под действием силы тяжести, называются текучими или вязкими. В соответствии с реологическими свойствами все реальные тела принято делить на *жидкообразные* и *твердообразные*. Жидкообразные тела текут под воздействием любого внешнего напряжения. У подобных тел напряжение, необходимое для разрушения структуры, или *предел текучести* (P_T) отсутствуют, т.е. $P_T = 0$. *Течение* – это вид деформации, при котором величина деформации непрерывно увеличивается под действием постоянного давления. Для разрушения структуры твердообразных дисперсных систем и их течения необходимо приложить напряжение, превышающее предел текучести, т.е. $P_T > 0$ (см. табл. 1). Для типичных твердообразных тел характерен значительный предел текучести.

Характер образующихся структур в первую очередь определяет такое свойство системы, как ее вязкость. *Динамической вязкостью* (η), или просто *вязкостью*, называют внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга. Понятие вязкости может быть также определено исходя из *уравнения Ньютона* и приведено далее при рассмотрении *модели идеально вязкого тела Ньютона*. Вязкость характеризует все виды сопротивления течению тела и однозначно определяет реологические свойства идеальных жидкостей.

В международной системе единиц (СИ) динамическая вязкость измеряется в Па·с (паскаль·секунда), а в системе СГС за единицу вязкости принят пуаз (Пз) ($1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 10 \text{ Пз} = 1000 \text{ сПз}$ (сантипуаз)). Вязкость воды при 20°C составляет $0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$ или 1 сПз . Вязкость газов примерно в пятьдесят раз меньше, чем у воды, а у высоковязких жидкостей – в тысячи раз больше. К примеру, вязкость водорода при 20°C составляет $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$, а глицерина – $1,480 \text{ Па}\cdot\text{с}$. У твердых тел значения $\eta \geq 10^{15} \div 10^{20} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Величина обратная вязкости – *текучесть* (T) характеризует подвижность жидкообразных тел:

$$T = 1/\eta. \quad (2)$$

Текучесть измеряется в $(\text{Па}\cdot\text{с})^{-1}$ или в Пз^{-1} .

В технологических расчетах также встречается понятие *кинематической вязкости*:

$$\nu = \eta/\rho, \quad (3)$$

где ρ – плотность жидкости.

Величину ν более удобно использовать при расчетах гидродинамических критериев течения жидкообразных систем, учет которых необходим для рационального выбора конструкций аппаратов и трубопроводов. Кинематическая вязкость в системе СИ имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}$. В старых источниках часто указана в сантистоксах ($1 \text{ сСт} = 1 \text{ мм}^2/\text{с} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$).

Следует отметить, что значения вязкости имеют смысл только при конкретно указанной температуре. Примеры влияния температуры на динамическую вязкость для различных растворителей приведены в Приложении, а на рис. 8 пример температурной зависимости вязкости в линейных координатах.

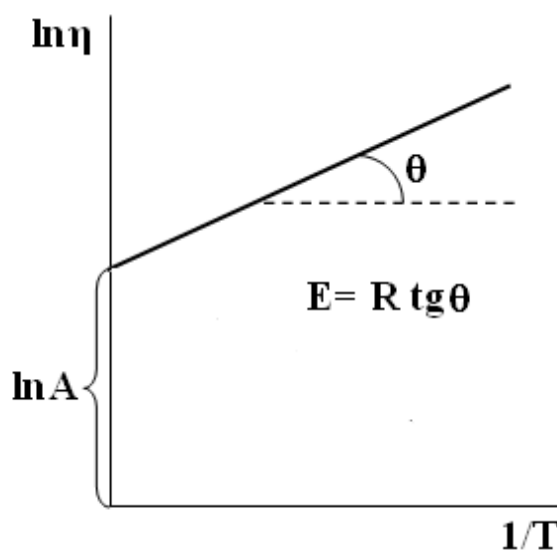


Рис. 8. Линейные координаты уравнения Френкеля

Выше было отмечено, что при течении между слоями возникает сила внутреннего трения, причиной которого является межмолекулярное взаимодействие близко расположенных молекул. Повышение температуры приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия вследствие теплового расширения жидкостей и увеличения энергии теплового движения. В связи с этим при нагревании внутреннее трение снижается и вязкость дисперсных систем, как правило, уменьшается. Так, вязкость воды при изменении температуры на 1°C изменяется на $2 \div 3 \%$. Зависимость вязкости от температуры низкомолекулярных жидкостей и жидких разбавленных дисперсных систем подчиняется урав-

нению Френкеля:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

где A – постоянная величина, зависящая от природы жидкости и дисперсной фазы; E – энергия активации вязкого течения, Дж/моль, т.е. работа, которую необходимо затратить для того, чтобы молекулы могли перемещаться друг относительно друга.

Значение E можно найти по линейной зависимости логарифма динамической вязкости от обратной температуры в узком интервале температур, пример которой представлен на рис. 8. Энергия активации вязкого течения обычно не превышает 25 кДж/моль.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНЫХ ТЕЛ

В реологии структурно-механические свойства реальных тел и материалов представляют в виде реологических моделей, которые базируются на трех основных идеальных законах, связывающих напряжение с деформацией. Им соответствуют элементарные модели (элементы) идеализированных материалов, отвечающих основным реологическим характеристикам – упругость, пластичность, вязкость. К таким элементарным моделям относятся: *идеально упругое тело Гука*; *идеально вязкое тело Ньютона*; *идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона*.

Идеально упругое тело Гука

Идеально упругое тело Гука представляют в виде спиральной пружины. В соответствии с *законом Гука* деформация γ в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига P :

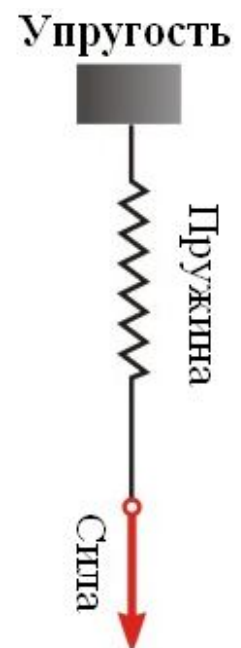
$$\gamma = P/E \quad (5)$$

$$\text{или } P = E \gamma,$$

где E – модуль Юнга (или модуль сдвига, модуль упругости), количественно отражающий упругие свойства материала.

Значение модуля Юнга E в уравнении (5) определяется из значений котангенса угла наклона зависимости деформации от напряжения, т.е. $\gamma = f(P)$, к оси напряжения. Для молекулярных кристаллов $E \approx 10^9$ Па, для ковалентных кристаллов и металлов величина $E \approx 10^{11}$ Па и более.

После снятия нагрузки такая система мгновенно переходит в первоначальное состояние, т.е. тело приобретает исходную форму. Такой переход в упругом теле



происходит со скоростью, не меньшей скорости звука в нем. При этом энергия, которая затрачивается на деформацию, возвращается после прекращения механического воздействия, поэтому упругое тело Гука принадлежит к консервативным системам.

Идеально вязкое тело Ньютона

Идеально вязкое тело Ньютона изображают в виде поршня с отверстиями, помещенного в цилиндр с жидкостью. *Идеально вязкая жидкость* течет в соответствии с законом Ньютона: при ламинарном течении жидкости с вязкостью η через сечение площадью S сила вязкостного сопротивления F пропорциональна *градиенту скорости течения* du/dx :

$$F = \eta S \frac{du}{dx}. \quad (6)$$

Таким образом, *вязкость* можно также охарактеризовать как силу трения, возникающую при течении между слоями с площадью, равной единице и при градиенте скорости, равном единице. Величина du/dx – производная скорости течения u по координате x , нормальной к потоку. Ранее было показано, что скорость течения системы определяется соотношением $u = \gamma/\tau$ и изменяется в зависимости от координаты x (рис. 5).

Учитывая, что координата x и время являются независимыми переменными и $du/dx = dy/d\tau$, а $P = F/S$, то формулировку закона Ньютона можно представить несколько в ином виде: напряжение сдвига пропорционально *скорости деформации* $dy/d\tau$ (или скорость деформации пропорциональна напряжению сдвига):

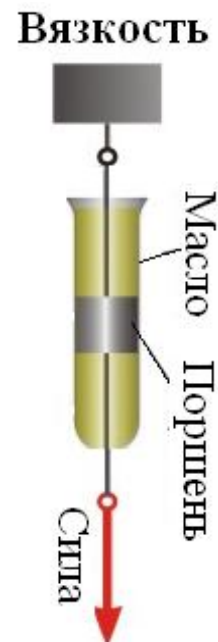
$$P = \eta \frac{dy}{d\tau}. \quad (7)$$

Таким образом, вязкость однозначно характеризует реологические свойства идеальных жидкостей. Значение η определяется как котангенс угла наклона зависимости $dy/d\tau = f(P)$ к оси напряжения, которая представляет собой прямую, выходящую из начала координат. Очевидно, что тангенс этого угла соответствует величине текучести жидкости T .

Величина деформации жидкости зависит от времени действия напряжения. Согласно уравнению Ньютона $dy/d\tau = P/\eta$. Следовательно:

$$\gamma = \frac{P}{\eta} \tau. \quad (8)$$

Таким образом, деформация при постоянном напряжении сдвига пропорциональна времени его воздействия. Идеальные жидкости текут при очень ма-

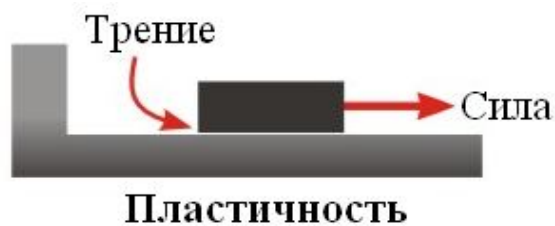


лых внешних нагрузках до тех пор, пока они действуют. Энергия, затраченная на деформацию вязкого тела, превращается в теплоту, т.е. энергия теряется, поэтому идеальные жидкости относятся к диссипативным системам.

Идеально пластическое тело Сен-Венана–Кулона

Идеально пластическое тело Сен-Венана–Кулона представляется как находящееся на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от силы, нормальной или перпендикулярной поверхности.

В основе этой модели лежат принцип Сен-Венана и закон сухого трения Кулона. Принцип Сен-Венана предполагает, что если к телу приложена самоуравновешивающаяся система сил, то напряжения и деформации быстро убывают при удалении от места приложения нагрузки.



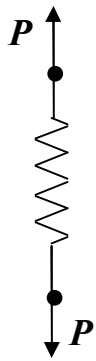
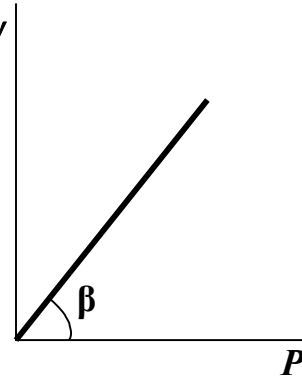
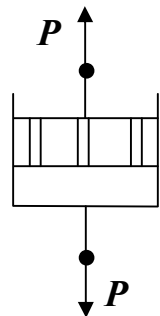
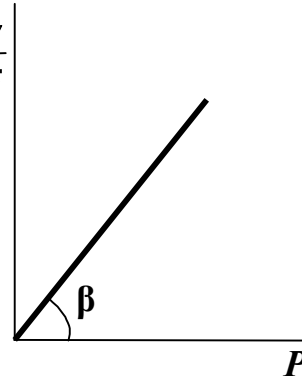
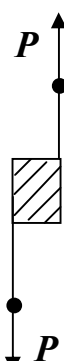
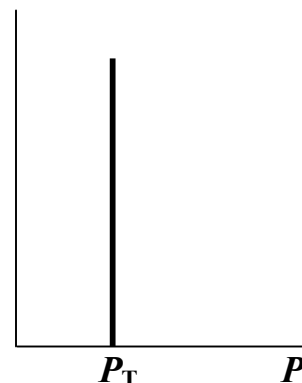
Согласно этому принципу способ приложения нагрузки влияет только на деформацию тела в малом объеме, примыкающем к месту приложения нагрузки, и не влияет на деформацию тела вдали от точек их приложения. Сухое трение наблюдается, когда между поверхностями взаимодействующих тел отсутствуют какие-либо дополнительные слои (смазки), что приводит к возникновению значительной силы трения покоя.

В соответствии с приведенными положениями деформация идеально пластического тела отсутствует, если напряжение сдвига меньше некоторой предельной величины P_T , т.е. при условии, что $P < P_T$ значения $\gamma = 0$ и $d\gamma/d\tau = 0$. Величина P_T называется *пределом текучести* и характеризует усилие, необходимое для разрушения структуры тела, т.е. ее прочность. К идеально пластическому телу не может быть приложено напряжение, превышающее предел текучести. Если напряжение достигает значения P_T , то структура разрушается, после чего сопротивление тела напряжению полностью отсутствует. Развиваемая при этом деформация идеально пластического тела не имеет предела, и течение происходит с любой скоростью, т.е. при $P = P_T$ значения $\gamma > 0$ и $d\gamma/d\tau > 0$. В связи с этим нельзя установить соотношение между величиной или скоростью деформации и приложенным напряжением при течении. Пластические тела являются диссипативными, теряющими энергию в виде теплоты системами.

График зависимости $\gamma = f(P)$ представляет собой прямую, параллельную оси ординат, выходящую из точки, соответствующей пределу текучести P_T .

Схемы различных идеальных реологических моделей, уравнения, описывающие их поведение под действием внешней нагрузки, а также графические зависимости относительной деформации ($\gamma = f(P)$) или скорости деформации ($d\gamma/d\tau = f(P)$) от напряжения сдвига, которые называются *реологическими кривыми* (или *кривыми течения*), представлены в табл.1. На практике реологические кривые часто приводятся также в виде зависимости вязкости от напряжения сдвига ($\eta = f(P)$).

Идеальные реологические модели

Наименование модели	Схематическое изображение модели	Математическое описание модели	Характерные зависимости
Идеально упругое тело Гука (консервативная система)		Закон Гука: $\gamma = P/E$ или $P = E \gamma$ $E = \text{ctg} \beta$ E – модуль Юнга (модуль сдвига, модуль упругости)	
Идеально вязкое тело Ньютона (диссипативная система)		Закон Ньютона: $P = \eta \, d\gamma/d\tau$ $\eta = \text{ctg} \beta$ η – динамическая вязкость	
Идеально пластическое тело Сен-Венана–Кулона (диссипативная система)		При $P < P_T$ $\gamma = 0$ и $d\gamma/d\tau = 0$; при $P = P_T$ $\gamma > 0$ и $d\gamma/d\tau > 0$ P_T – предел текучести	

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАЛЬНЫХ ТЕЛ

Многообразные реологические свойства реальных тел можно описывать с помощью сочетаний описанных выше идеальных моделей упругого тела Гука, вязкого тела Ньютона, пластического тела Сен-Венана-Кулона. Сложные реологические модели состоят из нескольких идеальных элементов, соединенных между собой последовательно или параллельно.

Вязкопластическая модель Бингама

Вязкопластическая модель Бингама является примером тела, проявляющего вязкие или упругие свойства в зависимости от напряжения. Схема модели Бингама представляет собой комбинацию из всех трех идеальных элементов. При этом идеальные модели вязкого тела и пластического тела соединены параллельно, к которым последовательно присоединена модель идеально упругого тела.

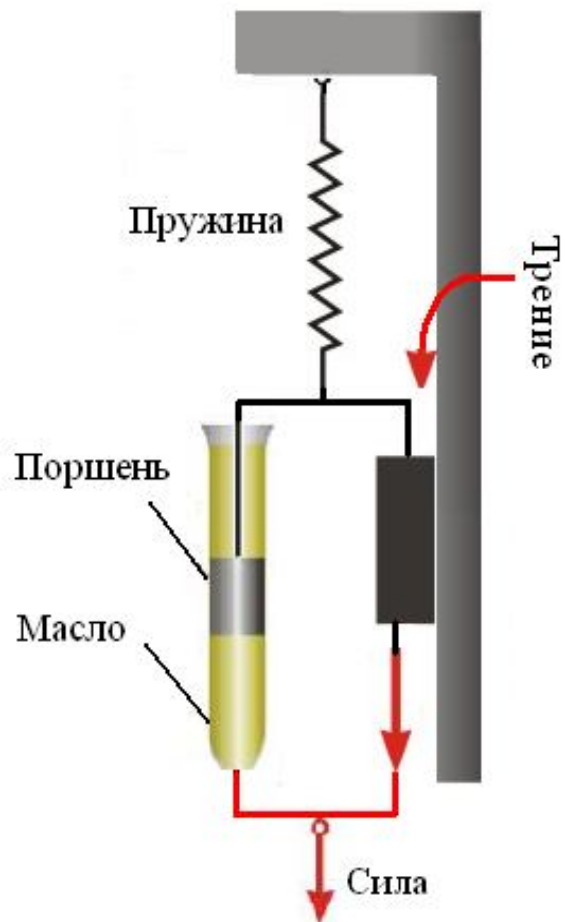
В модели Бингама при малых напряжениях развиваются только упругие деформации и при $P < P_T$ величина $dy/dt = 0$. При достижении $P > P_T$ имеет место пластическая деформация, растущая до бесконечности, и вязкопластическое тело начинает течь, а скорость деформации при этом возрастает при увеличении напряжения. Сложение деформаций с учетом независимости упругой деформации от времени приводит к *уравнению Бингама*:

$$P = P_T + \eta^* \frac{dy}{d\tau}, \quad (9)$$

где η^* – *пластическая вязкость*.

Очевидно, что при $P_T = 0$ выражение (9) преобразуется в уравнение Ньютона (7). Напряжение P как бы разбивается на две составляющие, одна из которых (P_T) характеризует напряжение, необходимое для разрушения структуры. За счет составляющей, равной $(P - P_T)$, происходит течение системы.

Значение η^* , так же как и η , определяется как котангенс угла наклона графика зависимости $P = f(dy/d\tau)$ к оси напряжения, однако по физическому смыслу пластическая вязкость отличается от ньютоновской. Пластическая вязкость η^* является частью ньютоновской вязкости и не учитывает прочности структуры, характеризуемой пределом текучести P_T , но отражает скорость ее



разрушения. Эти величины связывает выражение:

$$\eta = \eta^* + \frac{P_T}{d\gamma/d\tau}. \quad (10)$$

Модель упруговязкой жидкости Максвелла–Шведова

В модели упруговязкой жидкости Максвелла–Шведова отражено представление о механических свойствах тел как о непрерывном ряде переходов между идеальной жидкостью и идеальным твердым телом. Эта модель представляет собой последовательное соединение упругого элемента Гука и вязкого тела Ньютона, поэтому общая нагрузка полностью передается на каждый из них, т.е. $P_T = P_{\text{Гук}} = P_{\text{Ньютон}}$. При этом как общая деформация, так и ее скорость определяются суммой этих параметров для отдельных элементов, т.е. $\gamma = \gamma_{\text{Гук}} + \gamma_{\text{Ньютон}}$ и $d\gamma/d\tau = (d\gamma/d\tau)_{\text{Гук}} + (d\gamma/d\tau)_{\text{Ньютон}}$.

Например, используя величины деформации из законов Гука (5) и Ньютона (7), получим математическое выражение модели Максвелла–Шведова:

$$\gamma = \frac{P}{E} + \frac{P}{\eta} \tau. \quad (11)$$

При удерживании статической деформации в модели Максвелла возникшее внутреннее напряжение снижается со временем (релаксирует) вследствие деформирования вязкого элемента. Изменение напряжения P во времени при этом описывается приведенным ранее уравнением Максвелла (1):

$$P = P_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_p}}.$$

Здесь время релаксации напряжения τ_p (промежуток времени, в течение которого при статической деформации сопротивление нагрузке уменьшается в e раз), определяется соотношением:

$$\tau_p = \eta/E. \quad (12)$$

Чем больше τ_p , тем медленнее снижается напряжение в системе. Полная релаксация может произойти при $\tau_p = \infty$. Явление релаксации связано с тепловым движением молекул или частиц дисперсной фазы системы.

Упруговязкая жидкость Максвелла–Шведова может течь при любой нагрузке и деформация ее необратима. Уравнение Максвелла показывает, что различие между жидкими и твердыми телами не является резким и носит кинетический характер, т.е. поведение тела определяется временем действия напряжения по сравнению со временем релаксации напряжения. Когда время τ_p мало по сравнению с временем действия напряжения, тело ведет себя как жидкость. Если τ_p много больше, чем время воздействия напряжения, то тело проявляет



упругие свойства и его можно рассматривать как твердое.

Вязкоупругое твердое тело Кельвина–Фойгта

Вязкоупругое твердое тело Кельвина–Фойгта, способное восстанавливать свои свойства после снятия нагрузки, можно представить в виде элементов Гука и Ньютона, соединенных параллельно. Математическое выражение модели можно представить в виде:

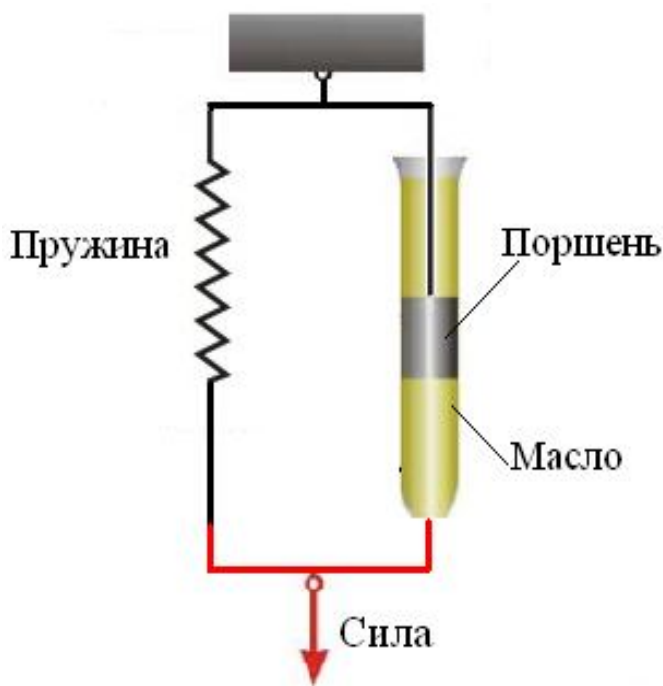
$$P = E\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}. \quad (13)$$

Деформация γ под действием постоянной нагрузки P_0 при этом развивается в течение времени, а скорость деформации снижается вследствие возрастания усилия на упругий элемент Гука. При снижении скорости деформации до нуля величина деформации достигнет максимума. При снятии напряжения система возвращается в исходное состояние в течение определенного времени, т.е. проявляет эластичные свойства. В отличие от упругости, характеризуемой мгновенными деформациями, эластичность проявляется во времени. Эластичность тела характеризуют время релаксации деформации Θ (промежуток времени, в течение которого после снятия нагрузки величина деформации уменьшается в e раз, т.е. $\tau = \Theta$ при $\gamma_0/\gamma = e$) и модуль медленной эластической деформации E_γ :

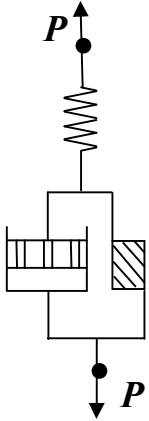
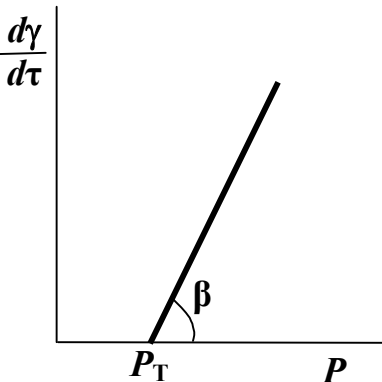
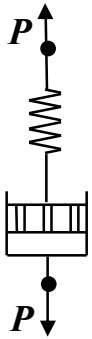
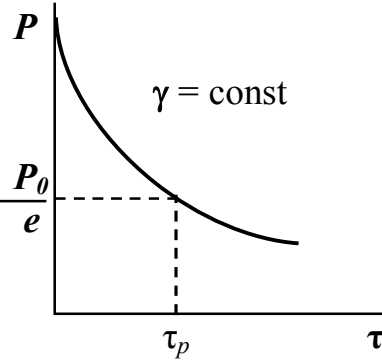
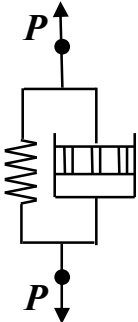
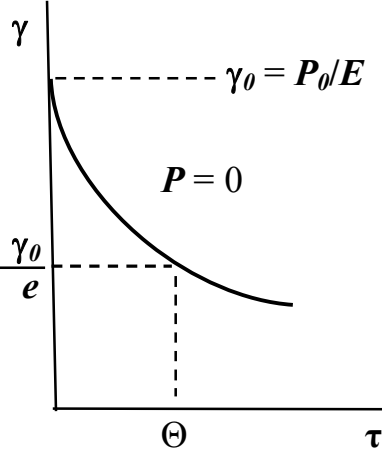
$$E_\gamma = P/\gamma. \quad (14)$$

Чем больше время релаксации деформации, тем больше эластичность тела. В отличие от упругой деформации не превышающей 0,1 %, эластические деформации могут достигать несколько сотен процентов. Такими свойствами обладает большинство полимеров. Растяжение эластичного образца приводит к менее вероятному распределению конформаций макромолекул, следовательно, энтропия при растяжении полимера уменьшается. После прекращения воздействия образец полимера самопроизвольно сжимается, что приводит к возвращению к более вероятному распределению конформаций макромолекул, и энтропия возрастает.

Схемы рассмотренных выше сложных реологических моделей, описывающие их уравнения, и наиболее типичные для них графические зависимости, представлены в табл. 2.



Сложные реологические модели линии

Наименование модели	Схематическое изображение модели	Математическое описание модели	Характерные зависимости
Вязко-пластическое тело Бингама		<p>Уравнение Бингама:</p> $P = P_T + \eta^* \frac{d\gamma}{d\tau}$ $\eta^* = ctg\beta$ <p>η^* – пластическая вязкость</p>	
Упруговязкая жидкость Максвелла-Шведова		$\gamma = \frac{P}{E} + \frac{P}{\eta} \tau$ $P = P_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_p}}$ <p>τ_p – время релаксации напряжения ($\tau = \tau_p$ при $P_0/P = e$) $\tau_p = \eta/E$</p>	
Вязкоупругое твердое тело Кельвина-Фойгта		$P = E\gamma + \eta \frac{d\gamma}{d\tau}$ $\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{\tau}{\Theta}}$ <p>Θ – время релаксации деформации $\Theta = \eta/E$ ($\tau = \Theta$ при $\gamma_0/\gamma = e$) E_γ – модуль эластической деформации: $E_\gamma = P/\gamma$</p>	

КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИДКО- И ТВЕРДООБРАЗНЫХ СИСТЕМ ПО РЕОЛОГИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Рассмотрим классификацию жидко- и твердообразных тел, основанную на реологических свойствах. Их особенности отражены в табл. 3.

Таблица 3

Классификация жидко- и твердообразных систем

Жидкообразные дисперсные системы				
Ньютоновские (идеальные) жидкости	Реологическое поведение отражает модель идеально вязкого тела Ньютона (пунктир* на графиках $\frac{d\gamma}{d\tau} = f(P)$). К ньютоновским относятся все чистые жидкости, а также разбавленные коллоидные системы с симметричной сферической формой частиц – суспензии, эмульсии, золи.			
Не-ньютоновские жидкости	Стационарные	Нестационарные	Псевдо-пластические	Дилатантные
	Реологические свойства не изменяются при хранении	Реологические свойства зависят от времени		
Твердообразные дисперсные системы				
Бингамовские тела	Реологическое поведение отражает модель вязкопластического тела Бингама (пунктир на графиках** $\frac{d\gamma}{d\tau} = f(P)$). Такие свойства проявляют пульпы, шламы, консистентные смазки, зубные пасты, масляные краски, пасты из глины.			
Не-бингамовские тела	Стационарные	Нестационарные	Псевдо-пластические	Пластические дилатантные
	Реологические свойства не изменяются при хранении	Реологические свойства зависят от времени		

По характеру зависимости вязкости от напряжения сдвига жидкообразные тела делятся на *ньютоновские* и *неньютоновские* жидкости. Вязкость ньютоновских жидкостей в соответствии с законом Ньютона (см. табл. 1) не зависит от напряжения сдвига и является постоянной величиной. Течение неньютоновских жидкостей не описывается уравнением Ньютона, их вязкость зависит от напряжения сдвига.

В зависимости от того описывается ли поведение твердообразной дисперсной системы уравнением Бингама (см. табл.2), они подразделяются на *бингамовские* и *небингамовские*.

В свою очередь, по зависимости реологических свойств дисперсных систем от времени различают *стационарные* и *нестационарные* системы. Для нестационарных неньютоновских жидкостей, отличающихся зависимостью реологических свойств от времени, характерны явления тиксотропии и реопексии.

По зависимости вязкости от напряжения сдвига дисперсные системы делятся на *псевдопластические* и *дилатантные* системы. Для описания связи между скоростью деформации и прилагаемым напряжением сдвига P обычно используют эмпирическое уравнение *Оствальда-Вейля*:

$$P = k \left(\frac{d\gamma}{d\tau} \right)^n, \quad (15)$$

где k и n – *постоянные*, характеризующие данную жидкообразную систему.

Согласно данному уравнению ньютоновская вязкость неньютоновской стационарной жидкости определяется нижеприведенным соотношением:

$$\eta = P \frac{d\gamma}{d\tau} = k \left(\frac{d\gamma}{d\tau} \right)^{n-1}. \quad (16)$$

Очевидно, что при $n = 1$ соотношение превратится в уравнение Ньютона и коэффициент k численно станет равным вязкости ($k = \eta$ при $n = 1$). Таким образом, отклонение величины n от единицы характеризует степень отклонения свойств неньютоновских жидкостей от ньютоновских.

При $n < 1$ ньютоновская вязкость уменьшается с увеличением напряжения и скорости сдвига. Такие жидкости называются псевдопластическими. К псевдопластическим жидкообразным системам можно отнести разбавленные суспензии с ассиметрической (анизометричной) формой частиц, а также растворы полимеров.

Дело в том, что длинные макромолекулы и ассиметричные частицы оказывают различное сопротивление потоку в зависимости от их ориентации в потоке (рис. 9).

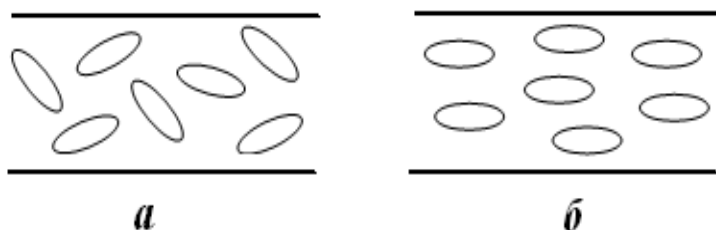


Рис. 9. Ориентация анизометричных частиц (эллипсоидов) в потоке при малых (а) и больших (б) скоростях течения

С возрастанием напряжения сдвига и скорости течения жидкости частицы

постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока. Их хаотическое движение меняется на упорядоченное, что и ведет к уменьшению вязкости. Например, если частицы, имеющие вытянутую палочкообразную форму, ориентируются в потоке, то вязкость системы уменьшается с увеличением скорости течения.

При $n > 1$ ньютоновская вязкость жидкости увеличивается при увеличении напряжения и скорости сдвига. Такие жидкости называются дилатантными или растекающимися системами. *Дилатансия* – явление уменьшения плотности структуры при ее деформировании под действием приложенных напряжений. Например, при начальной стадии размешивания крахмала в воде, в керамических массах, т.е. в порошках и уплотненных дисперсных материалах. В растекающемся потоке объем системы уменьшается при увеличении нагрузки, что приводит к увеличению ее вязкости.

В дисперсной системе с большим содержанием твердой фазы при малых нагрузках дисперсионная среда играет роль смазки, уменьшая силу трения. Поэтому, упаковка частиц становится более рыхлой, система увеличивается в объеме, что приводит к уменьшению ее вязкости. И, напротив, с увеличением напряжения сдвига твердые частицы вступают в контакт, что вызывает увеличение силы трения, и вязкость системы возрастает.

ВЯЗКОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Основы теории вязкости жидких агрегативно устойчивых дисперсных систем разработаны Эйнштейном. В дисперсионной среде с вязкостью η_0 твердые частицы дисперсной фазы вследствие сил трения при сдвиге приобретают дополнительное вращательное движение, приводящее к рассеянию энергии, в результате которого вязкость дисперсной системы возрастает. Разбавленные агрегативно устойчивые дисперсные системы являются ньютоновскими жидкостями, их вязкость η линейно связана с *объемной долей дисперсной фазы ϕ* и не зависит от дисперсности:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\phi). \quad (17)$$

Уравнение Эйнштейна (17) применимо в случае, если:

- твердые частицы имеют сферическую форму;
- дисперсная система разбавленная и устойчивая, т.е. отсутствует взаимодействие между частицами;
- скольжение между частицами и жидкостью минимально, т.е. пробег частиц мал по сравнению с пробегом системы;
- система несжимаема;
- течение жидкости носит ламинарный характер.

Коэффициент при ϕ в уравнении Эйнштейна зависит от формы частиц дисперсной фазы: для сферических частиц $\alpha = 2,5$.

На практике наряду с динамической вязкостью дисперсной системы используются понятия *относительной*

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (18)$$

и удельной вязкости

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}. \quad (19)$$

Тогда уравнение Эйнштейна можно представить в следующих вариантах:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + \alpha\varphi, \quad (20)$$

$$\eta_{\text{уд}} = \alpha\varphi. \quad (21)$$

Реальные коллоидные системы не подчиняются уравнению Эйнштейна по следующим причинам:

- наличие у частиц *адсорбционных, сольватных слоев*, а также *двойных электрических поверхностных слоев (ДЭС)*.
- взаимодействие частиц дисперсной фазы;
- турбулизация потока;
- анизотричность (несферичность) частиц (эллипсоиды, палочки, пластинки);
- временные флуктуации частиц.

Названные причины могут привести к увеличению вязкости дисперсной системы и изменению коэффициента α . Так как поверхностные слои не изменяют форму частиц, то их влияние можно учесть, увеличив объемную долю дисперсной фазы на объем сольватной оболочки.

$$\eta_{\text{уд}} = \alpha\left(1 + \frac{\varphi_{\delta}}{\varphi}\right)\varphi = \alpha(1 + K_{\delta})\varphi, \quad (22)$$

$$K_{\delta} = \frac{\varphi}{\varphi_{\delta}},$$

где φ_{δ} – объемная доля поверхностных слоев у частиц дисперсной фазы.

Как правило, для частиц несферической формы $\alpha > 2,5$. Изменение значения α может быть обусловлено взаимным столкновением частиц и местной турбулизацией текущей жидкости, вызванной повышенным сопротивлением движению несферической частицы. Взаимодействие гидродинамических потоков и столкновения коллоидных частиц учтены в *уравнении Ванда*:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi + 7,349\varphi^2). \quad (23)$$

Наличие вращательного броуновского движения также осложняет зависимость вязкости коллоидной системы от концентрации дисперсной фазы. Палочкообразные вращающиеся частицы можно рассматривать как микромешалки, создающие около себя дополнительные гидродинамические потоки. При этом объем вращения превышает объем самой частицы.

Для дисперсных систем с частицами, имеющими форму эллипсоида с

размерами l и d , применимо уравнение Куна:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \left(2,5 + \frac{1}{16} f^2 \right) \varphi \right], \quad (24)$$

где f – отношение полуосей эллипсоида, $f = l/d$.

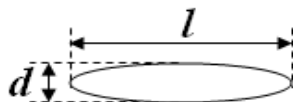


Рис. 10. Фиксация размеров анизометричных (несферических) частиц

Из вышеприведенного выражения следует, что чем сильнее форма частицы отличается от сферической, тем выше вязкость коллоидного раствора при одном и том же значении объемной доли.

Разрабатывая теорию вязкости зелей, М. Смолуховский установил, что вязкость коллоидных растворов зависит от величины *электрокинетического потенциала* ξ . Это явление получило название *электровязкостного эффекта*, который появляется и исчезает вместе с электрокинетическим потенциалом. Согласно *уравнению Смолуховского* увеличение эффективного радиуса частицы r приводит к понижению вязкости:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{\varepsilon}{2\pi} \xi \right)^2 \right], \quad (25)$$

где φ – объемная доля дисперсной фазы, α – коэффициент, зависящий от формы частиц, χ – удельная электропроводность среды, ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Уравнения Ванда и Куна для коллоидных систем со сферическими частицами, а уравнение Смолуховского при отсутствии электровязкостного эффекта преобразуются в уравнение Эйнштейна (16).

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов а.е.м. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии могут достигать 1000 нм, т.е. соизмеримы с размерами частиц в коллоидных растворах и микрогетерогенных системах. Но при этом растворы ВМС представляют собой истинные растворы, состоящие из отдельных очень больших молекул, поэтому их свойства отличаются от коллоидных растворов. Студни и концентрированные растворы полимеров в общем случае представляют собою вязкоупругие системы, и основными параметрами, характеризующими их свойства, являются вязкость и модуль сдвига.

Вязкость раствора полимера зависит от его молекулярной массы, напряжения сдвига, скорости деформации, концентрации раствора полимера, температуры и природы среды. Также важную роль играет природа и свойства растворителя, в частности, его термодинамическое сродство к полимеру.

Можно предположить, что вязкость раствора ВМС величина аддитивная, учитывающая вклад вязкости как растворителя (η_1), так и полимера (η_2).

$$\eta_{p-p} = \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2, \quad (26)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли компонентов в растворе.

Однако экспериментально установлено, что даже для идеальных растворов низкомолекулярных веществ правило аддитивности вязкости не выполняется. Поскольку при растворении полимера происходит смешение двух компонентов, вязкости которых отличаются в $10^{13} \div 10^{15}$ раз, приведенное выше соотношение тем более не применимо. При добавлении к растворителю полимера вязкость системы повышается, а при добавлении к полимеру низкомолекулярной жидкости – понижается.

Одна из отличительных особенностей ВМС – гибкость их молекул, которые способны в растворах принимать различную форму в пределах от свернутого клубка до вытянутой палочки. Наличие таких клубков, а также образование структур в растворе обуславливает аномальную зависимость вязкости растворов полимеров от их концентрации. Даже разбавленные растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с коллоидными системами с низкомолекулярными дисперсными фазами. Макромолекулы, находясь в ламинарном потоке растворителя, разными своими частями оказываются в слоях, движущихся с разными скоростями. В результате молекулярные клубки испытывают действие момента сил, который заставляет их вращаться в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии и к повышенной вязкости, которая может зависеть от приложенного напряжения сдвига или градиента скорости деформации. Следовательно, разбавленные растворы полимеров являются неньютоновскими жидкостями. Значения коэффициента α в уравнении Эйнштейна для растворов ВМС оказываются значительно выше 2,5 ($\alpha = 100 \div 300$).

Однако, несмотря на ограничения теории Эйнштейна, она применяется для описания свойств разбавленных растворов полимеров, и, в частности, зависимости их вязкости от концентрации. Эти зависимости используются при определении молекулярной массы полимеров, что обуславливает их прикладное значение. В практике описания реологических свойств растворов ВМС используется понятие *приведенная вязкость* $\eta_{\text{прив}}$, определяемая по соотношениям:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \quad \text{или} \quad \eta_{\text{прив}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}, \quad (27)$$

где c – массовая концентрация полимера в растворе.

Если форма макромолекул полимера палочкообразна, то чем длиннее молекулярная цепь, тем больший объем вращения она имеет, и тем больше вяз-

кость раствора при одной и той же концентрации. Для растворов полимеров с короткими и жесткими цепями, которые могут сохранять палочкообразную форму, справедливо *уравнение Штаудингера*, согласно которому приведенная вязкость не зависит от концентрации ВМС и пропорциональна его молекулярной массе M :

$$\eta_{уд} = KMc \text{ или } \eta_{прив} = KM. \quad (28)$$

Для ВМС с гибкими цепями сопротивление их движению в растворе уменьшается вследствие способности макромолекул сворачиваться в клубок, включающий большое количество растворителя. Зависимость $\eta_{прив} = f(c)$ оказывается нелинейной и константа K изменяется при изменении вязкости. С увеличением содержания ВМС вязкость раствора возрастает по кривой, обращенной выпуклостью к оси концентраций. Поэтому принято связывать молекулярную массу полимера с *характеристической вязкостью* его раствора $[\eta]$.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\eta_{уд} / c \right). \quad (29)$$

Характеристическая вязкость учитывает природу вязкости раствора, связанный с наличием макрочастиц и их вращением, и определяется экстраполяцией зависимости $\eta_{прив} = f(c)$ к нулевому значению концентрации. Таким образом, эта величина не зависит от концентрации раствора. Характеристическая вязкость может служить мерой потерь энергии, расходуемой на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в потоке жидкости с градиентом скорости, отличным от нуля.

В связи с этим с целью определения молекулярной массы ВМС часто применяют *уравнение Марка-Куна-Хаувинка*:

$$[\eta] = KM^a, \quad (30)$$

где K и a – постоянные для полимеров одного полимергомологического ряда и растворителя величины.

Константы K в уравнениях Штаудингера и Марка–Куна–Хаувинка определяют независимым методом, например, по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда при определенной температуре. Постоянная a отражает форму и степень свертывания молекул полимера и гибкость цепи, т.е. плотность клубков макромолекул. Она зависит от природы растворителя, и согласно теории может изменяться в пределах от 0,5 до 1,0. На практике для гибких молекул, свернутых в глобулу в зависимости от ее плотности, a меняется от 0,6 до 0,8; для жесткоцепных макромолекул, т.е. пронизаемых клубков $a \approx 1 \div 1,5$; для предельно жестких палочкообразных частиц $a = 2$. Полученное по уравнениям Штаудингера и Марка–Куна–Хаувинка значение молярной массы является среднестатистическим, поскольку любой реальный полимер представляет собой полидисперсную смесь макромолекул.

Зависимость удельной вязкости не слишком концентрированных растворов полимеров от концентрации обычно удовлетворительно описывается *урав-*

нением, предложенным Хаггинсом:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \eta_{прив} = [\eta] + K'[\eta]^2 c, \quad (31)$$

где K' – *вискозиметрическая константа Хаггинса*.

Коэффициент K' служит характеристикой взаимодействия макромолекул в системе полимер – растворитель. Его значение практически не зависит от молярной массы полимера и меняется лишь в зависимости от природы растворителя. Во взаимодействующих с ВМС (хороших) растворителях, значение константы Хаггинса составляет $0,2 \div 0,3$, в случае низкого сродства растворителя и полимера, т.е. в плохих растворителях – $K' > 0,5$.

Ранее отмечено, что значительное влияние на вязкость растворов ВМС оказывает температура. Достаточно часто зависимость динамической вязкости растворов полимеров от температуры не описывается уравнением Френкеля (уравнение 4). Следует отметить, что в растворах полимеров в отличие от чистых жидкостей при повышении температуры действуют два фактора: увеличение интенсивности теплового движения и изменение качества растворителя с температурой. Первый фактор всегда должен приводить к снижению вязкости растворов с повышением температуры, а качество растворителя с температурой изменяется по-разному. Так, увеличение сродства полимера и растворителя, т.е. улучшение его качества, с повышением температуры способствует разрушению структуры раствора и действует в том же направлении, что и тепловое движение. Поэтому вязкость раствора с повышением температуры достаточно резко уменьшается. Если качество растворителя с повышением температуры ухудшается, то при нагревании усиливается структурообразование, что ослабляет действие теплового движения, и снижение вязкости не будет значительным.

Для растворов полимеров величина энергии активации вязкого течения E зависит от факторов, определяющих гибкость и силу взаимодействия макромолекул (микроструктура молекулярных цепей, степень их разветвленности, наличие полярных групп и др.). Для структурированных жидкостей значения вязкости, определенные при различных температурах в ходе нагревания, могут не совпадать с величинами вязкости, полученными при тех же температурах, но при охлаждении системы. Это явление, которое называется *температурным гистерезисом вязкости*, связано с тем, что скорость разрушения структуры при нагревании и скорость ее формирования при охлаждении системы различаются. В ряде случаев повышение температуры приводит к увеличению вязкости растворов ВМС. Например, для полимеров с длинными неразветвленными молекулярными цепями интенсификация теплового движения макромолекул препятствует их ориентации в потоке, и вязкость системы возрастает.

На реологические свойства растворов полимеров существенное влияние оказывает состав и физико-химические характеристики среды. ВМС, которые содержат способные к электролитической диссоциации в полярных растворителях ионогенные группы, называются *высокомолекулярными электролитами* или *полиэлектролитами*. Ионогенные группы полиэлектролитов могут иметь

как кислотный, так и основной характер. Полиэлектролиты, одновременно содержащие и кислотные, и основные группы, называются *амфотерными* или *полиамфолитами*. К полиамфолитам относятся белки и большинство биополимеров. Одним из весьма распространенных полиамфолитов является желатин – продукт переработки фибриллярного белка коллагена.

Наличие заряженных группировок в молекулах обуславливает особые гидродинамические свойства растворов полиамфолитов. Их поведение в значительной степени зависит от величины *pH* среды и *ионной силы*. При определенной концентрации ионов водорода молекула полиамфолита становится в целом электронейтральной – количество ионизированных основных групп равно количеству ионизированных кислотных групп. При этом число, как тех, так и других групп минимально. Такое состояние является изоэлектрическим, а соответствующее значение *pH*, которое является основной характеристикой полиамфолита, называется *изоэлектрической точкой*.

При изучении зависимости вязкости раствора полиамфолита от *pH* среды установлено, что её минимум отвечает изоэлектрическому состоянию, при котором макромолекулы свернуты в наиболее плотные клубки. Такая структура незначительно препятствует течению жидкости. Способность полиионов к изменению конформаций определяется гибкостью полимерной цепи, которая обусловлена свободным вращением атомных групп или отдельных участков цепи вокруг одинарной связи и наличием ионизированных групп, расположенных вдоль основной цепи. При изменении *pH* среды по сравнению с изоэлектрической точкой вязкость системы возрастает, так как клубки увеличиваются в объёме вследствие распрямления макромолекул.

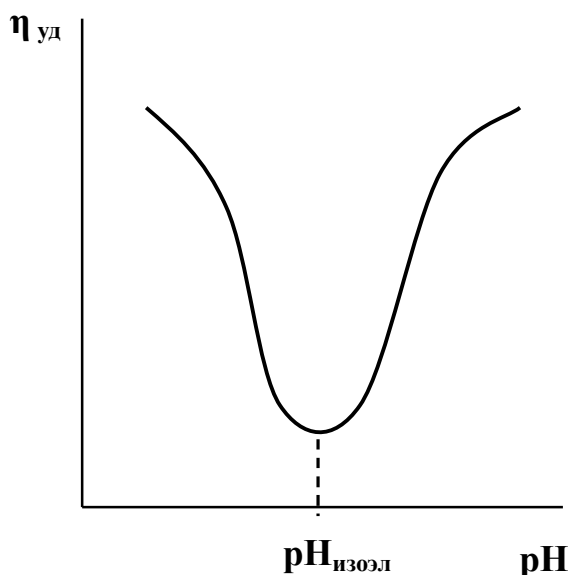


Рис. 11. Влияние *pH* среды на вязкость раствора полиамфолита

Таким образом, по зависимости вязкости раствора полиамфолита от *pH* среды можно определить значение изоэлектрической точки (рис. 11).

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Большинство реальных жидкообразных дисперсных систем не подчиняются уравнениям Ньютона и Эйнштейна. Это системы с частицами, имеющими несферическую форму и способными деформироваться, а также структурированные дисперсные системы. Кроме того, с увеличением концентрации дисперсной фазы усиливается взаимодействие между частицами, что приводит к значительному отклонению от уравнения Эйнштейна, и поведение структурированной жидкообразной системы отличается от поведения ньютоновской жидкости – для них наблюдается зависимость вязкости от напряжения сдвига. Кривые течения для структурированных жидкостей имеют вид, изображенный на рис. 12.

Свойства структурированных жидкообразных систем могут быть охарактеризованы тремя величинами вязкости. Две из них не зависят от напряжения сдвига и являются ньютоновскими вязкостями: η_{\max} – для неразрушенной структуры и η_{\min} – для предельно разрушенной системы. Значения η_{\max} и η_{\min} могут различаться на несколько порядков. Чем больше разность между ними, тем прочнее структура материала.

Для характеристики течения таких жидкообразных систем используют понятие *эффективная* (или *структурная*) вязкость ($\eta_{\text{эфф}}$), которая в отличие от пластической вязкости η^* (см. уравнение Бингама (10)), зависит от напряжения сдвига. Величина $\eta_{\text{эфф}}$ характеризует добавочное сопротивление течению жидкости со стороны сеткообразных структур. Таким образом, вязкость структурированных жидкостей можно рассматривать как сумму вязкости, обусловленной ньютоновским течением неструктурированной жидкости, и эффективной вязкости: $\eta = \eta_{\min} + \eta_{\text{эфф}}$. Экстраполяция линейного участка кривой зависимости $d\gamma/d\tau = f(P)$, отвечающего максимальной вязкости η_{\max} , обычно приводит в начало координат.

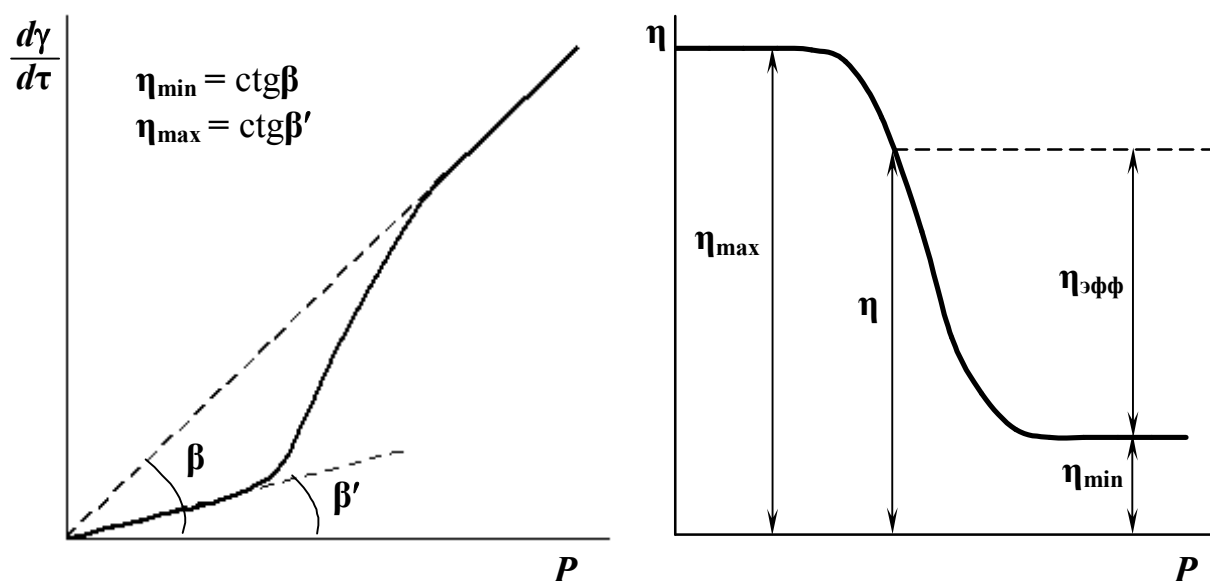


Рис. 12. Реологические кривые структурированных жидкостей

В агрегативно-устойчивой дисперсной системе после оседания частиц образуется плотный осадок, и структурирование системы не происходит, т.е. каркас из частиц дисперсной фазы не формируется. В агрегативно неустойчивой системе выделяется рыхлый осадок, занимающий большой объем. Поэтому получается система с концентрацией дисперсной фазы, которая отвечает образованию структурной сетки из частиц, подверженных броуновскому движению.

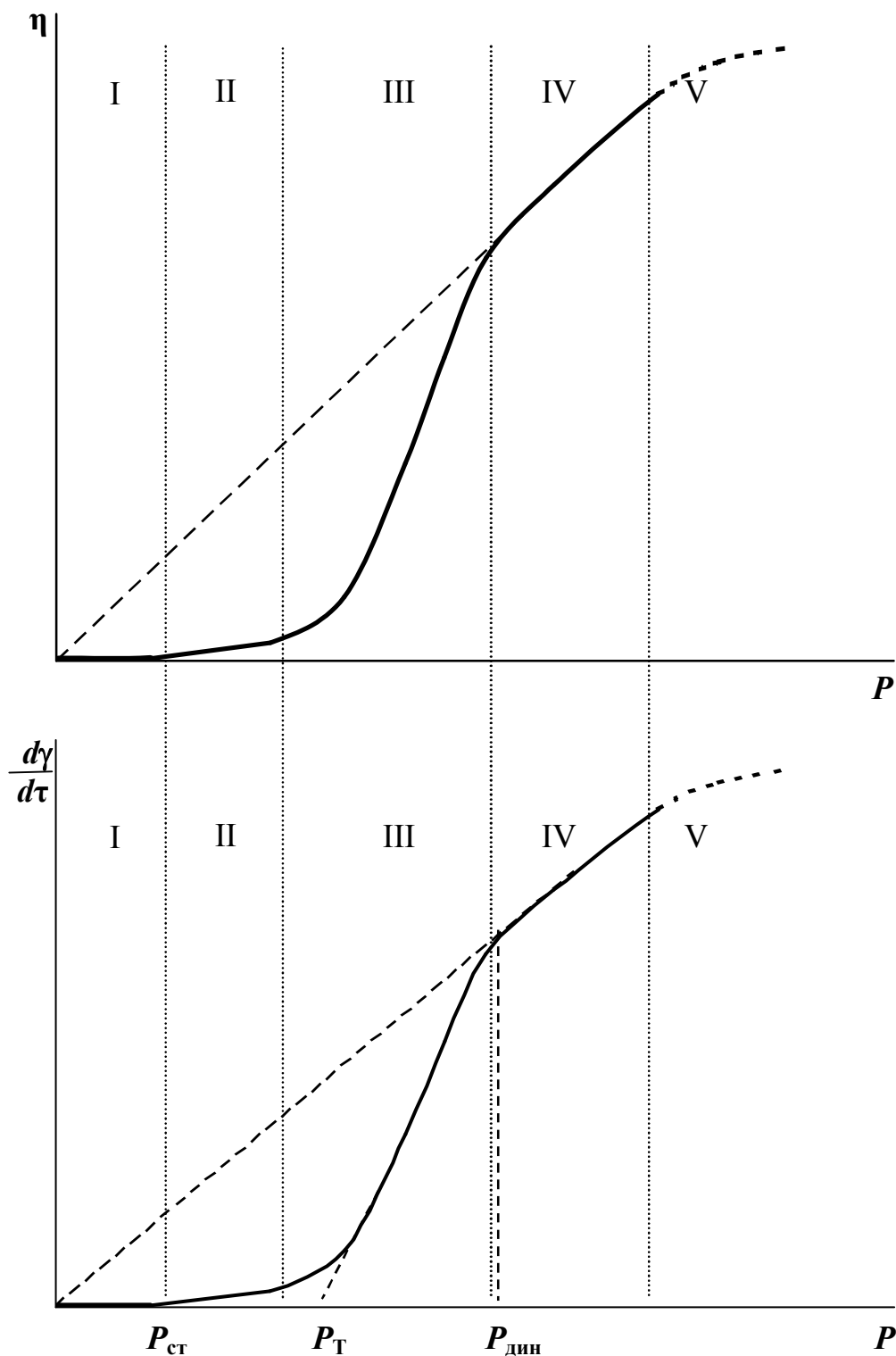


Рис. 13. Полные реологические кривые структурированной системы

Для такой структурированной системы характерен предел текучести, наличие которого возможно только при контакте частиц друг с другом, следовательно, для выхода частицы из структурного каркаса ей необходимо преодолеть энергетический барьер. Поведение реальных дисперсных систем, имеющих предел текучести, подробно исследовано П.А. Ребиндером. Типичные реологические кривые таких систем представлены на рис. 13.

При малых нагрузках (участок I) контакты между частицами практически не нарушаются – система обладает очень высокой вязкостью и ведет себя как твердообразная. Под действием броуновского движения структурные элементы в системе разрушаются и снова восстанавливаются. С увеличением напряжения сдвига вероятность разрушения структуры возрастает. При нагрузке, равной *статическому предельному напряжению сдвига* ($P_{ст}$), структура раскалывается на отдельные участки и наблюдается деформация сдвига.

Участок II реологической кривой отвечает состоянию, когда течение происходит фактически при неразрушенной структуре, т.е. она успевает обратимо восстановиться. Однако процесс разрушения и восстановления контактов имеет направленность и происходит медленное вязкопластическое течение – *ползучесть*. В этом случае наблюдаются небольшие деформации, а вязкость в системе практически не изменяется и имеет высокие значения.

При увеличении напряжения структура разрушается и восстанавливаться не успевает. Суммарная вязкость системы при этом уменьшается (участок III), что отражается резким подъемом кривой на зависимости $d\gamma/d\tau = f(P)$ и увеличением угла ее наклона. Экстраполяция этой части кривой к оси напряжений позволяет получить значение предельного напряжения сдвига P_T (предела текучести в уравнении Бингама), соответствующего началу интенсивного разрушения системы.

Наконец при достижении *динамического предельного напряжения сдвига* ($P_{дин}$) остатки структуры полностью распадаются до отдельных коллоидных частиц или макромолекул. Начиная с этого момента, система проявляет свойства неструктурированной ньютоновской жидкости (участок IV). Иногда раннее возникновение турбулентного течения не позволяет реализоваться участку IV.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

Одним из основных экспериментальных методов определения вязкости жидкообразных систем является *вискозиметрия*. Используемые для измерения вязкости специальные приборы называются *вискозиметрами*.

Согласно закону Пуазейля, при течении определенного объема жидкости V с вязкостью η по капилляру вискозиметра длиной L и радиусом r за время τ и при разнице давлений на концах капилляра ΔP объемная скорость течения жидкости U будет определяться соотношением:

$$U = \frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4}{8\eta L} \cdot \Delta P. \quad (32)$$

В вискозиметре время истечения жидкости зависит от высоты уровня жидкости в капилляре h и плотности жидкости ρ поскольку $\Delta P = \rho gh$. С учетом данного соотношения для исследуемого раствора с вязкостью η и с плотностью ρ , проходящего через вискозиметр за время τ , выражение (32) можно представить в виде:

$$\eta = \left(\frac{gh\pi r^4}{8VL} \right) \tau \rho, \quad (33)$$

и, соответственно, для растворителя с аналогичными параметрами η_0 , τ_0 и ρ_0 в виде:

$$\eta_0 = \left(\frac{gh\pi r^4}{8VL} \right) \tau_0 \rho_0. \quad (34)$$

Характеристики данного вискозиметра, не зависящие от свойств исследуемой жидкости, объединяют в постоянной вискозиметра:

$$K_{\text{виск}} = \frac{gh\pi r^4}{8VL}. \quad (35)$$

С учетом этого уравнения (33) и (34) можно записать как:

$$\eta = K_{\text{виск}} \rho \tau \quad \text{и} \quad \eta_0 = K_{\text{виск}} \rho_0 \tau_0.$$

Тогда при истечении в вискозиметре одинаковых объемов жидкостей только под действием силы тяжести выполняются соотношения:

$$\frac{\eta}{\rho \tau} = \frac{\eta_0}{\rho_0 \tau_0} = K_{\text{виск}}. \quad (36)$$

Таким образом, постоянную вискозиметра экспериментально можно определить по времени истечения жидкости, вязкость которой известна (обычно по времени истечения растворителя).

Разницей в плотностях растворителя и разбавленной дисперсной системы можно пренебречь, т.е. $\rho_0 \approx \rho$. Тогда вязкость исследуемой системы можно определить по уравнениям, основанным на законе Пуазейля:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\tau_0} \tau, \quad \text{или} \quad (37)$$

$$\eta = K_{\text{виск}} \tau. \quad (38)$$

Наиболее широкое распространение получили капиллярные вискозиметры, чрезвычайно разнообразные по своей конструкции (рис. 14). Вязкость в таких вискозиметрах может измеряться как при помощи специально создаваемого внешнего давления, так и за счет гидростатического давления исследуемой жидкости (вискозиметры Оствальда, Кэнон-Фэнске, ВПЖ (вискозиметр для прозрачных жидкостей), Пинкевича и другие. Существует также группа капиллярных вискозиметров, которые могут быть использованы лишь при наличии устройства, создающего внешнее давление (вискозиметры Убеллоде).

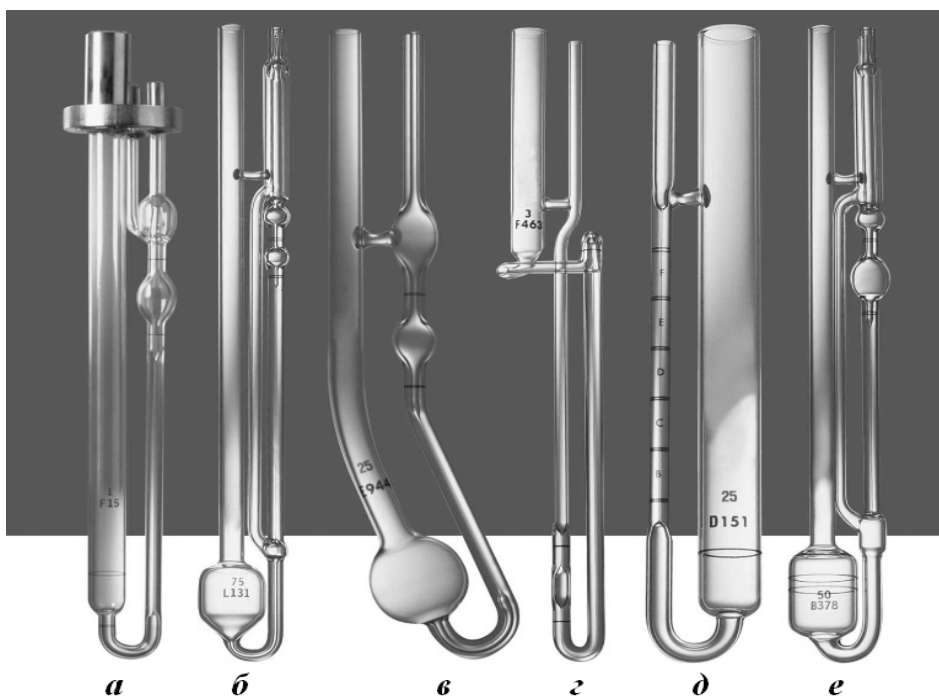
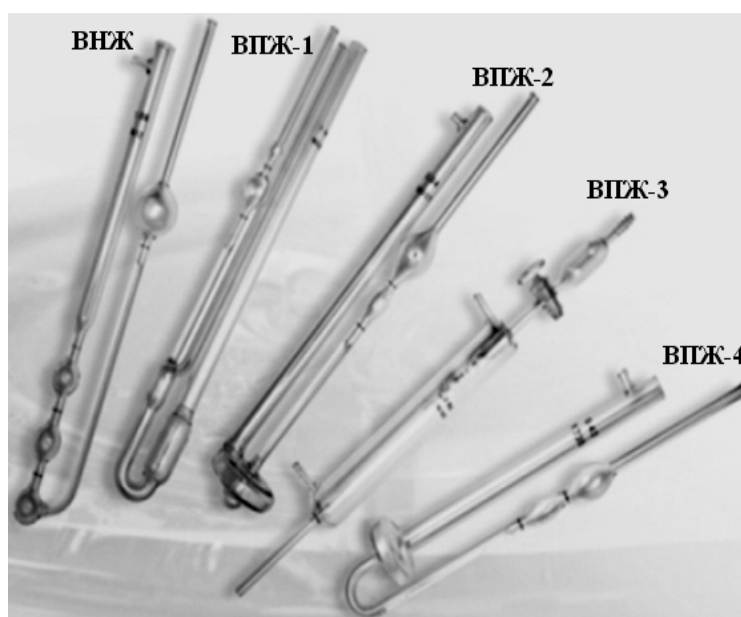


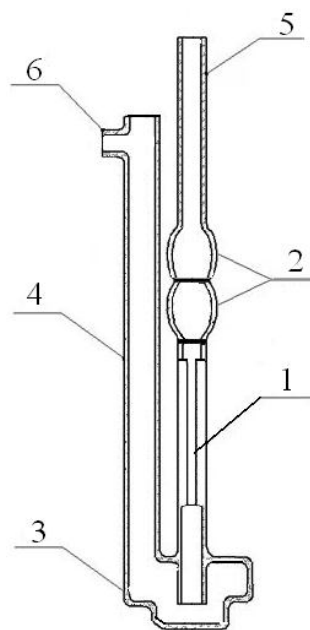
Рис. 14. Примеры капиллярных вискозиметров: *a* – Оствальда; *б, e* – Кэннон-Убеллодэ; *в* – Кэннон-Фэнске ; *г* – "Cross Arm" (с перекрестными потоками); *e* – Кэннон-Мэннинга вакуумный.

Капиллярный вискозиметр

Существует множество модификаций капиллярных вискозиметров, используемых для измерения вязкости различных по свойствам жидкостей, часть из которых представлена на рис. 15, а.



а



б

Рис. 15. Капиллярные вискозиметры: а - модификации; б - схема капиллярного вискозиметра ВПЖ-2

В качестве примера рассмотрим устройство и принцип работы капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (рис. 15, б). Вискозиметр состоит из двух колен 4 и 5, в одно из которых впаяны капилляр 1 и полые шарики 2 с метками. Это колено впаяно в резервуар 3, соединенный с другим коленом вискозиметра 4, представляющим собой широкую трубу с отводной трубкой 6. Через колено 4 в резервуар 3 вводят определенный объем исследуемой жидкости. Перед проведением исследования вискозиметр с жидкостью помещают в термостат на 10-15 минут. Затем с помощью резиновой груши уровень раствора исследуемого полимера поднимают так, чтобы верхний шарик был заполнен на одну треть объема. Затем измеряют время свободного истечения жидкости от верхней метки шарика вискозиметра до нижней.

Вискозиметр Убеллоде

Классический вискозиметр Убеллоде (рис. 16) представляет собой U-образную трубку, каждое колено которой содержит расположенные на одном уровне и одинаковые по размеру шарики 2 и 3. В одно колено вискозиметра впаян капилляр 4, через который под давлением протекает жидкость. Исследуемый раствор полимера через воронку заливается в другое колено. С помощью резиновой груши необходимо поднять уровень жидкости так, чтобы оба шарика были заполнены до половины (линия АВ). Подъем жидкости следует

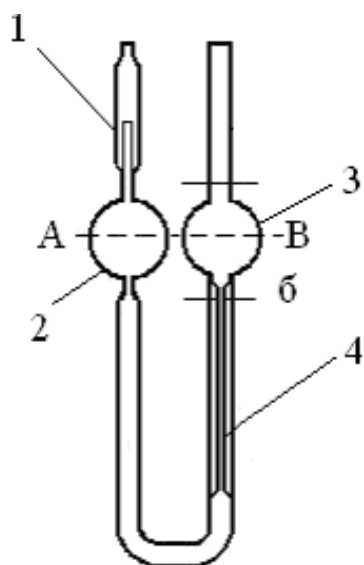


Рис. 16. Схема вискозиметра Убеллоде

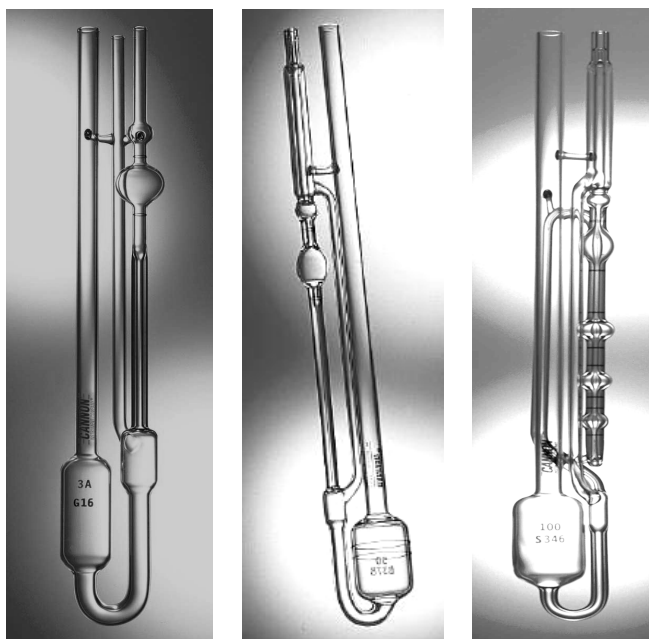


Рис 17. Модификации вискозиметров Убеллоде

осуществлять осторожно, чтобы избежать вспенивания жидкости и образования пузырей. Заполненный вискозиметр помещают в термостат и присоединяют колено без капилляра с помощью резинового шланга к системе вакуумирования. Это колено снабжено расширением 1, предотвращающим попадание жидкости в коммуникации вакуумной установки. Затем поднимают уровень жидкости в колене с капилляром 4 выше метки «а» и при заданном вакууме фиксируют

время истечения жидкости от метки «а» до метки «б». Очевидно, что жидкость течет через капилляр, как под внешним давлением, так и под действием гидростатического давления, падающего по мере протекания жидкости.

В ряде случаев в связи с увеличением скорости сдвига наблюдается несоответствие экспериментально определенного значения с истинной вязкостью системы, что может быть вызвано межмолекулярными взаимодействиями, а также ориентацией и деформацией макромолекул. Поэтому необходимо применять вискозиметры, позволяющие измерять вязкость при малых значениях скоростей сдвига. Для этих целей используют ротационные вискозиметры.

Отметим, что так же как и в случае капиллярных вискозиметров, в настоящее время существуют различные модификации вискозиметра Убеллоде (рис. 17), однако принцип их действия неизменен.

Ротационный вискозиметр

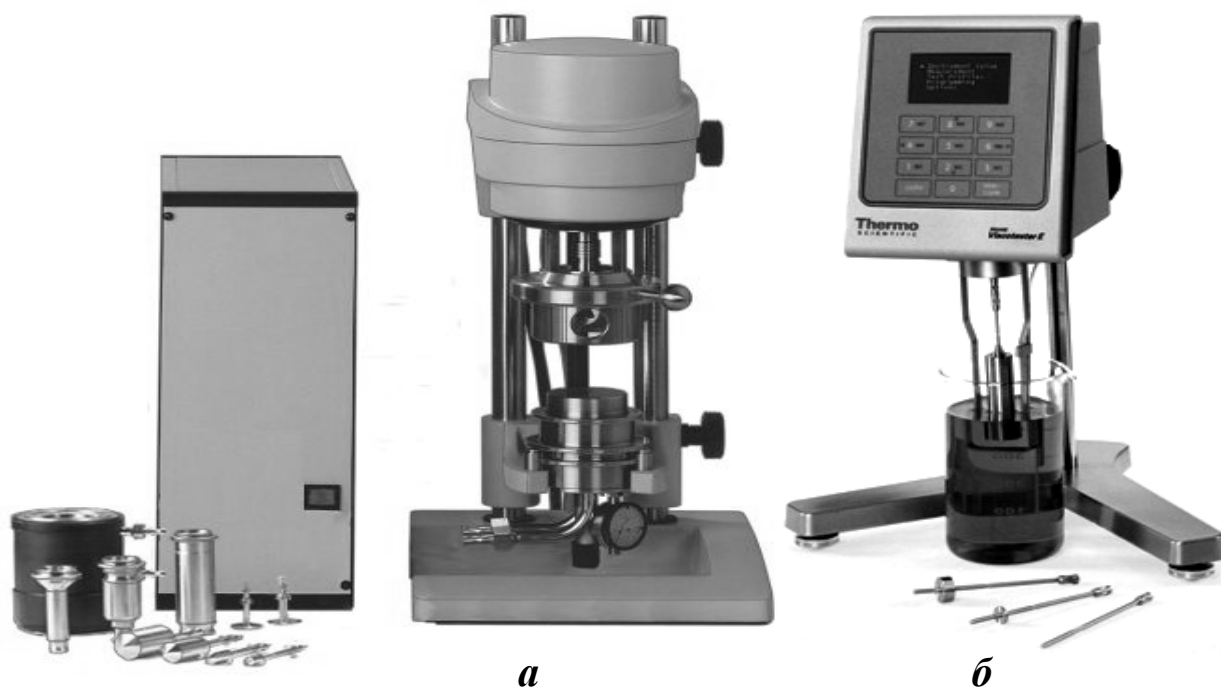


Рис. 18. Ротационные вискозиметры

На рис. 18 представлены наиболее распространенные виды ротационных вискозиметров, применение и конструкционные особенности которых напрямую связаны с реологическими свойствами исследуемых жидкостей.

На рис. 19 представлена схема **магнитного ротационного вискозиметра** (внешний вид см. рис. 18, а). Вискозиметр представляет собой цилиндрический резервуар 1, заполненный исследуемой жидкостью 2, в которой свободно плавает ротор 3. Ротор 3 заполнен эталонной жидкостью 4 с погруженным в нее поплавком 5, содержащим постоянный магнит 6. Вискозиметр снабжен источником вращающегося магнитного поля 7, в качестве которого используется магнитная мешалка. Датчик 8 и указатель 9 представляют собой систему измерения угловой скорости вращения ротора ω_r .

При работе вискозиметра поплавок 5 за счет взаимодействия магнита 6 с вращающимся с угловой скоростью ω_m магнитным полем (от источника 7) приходит в режим синхронного вращения и увлекает за собой эталонную жидкость 4 и цилиндрический ротор 3. Вращение ротора тормозится силами вязкости, возникающими в исследуемой жидкости 2, поэтому ротор вращается с угловой скоростью $\omega_p < \omega_m$. Тогда:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = k \left[\frac{\omega_p}{\omega_m} - 1 \right], \quad (38)$$

где η_1 – вязкость эталонной жидкости;

η_2 – вязкость исследуемой системы; k – конструктивный коэффициент вискозиметра, значение которого находится из соотношения ω_p/ω_m при $\eta_1 = \eta_2$.

В качестве эталонной жидкости используется жидкость, вязкость которой известна с высокой точностью.

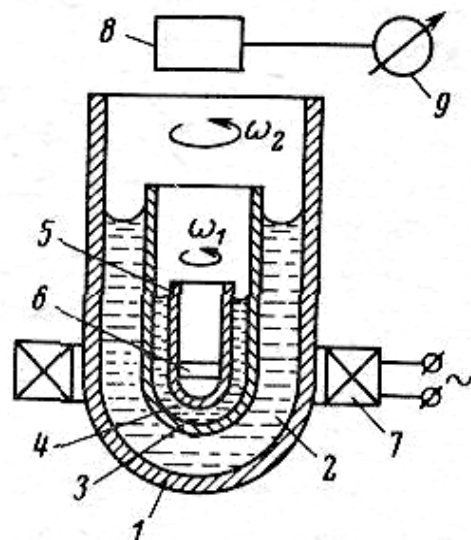


Рис. 19. Схема магнитного ротационного вискозиметра

Шариковый вискозиметр

В шариковых вискозиметрах (рис. 20) вязкость определяется по скорости прохождения свободно падающего шарика или по скорости деформации жидкости при вдавливании в нее с заданной силой шарика.



Рис. 20. Шариковый вискозиметр Гепплера: а - с падающим шариком; б - с надавливающим шариком

Принцип действия вискозиметра Гепплера с падающим шариком (рис. 20, а) основан на законе Стокса.

$$V = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \cdot g \cdot (\rho^* - \rho)}{8\eta},$$

где V - установившаяся скорость частицы, м/с; r - радиус Стокса падающей частицы, м; g - ускорение свободного падения, м/с²; ρ^* - плотность вещества шарика, кг/м³; ρ - плотность жидкости, кг/м³; η - динамическая вязкость жидкости, Па·с.

Вязкость определяется по скорости прохождения падающим шариком промежутков между метками на трубке, заполненной исследуемой жидкостью. Вискозиметр предназначен для точного измерения вязкости прозрачных ньютоновских жидкостей и газов и в сочетании с циркуляционным термостатом обеспечивает чрезвычайно высокую точность измерений. Принцип действия вискозиметра с надавливающим шариком – (рис. 20, б) рассмотрим на упрощенной схеме, представленной на рис. 21.

Шарик 1, укрепленный на штоке 4, вдавливают с заданной силой F в исследуемый раствор 3, помещенный в цилиндрический сосуд 2 со строго постоянным по высоте внутренним диаметром. Скорость деформации (вдавливания) измеряют по шкале 5, фиксируя время прохождения определенного числа делений шкалы. Прибор позволяет получать зависимости деформации от времени. Значения вязкости могут быть определены при калибровке вискозиметра по жидкости с известными реологическими свойствами.

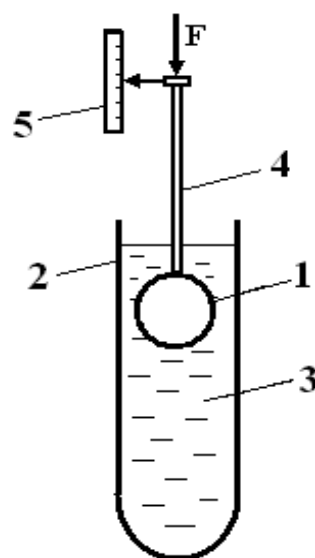


Рис. 21. Схема вискозиметра с надавливающим шариком

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа №1. Исследование зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации

Цель работы: провести исследование зависимости вязкости полимера от его концентрации при постоянной температуре, проверить применимость уравнения Эйнштейна к данной системе.

Приборы и реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, водные растворы крахмала, желатина, агар-агара, поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы в ацетоне и полистирола в толуоле, набор посуды для приготовления растворов.

Выполнение работы. При работе с вискозиметром необходимо соблюдать особую осторожность. Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены на стр. 39-40. Перед началом работы следует внимательно осмотреть вискозиметр и всю стеклянную посуду, они не должны быть надбитыми или треснувшими.

Тщательно промывают вискозиметр дистиллированной водой. Из указанной преподавателем исходной системы готовят 5÷6 растворов различной концентрации. Первоначально измеряют время истечения растворителя, а затем приготовленных растворов. Измерения времени истечения следует проводить в порядке возрастания концентрации растворов. В данном случае после очередного опыта вискозиметр можно не мыть. Время истечения каждого раствора фиксируют 3÷4 раза.

Для исследуемых растворов по концентрации рассчитывают объемную долю дисперсной фазы φ_i . Объемная доля определяется как отношение объема дисперсной фазы $V_{д.ф.}$ к объему дисперсной системы $V_{д.с.}$. Значение $V_{д.ф.}$ определяется как:

$$V_{д.ф.} = \frac{m_{д.ф.}}{\rho_{д.ф.}} = \frac{c_i V_{д.с.} \rho_{д.с.}}{100 \rho_{д.ф.}}$$

Для водных растворов $\rho_{д.с.} \approx 1$, поэтому в данном случае:

$$\varphi = \frac{V_{д.ф.}}{V_{д.с.}} = \frac{c_i}{100 \rho_{д.ф.}}, \quad (39)$$

где c_i – концентрация раствора полимера, мас. %, $\rho_{д.ф.}$ – плотность дисперсной фазы. Плотности веществ приведены в табл.1 Приложения.

По уравнению (37) рассчитывают величины вязкости исследуемых систем η , а по выражению (19) – удельную вязкость $\eta_{уд}$. Температурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. в Приложении.

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

№ п/п	Объем раствора полимера, мл	Объем растворителя, мл	Концентрация раствора c_i , мас. %	Объемная доля дисперсной фазы φ	Время истечения τ , с	η , Па·с	$\eta_{уд}$

По результатам расчетов строят графики зависимости $\eta = f(\varphi)$ и (или) $\eta_{уд} = f(\varphi)$, на основании которых делают вывод о применимости уравнения Эйнштейна к изучаемой системе.

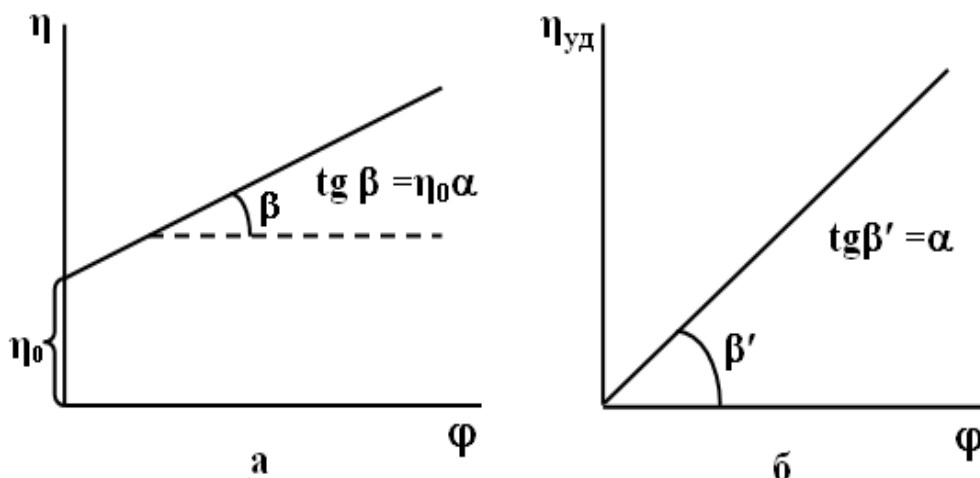


Рис. 22. Зависимость динамической (а) и удельной (б) вязкости от объемной доли дисперсной фазы для систем, подчиняющихся уравнению Эйнштейна

По построенным зависимостям (рис. 22) определяют коэффициент уравнения Эйнштейна α и делают вывод о форме частиц.

Работа №2. Определение молекулярной массы полимера

Цель работы: провести исследование зависимости вязкости полимера от его концентрации, рассчитать молекулярную массу полимера.

Приборы и реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, водные растворы поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, раствор ацетилцеллюлозы в ацетоне и полистирола в толуоле, набор посуды для приготовления растворов.

Выполнение работы. **При работе с вискозиметром следует соблюдать особую осторожность.** Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены в разделе капиллярный вискозиметр. Перед началом работы необходимо внимательно осмотреть вискозиметр и всю стеклянную посуду, они не должны быть надбитыми или треснувшими. **Исследовать реологические свойства растворов полимеров в ацетоне и толуоле следует под тягой, набирать раствор в вискозиметр только с помощью резиновой груши. Готовить растворы и размещать вискозиметр необходимо на эмалированном подносе в вытяжном шкафу. Отработанные растворы полимеров в ацетоне и толуоле нельзя выливать в канализацию, их следует сливать только в специальные емкости для отходов.**

Тщательно промывают вискозиметр растворителем. Для указанной преподавателем системы готовят 5-6 растворов различной концентрации. Первоначально измеряют время истечения чистого растворителя, а затем приготовленных растворов полимера. Измерения времени истечения следует проводить в порядке возрастания концентрации растворов. В данном случае после очеред-

ного опыта вискозиметр можно не мыть. Время истечения каждого раствора фиксируют 3-4 раза.

Для исследуемых растворов по уравнению (37) рассчитывают динамическую вязкость η , а по уравнению (27) – приведенную вязкость $\eta_{\text{прив}}$. Температурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. в Приложении.

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

№ П/П	Объем раствора полимера, мл	Объем растворителя, мл	Концентрация раствора c , мас. %	Время истечения τ , с	η , Па·с	$\eta_{\text{прив}}$

По результатам расчетов строят график зависимости $\eta_{\text{прив}}=f(c)$ (рис. 23), по которому путем экстраполяции на нулевое значение концентрации, находят характеристическую вязкость $[\eta]$. По уравнению (30) рассчитывают молекулярную массу полимера. Значения констант K и a приведены в табл. 2 Приложения.

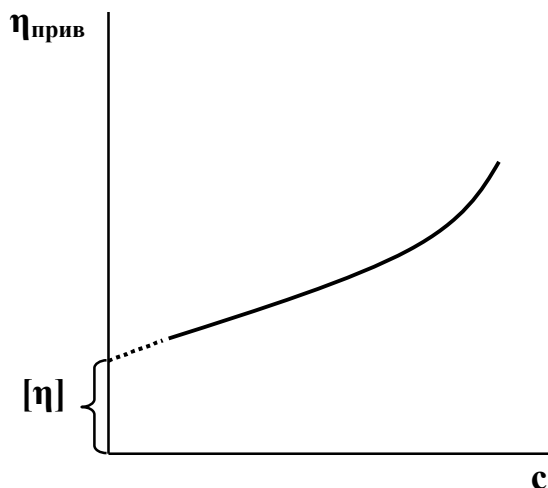


Рис. 23. Зависимость приведенной вязкости от концентрации

Работа №3. Определение вискозиметрической константы Хаггинса (K')

Цель работы: провести исследование зависимости вязкости полимера от его концентрации при постоянной температуре, определить вискозиметрическую константу Хаггинса.

Приборы и реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, водные растворы крахмала, желатина, агар-агара, поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы в ацетоне и полистирола в толуоле, набор посуды для приготовления растворов.

Выполнение работы. При работе с вискозиметром необходимо соблюдать особую осторожность. Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены на стр. 39-40. Перед началом работы следует внимательно осмотреть вискозиметр и всю стеклянную посуду, они не должны быть надбитыми или треснувшими.

Тщательно промывают вискозиметр дистиллированной водой. Из указанной преподавателем исходной системы готовят 5÷6 растворов различной концентрации. Первоначально измеряют время истечения растворителя, а затем приготовленных растворов. Измерения времени истечения следует проводить в порядке возрастания концентрации растворов. В данном случае после очередного опыта вискозиметр можно не мыть. Время истечения каждого раствора фиксируют 3÷4 раза.

По уравнению (37) рассчитывают величины динамической вязкости исследуемых систем η , по выражению (19) – удельную вязкость $\eta_{уд}$, а по выражению (27) – приведенную вязкость $\eta_{прив}$. Температурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. в Приложении.

Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

№ п/п	Объем раствора полимера, мл	Объем растворителя, мл	Концентрация раствора c_i , мас. %	Время истечения τ , с	η , Па·с	$\eta_{уд}$	$\eta_{прив}$

По результатам расчетов строят график зависимости $\eta_{прив} = f(c)$. Согласно теории Хаггинса: $\eta_{прив} = [\eta] + K'[\eta]^2c$, при малых концентрациях вискозиметрическую константу K' можно найти через тангенс угла наклона линейного участка зависимости $\eta_{прив} = f(c)$. По определенному значению K' делают вывод о сродстве растворителя и полимера.

Работа №4. Определение изоэлектрической точки желатина по вязкости его растворов

Цель работы: определить изоэлектрическую точку желатина по вязкости его растворов.

Приборы и реактивы: вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, 1%-й водный раствор желатина, 0,1н растворы соляной кислоты и гидроксида натрия, пипетки, колбы.

Выполнение работы. В шесть пронумерованных колб отбирают по 15 мл раствора желатина. В эти же колбы пипетками вводят указанные объемы 0.1Н растворов гидроксида натрия или соляной кислоты для получения растворов с необходимым значением рН.

Номер колбы	Объем раствора HCl, мл	Объем раствора NaOH, мл	рН
1	1,50	-	3,0
2	1,05	-	3,5
3	0,70	-	4,0
4	-	0,10	7,0
5	-	0,20	9,0
6	-	1,25	11,0

Исходный 1% раствор желатина имеет рН =5,1.

Далее переходят к измерению вязкости приготовленных растворов. Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены в разделе капиллярный вискозиметр. **При работе с вискозиметром следует соблюдать особую осторожность.**

Тщательно промывают вискозиметр дистиллированной водой. Первоначально измеряют время истечения чистого растворителя. После чего переходят к исходному раствору желатина, а затем и к растворам с добавками кислоты или щелочи. Каждый опыт повторяют 3-4 раза.

По данным времени истечения растворов и чистого растворителя для всех приготовленных растворов по уравнению (37) рассчитывают величину вязкости. Температурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. в Приложении. Затем по соотношению (19) рассчитывают удельную вязкость исследованных растворов желатина $\eta_{уд}$.

Экспериментальные и расчетные данные сводятся в таблицу:

Номер колбы	pH раствора	Время истечения τ , с	η , Па·с	$\eta_{уд}$

По полученным данным строят кривую зависимости удельной вязкости от pH исследуемых растворов и по минимуму на кривой находят изоэлектрическую точку $pH_{изоэл}$ (рис. 11).

Работа №5. Исследование зависимости вязкости структурированной жидкости от давления

Цель работы: построить кривые течения структурированной жидкости и определить предельное напряжение сдвига.

Приборы и реактивы: вискозиметр Убеллоде, водные растворы крахмала или желатина, набор посуды для приготовления растворов.

Теоретические аспекты работы: согласно уравнению (32) объемная скорость течения жидкости U пропорциональна скорости деформации $dy/d\tau$. Так как объем вытекающей жидкости постоянен, то $dy/d\tau$ пропорциональна $1/\tau$. Следовательно, кривая течения $dy/d\tau = f(P)$ может быть построена в координатах $1/\tau = f(P)$, а с учетом уравнения (36) зависимость $\eta = f(P)$ – в координатах $P\tau = f(P)$.

Выполнение работы. Устройство вискозиметра Убеллоде и правила работы с ним приведены в разделе Вискозиметр Убеллоде.

Устройство вискозиметра Убеллоде и правила работы с ним приведены на стр. 40-41. **При работе с вискозиметром необходимо соблюдать особую осторожность.** Перед началом работы следует внимательно осмотреть вискозиметр и всю стеклянную посуду, они не должны быть надбитыми или треснувшими.

Схема установки для изучения зависимости вязкости от давления приведена на рис. 24. Установка состоит из источника разряжения – водоструйного насоса (на рис. 24 не показан), двухходовых кранов 1 и 4, моностага 2, открыто-

го манометра 3 и вискозиметра Убеллоде 5.

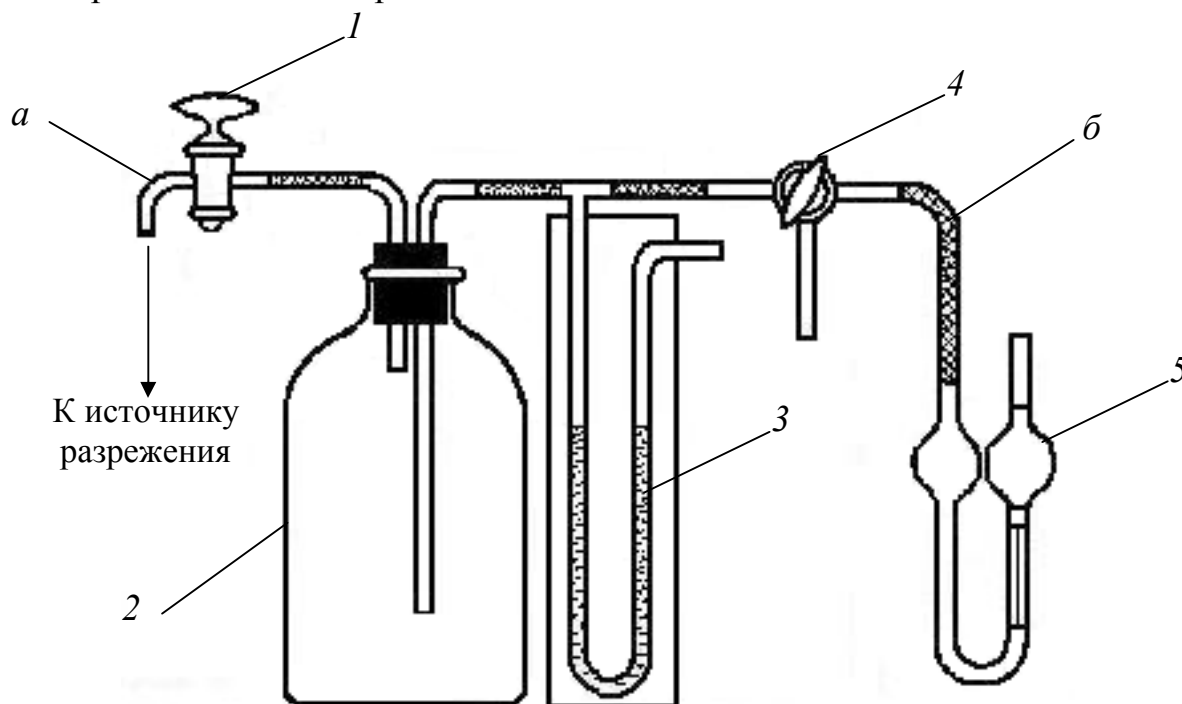


Рис. 24. Схема установки для исследования зависимости вязкости структурированной жидкости от давления

Порядок работы:

1. Тщательно промыть вискозиметр дистиллированной водой и заполнить его исследуемой жидкостью.
2. Подсоединить вискозиметр к установке, надев шланг *б* на колено вискозиметра, не содержащее капилляр.
3. Закрывать краны *1* и *4*.
4. Подсоединить резиновый шланг *а* к водоструйному насосу и открыть водопроводный кран, с которым соединен водоструйный насос.
5. Осторожно открывая кран *1* и наблюдая за показанием манометра *3*, создать в системе начальное разрежение порядка 4-6 мм рт. ст. Разрежение определяется по сумме показаний в каждом колене манометра.
6. Если создано разрежение, большее требуемого, то необходимо отсоединить шланг *а* от крана *1* и, осторожно открывая последний, уменьшить разрежение в системе до требуемой величины.
7. Закрывать кран *1*.
8. Подождав 3-4 минуты, убедиться в герметичности установки (показания манометра не должны изменяться).
9. Если установка герметична, присоединить шприц к колену с капилляром и осторожно поднять уровень жидкости в колене на 1-2 см выше верхней отметки вискозиметра. Отсоединить шприц от вискозиметра.
10. Открыть кран *4*. При этом жидкость начнет перетекать из правого колена вискозиметра. При прохождении верхней метки вискозиметра необходимо включить секундомер, при достижении нижней – остановить отсчет времени. Сразу же после прохождения нижней метки кран *4* необходимо закрыть.

11. Создают в системе новое разрежение, увеличивая первоначальное примерно на 5-7 мм рт. ст., и проводят определение времени истечения при новом разрежении. Выполняют 6-8 замеров при различных разрежениях.
12. После окончания работы необходимо отсоединить шланг *a* от водоструйного насоса и осторожно открыть кран *l*. Закрывают водопроводный кран на водоструйном насосе.
13. Отсоединить вискозиметр от установки и тщательно промыть его водой.

Экспериментальные данные сводят в таблицу:

№ п/п	Давление <i>P</i> , мм. рт. ст.	Время истечения τ , с	$1/\tau$, с ⁻¹	$P\tau$

По экспериментальным данным строят кривые течения в координатах $1/\tau = f(P)$ и $P\tau = f(P)$. Делают выводы о характере структурообразования в растворе и определяют предельное напряжение сдвига.

Работа №6. Исследование зависимости вязкости полимера от температуры

Цель работы: провести исследование зависимости вязкости раствора полимера от температуры.

Приборы и реактивы: капиллярный вискозиметр ВПЖ-2 или Оствальда, водные растворы крахмала, желатина, агар-агара, поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы, набор посуды для приготовления растворов.

Выполнение работы. **При работе с вискозиметром следует соблюдать особую осторожность.** Устройство вискозиметра и правила работы с ним приведены в разделе Капиллярный вискозиметр.

Тщательно промывают вискозиметр проточной, а затем ополаскивают дистиллированной водой. Для указанной преподавателем системы готовят раствор определенной концентрации. Первоначально 3-4 раза измеряют время истечения чистого растворителя при комнатной температуре. Затем переходят к измерению времени истечения растворов полимера, начиная с комнатной температуры.

Для проведения исследования при более высоких температурах вискозиметр с помощью держателя закрепляют в термостате, снабженном переносным нагревателем и мешалкой. Включают в сеть переносной нагреватель в специальную розетку, укрепленную на панели термостата. Включают термостат, устанавливая тумблеры «Нагрев» и «Мешалка» в положение «ВКЛ». Измерение времени истечения проводится при температурах, близких к 25⁰С, 30⁰С, 40⁰С и 50⁰С. Для регулировки и поддержания температуры используют контактный термометр. Устанавливают наименьшую из указанных температур. Для этого необходимо ослабить винт крепления магнитной головки контактного термометра. Вращением головки в верхней части термометра перемещают указатель температуры на заданное значение. Через 3-4 минуты фиксируют температуру в термостате по контрольному термометру, после чего можно приступать к изме-

рению времени истечения. Опыт повторяют 3-4 раза. Затем устанавливают следующую температуру, после чего проводят аналогичные замеры времени истечения растворителя.

После окончания работы необходимо закрыть водопроводную воду, отключить переносной нагреватель и термостат, вынуть вискозиметр и тщательно промыть его водой.

Изменение плотности воды, а соответственно и разбавленных растворов полимеров в предлагаемом интервале температур не превышает 1%, т.е. значительно меньше погрешности измерения времени их истечения. Поэтому для определения вязкости при разных температурах вместо уравнения (36) можно использовать соотношение (37). Необходимая для расчета температурная зависимость вязкости растворителей приведена на рис. в Приложении. Экспериментальные и расчетные данные сводят в таблицу:

№ п/п	Температура $T, ^\circ\text{C}$	$1/T$	Время истечения раствора $\tau, \text{с}$	η , Па·с	$\ln\eta$

По полученным данным строят графики в координатах $\eta = f(T)$ и $\ln\eta = f(1/T)$. По зависимости $\ln\eta = f(1/T)$ (рис. 8) находят значение предэкспоненциального коэффициента A и энергию активации вязкого течения E . Объясняют характер полученных зависимостей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что изучает реология?
2. Что такое деформация? Какие существуют типы деформации?
3. В чем заключается отличие деформаций кручения, сжатия, растяжения, сдвига и изгиба?
4. Дайте определение понятиям упругость, пластичность и хрупкость.
5. Что такое течение? Что такое пластическое течение тела?
6. Что такое предел текучести?
7. Что такое относительная деформация сдвига?
8. Что такое скорость и напряжение сдвига?
9. Что такое тиксотропия и синерезис?
10. Назовите типы структур в коллоидных системах. Чем они отличаются?
11. Образование и свойства конденсационно-кристаллизационных структур.
12. Образование и свойства коагуляционных структур.
13. Какие тела обладают полной механической и термодинамической обратимостью?
14. Какие тела обладают полной механической и термодинамической *не*обратимостью?
15. Какие идеальные реологические модели вы можете назвать?
16. Модель вязкого поведения тела.
17. Модель пластического поведения тела.
18. Модель упругого поведения тела.
19. Уравнение Ньютона. Границы его применения.
20. Поведение каких систем описывается уравнением Гука? Приведите его.
21. Вид зависимостей $d\gamma/dt=f(P)$ при вязком поведении тела.
22. Вид зависимостей $d\gamma/dt=f(P)$ и $\eta=f(P)$ для ньютоновских жидкостей.
23. Вид зависимостей $d\gamma/dt=f(P)$ при упругом поведении тела.
24. Вид реологической кривой для системы с пластическим течением.
25. Назовите основные реологические модели реальных тел.
26. Модель вязкопластического тела Бингама.
27. Модель упруговязкой жидкости Максвелла-Шведова.
28. Модель вязкоупругого тела Кельвина-Фойгта.
29. Поведение каких систем описывается уравнением Бингама? Приведите его. Поясните смысл входящих в уравнение величин.
30. Вид зависимостей $d\gamma/dt=f(P)$ и $\eta=f(P)$ для неньютоновских жидкостей.
31. Вид реологической кривой для реальных систем.
32. Дайте определение понятиям: структурообразование, структура, структурированная система.
33. Вид реологических зависимостей для структурированных жидкостей.
34. Причины структурообразования в дисперсных системах.
35. Какие механические свойства характерны для структурированных систем?
36. Вид зависимостей $d\gamma/dt=f(P)$ и $\eta=f(P)$ для структурированных жидкостей.

37. Образование и свойства гелей и студней.
38. Уравнение Эйнштейна. Границы его применения.
39. Зависимость вязкости дисперсных систем от температуры. Обозначить физический смысл символов входящих в уравнение.
40. Зависимость вязкости от концентрации дисперсной среды.
41. Что такое кинематическая вязкость? Ее размерность.
42. Что такое динамическая вязкость? Ее размерность.
43. Понятие удельной вязкости. Вид зависимости $\eta_{уд}=f(\varphi)$. Определение по ней коэффициента, определяющего форму коллоидной частицы.
44. Понятие приведенной вязкости. Вид зависимости $\eta_{пр}=f(\varphi)$. Определение по ней характеристической вязкости
45. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Его назначение.
46. Как определить характеристическую вязкость. Определение по ней молекулярной массы.
47. Понятие относительной вязкости. Вид зависимости $\eta_{отн}=f(\varphi)$. Определение по ней коэффициента, определяющего форму коллоидной частицы.
48. Как рассчитать вязкость дисперсной системы по времени истечения жидкости из капилляра? Выведите и обоснуйте формулу для расчета вязкости относительным методом.
49. Уравнение Пуазейля. Обозначьте физический смысл входящих в него символов.
50. Типы вискозиметров. В чем их отличие?
51. Принцип действия и устройство капиллярных вискозиметров.
52. Принцип действия ротационных вискозиметров.
53. Принцип действия шариковых вискозиметров.
54. Что такое постоянная вискозиметра? Как рассчитать постоянную вискозиметра? Какое уравнение лежит в основе этого расчета?
55. Методы определения вязкости. Расчет вязкости по времени истечения жидкости из капилляра.
56. Обоснование определения вязкости с помощью капиллярного вискозиметра относительным методом.
57. Что такое изоэлектрическая точка полиамфолита? Как ее определить?
58. Что понимают под электровязкостным эффектом?
59. Запишите уравнение Смолуховского. Поясните физический смысл входящих в уравнение величин.
60. Запишите уравнение Хаггинса. Для чего оно используется?
61. Что такое бингамовские и небингамовские твердообразные тела? В чем их отличие?
62. Что такое дилатансия?
63. Какие типы твердообразных и жидкообразных систем вы знаете? Чем отличаются их реологические свойства?

Список рекомендуемой литературы

1. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии: учебник. 4-е изд., испр./ Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Лань, 2010. – 416 с.: ил. ;
Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
2. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов.– М.: Химия,1988.– 464 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
4. Воюцкий, С. С. Коллоидная химия / С. С. Воюцкий. – М.: Высш. шк., 1975. – 574 с.
5. Ребиндер, П.А. Избранные труды. Т.1,2 / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978-1979.
6. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Изд-во Московского университета, 1982. – 348 с.

ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

Примеры решения типовых задач

ЗАДАЧА №1

При вискозиметрическом определении времени течения водных растворов крахмала различной концентрации, приготовленных путем разбавления исходного 1,2% раствора, при различных температурах получено:

Соотношение крахмал, мл/вода, мл	0/10	1/9	3/7	4/6	5/5	
18 ⁰ С	Время истечения раствора τ , с	88,2	98,0	136,2	172,0	203,8
30 ⁰ С	Время истечения раствора τ , с	36,6	40,4	51,4	64,6	76,0

(вязкость растворителя при 18⁰С равна $1,08 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а при 30⁰С - $0,80 \cdot 10^{-3}$ Па·с, плотность дисперсной фазы $\rho_{д.ф.} = 1,36$ г/см³).

Проверьте применимость уравнения Эйнштейна к полученным данным. Определите коэффициент уравнения α , зависящий от формы частиц.

РЕШЕНИЕ

Рассчитываем концентрацию растворов полимера, их динамическую и удельную вязкости по соотношениям:

$$C_i = C_0 \frac{V_i}{V_{\text{общ}}};$$

$$\eta = \eta_0 \frac{\tau}{\tau_0};$$

$$\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0) / \eta_0.$$

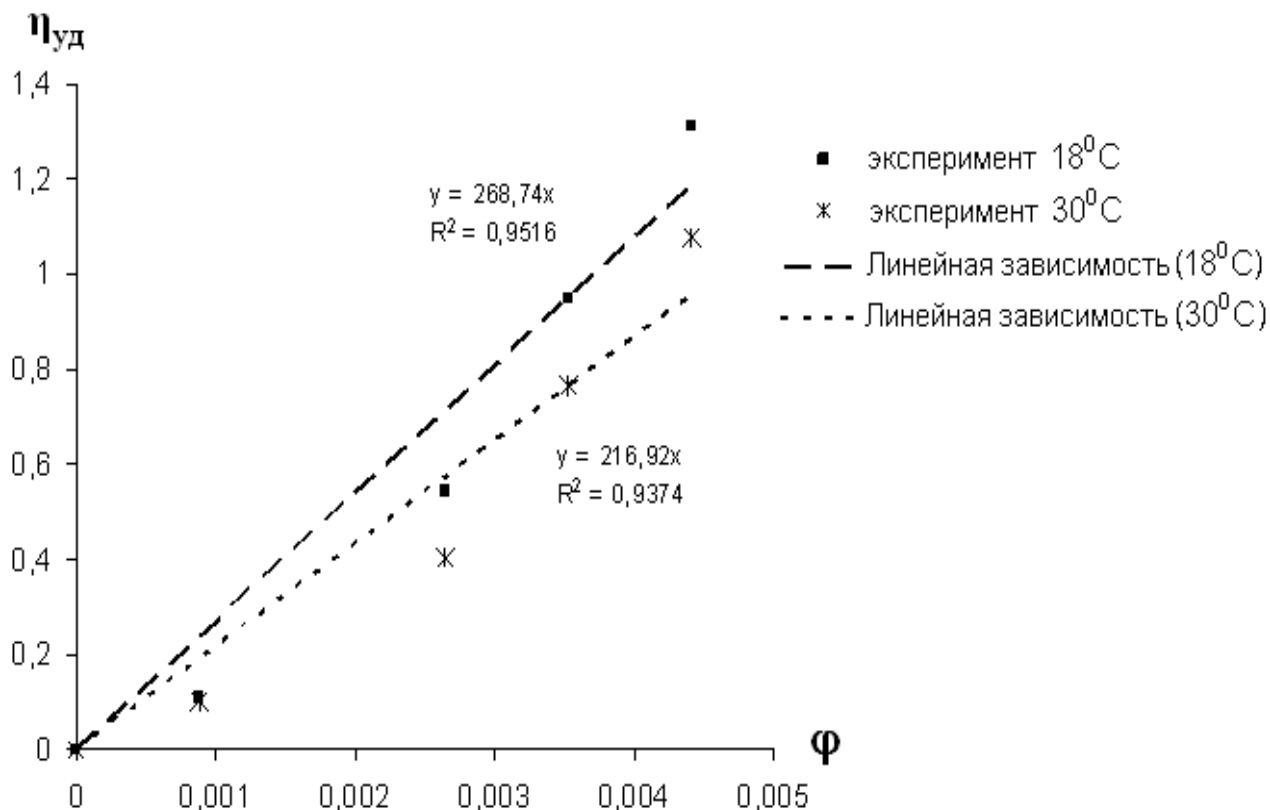
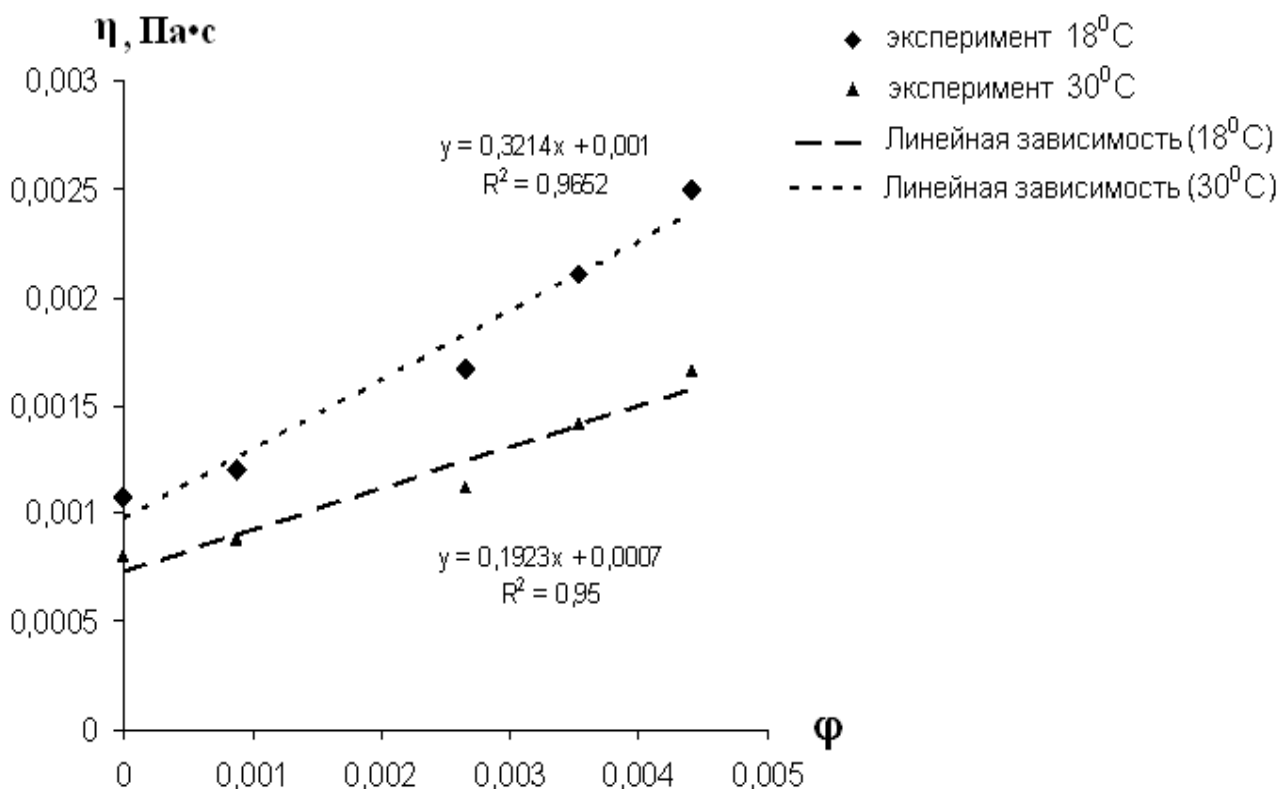
Объемную долю дисперсной фазы в водном растворе найдем из уравнения:

$$\phi_i = c_i / 100 \rho_{д.ф.}$$

Результаты расчета представлены в таблице:

Вода, мл \ Крахмал, мл	$C_{\text{крахмала}}, \%$	τ , с	$\phi \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	$\eta_{\text{уд}}$
18 ⁰ С					
10\0	0	88,2	0	1,08	0
9\1	0,12	98	0,88	1,20	0,111
7\3	0,36	136,2	2,65	1,67	0,544
6\4	0,48	172	3,53	2,11	0,950
5\5	0,6	203,8	4,41	2,50	1,310
30 ⁰ С					
10\0	0	36,6	0	0,80	0
9\1	0,12	40,4	0,88	0,88	0,104
7\3	0,36	51,4	2,65	1,12	0,404
6\4	0,48	64,6	3,53	1,41	0,765
5\5	0,6	76	4,41	1,66	1,077

По результатам расчетов, представленным в таблице, строим графики зависимости $\eta=f(\varphi)$ и $\eta_{уд}=f(\varphi)$.



Очевидно, что уравнение Эйнштейна работает лишь в области невысоких объемных долей дисперсной фазы (до $\sim 2 \cdot 10^{-3}$), далее наблюдается отклонение от линейной зависимости.

В соответствии с уравнением Эйнштейна $\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi)$ коэффициент, за-

висящий от формы частиц α , можно найти через тангенс угла наклона прямолинейных участков:

$$\begin{aligned} \text{по графику } \eta=f(\varphi): \alpha &= \text{tg}\beta/\eta_0 = 0,3214/1,08 \cdot 10^{-3} \approx 298 \text{ (18}^0\text{C);} \\ \alpha &= \text{tg}\beta/\eta_0 = 0,1923/0,80 \cdot 10^{-3} \approx 154 \text{ (30}^0\text{C).} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{по графику } \eta_{уд}=f(\varphi): \alpha &= \text{tg}\beta' = 268,74 \approx 269 \text{ (18}^0\text{C);} \\ \alpha &= \text{tg}\beta' = 216,92 \approx 217 \text{ (30}^0\text{C).} \end{aligned}$$

Полученные значения коэффициентов α значительно превышают значение 2,5, что свидетельствует о несферической форме частиц полимера.

З А Д А Ч А №2

При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле при 25⁰C с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

Концентрация раствора c , г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора τ , с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9

Рассчитайте:

- 1) значения постоянной вискозиметра;
- 2) величины динамической, относительной, удельной и приведенной вязкости растворов;
- 3) характеристическую вязкость $[\eta]$ и молекулярную массу полимера;
- 4) значение вискозиметрической константы Хаггинса K' .

Р Е Ш Е Н И Е

1. При истечении одинаковых объемов жидкостей под действием силы тяжести в вискозиметре выполняется соотношение:

$$\frac{\eta}{\rho\tau} = \frac{\eta_0}{\rho_0\tau_0} = K_{\text{виск}} \quad \text{или} \quad \eta = K_{\text{виск}} \rho\tau,$$

где $K_{\text{виск}}$ – постоянная вискозиметра

Для разбавленных растворов полимеров разницей в плотностях растворителя и раствора можно пренебречь, т.е. $\rho \approx \rho_0$. Следовательно, постоянную вискозиметра рассчитаем по уравнению :

$$\frac{\eta}{\tau} = \frac{\eta_0}{\tau_0} = K_{\text{виск}}.$$

Динамическая вязкость толуола, выступающего в качестве растворителя, при 25⁰C составляет $\eta_0 = 0,55 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Тогда,

$$K_{\text{виск}} = \frac{\eta_0}{\tau_0} = \frac{0,55 \cdot 10^{-3}}{97,6} = 5,64 \cdot 10^{-6} \text{ Па}.$$

2. Динамическую вязкость исследуемых растворов полимера можно определить по уравнению, которое является следствием из закона Пуазейля:

$$\eta = \eta_0 \frac{\tau}{\tau_0} = K_{\text{виск}} \tau .$$

Относительная, удельная и приведенная вязкости определяются по следующим соотношениям:

$$\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0 ;$$

$$\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{\text{отн}} - 1;$$

$$\eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}}/C.$$

Результаты расчета представлены в таблице:

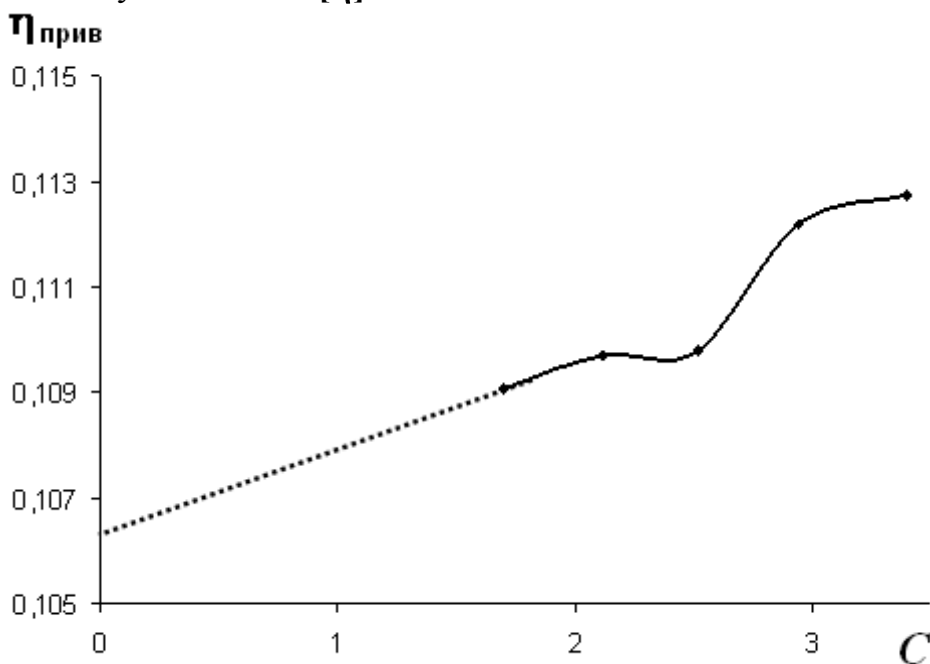
Концентрация раствора c , г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора τ , с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9
Динамическая вязкость, $\eta \cdot 10^3$, Па·с	0,55	0,65	0,68	0,70	0,73	0,76
Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$	1,00	1,185	1,233	1,277	1,331	1,383
Удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$	0	0,185	0,233	0,277	0,331	0,383
Приведенная вязкость $\eta_{\text{прив}}$, л/г	-	0,1090	0,1097	0,1098	0,1122	0,1127

3. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка связывает молекулярную массу полимера с *характеристической вязкостью* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim(\eta_{\text{уд}}/C) = K M^a,$$

где K и a – величины, постоянные для полимеров одного гомологического ряда и растворителя.

Следовательно по результатам расчетов строим график зависимости $\eta_{\text{прив}} = f(c)$, по которому, путем экстраполяции на нулевое значение концентрации, находим характеристическую вязкость $[\eta]$:



Таким образом, величина характеристической вязкости составляет $[\eta]=0,1065$ л/г.

Молекулярную массу полимера определяем по уравнению: $[\eta] = KM^a$. Следовательно, $0,1065 = 1,28 \cdot 10^{-4} M^{0,7} \Rightarrow M = 1,48 \cdot 10^4$.

4. Согласно теории Флори-Хаггинса $\eta_{\text{прив}} = [\eta] + K'[\eta]^2 c$, при малых концентрациях вискозиметрическую константу K' можно найти через тангенс угла наклона линейного участка зависимости $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации: $K' = 0,00147 / (0,1065)^2 = 0,13$.

ЗАДАЧА №3

По температурной зависимости вязкости воды рассчитайте энергию активации вязкого течения:

T, К	283	293	303	313	323
$\eta \cdot 10^3$, Па·с	1,30	1,00	0,80	0,65	0,55

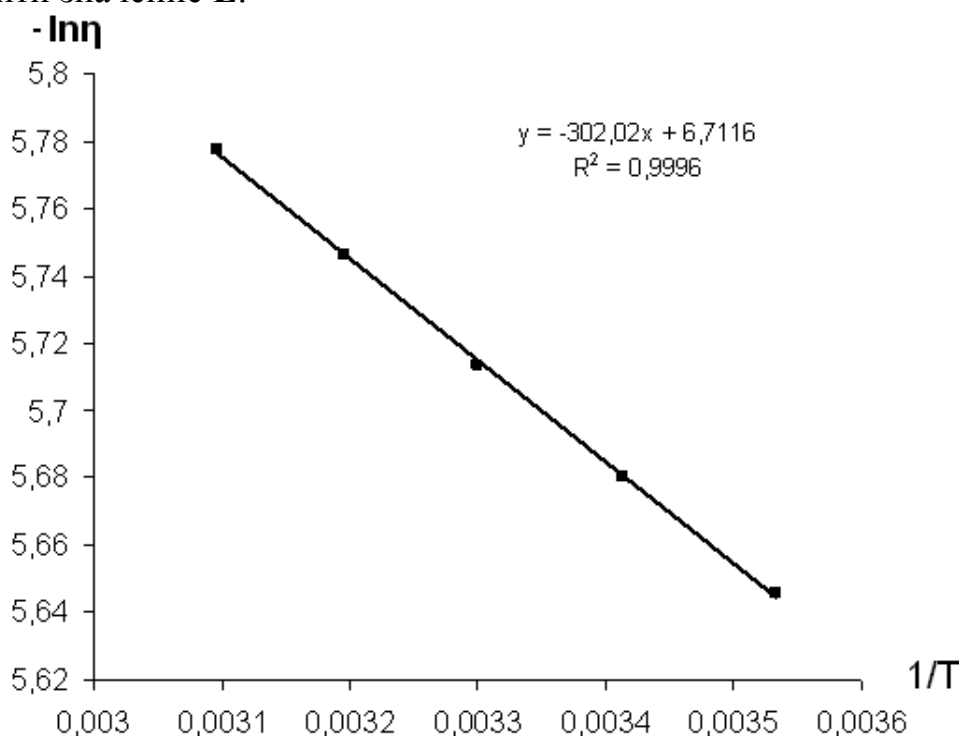
РЕШЕНИЕ

Зависимость вязкости дисперсных систем от температуры подчиняется уравнению Френкеля:

$$\eta = A \exp(E/RT),$$

где A – постоянная, зависящая от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды; E – энергия активации вязкого течения (Дж/моль).

По линейной зависимости $\ln \eta = 1/T$ в нешироком интервале температур можно найти значение E .



$$E = Rtg\alpha = 8,31 \cdot 302,02 = 2509,79 \text{ Дж/моль.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1

Реологические свойства 20%-й суспензии бентонитовой глины в исследуемом интервале нагрузок описываются реологической моделью, состоящей из последовательно соединенных элемента Гука и модели Кельвина – Фойгта со следующими параметрами: модуль упругости элемента Гука $E = 1,5 \cdot 10^3$ Па; модуль эластичности $E_v = 1,3 \cdot 10^3$ Па; вязкость элемента Ньютона $\eta = 1,2 \cdot 10^5$ Па·с. Рассчитайте деформацию, развивающуюся в системе за 100 с при напряжении сдвига $P = 10$ Па.

Задача 2

Какова вязкость водного раствора полимера, если под давлением 200 Па из капилляра длиной $6 \cdot 10^{-2}$ м и радиусом сечения $1 \cdot 10^{-3}$ м он вытекает со скоростью $14 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

Задача 3

Рассчитайте вязкость минерального масла, если под давлением в 100 Па через капилляр длиной 6 см и диаметром 2 мм оно протекает со скоростью $2,04 \cdot 10^{-3}$ см³/с.

Задача 4

При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра (типа вискозиметра Оствальда) получены следующие данные:

Концентрация раствора c , г/л	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора τ , с	97,6	115,6	120,2	124,5	129,8	134,9

Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов полимеров и постройте график зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и значение вискозиметрической константы Хаггинса K' .

Задача 5

Используя уравнение Эйнштейна, определите вязкость золя AgCl, если концентрация дисперсной фазы составляет: а) 10% (мас.), б) 10% (об.). Частицы золя имеют сферическую форму. Плотность AgCl равна $5,56$ г/см³. Дисперсионная среда имеет вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с и плотность 1 г/см³.

Задача 6

Определите вязкость золя Al₂O₃, если концентрация дисперсной фазы золя составляет: а) 8% (мас.); б) 8% (об.). Частицы имеют сферическую форму, плотность Al₂O₃ – $4,0$ г/см³. Вязкость и плотность дисперсионной среды соответственно $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с и 1 г/см³. Найти относительное увеличение вязкости.

Задача 7

Рассчитайте массовую концентрацию гидрозоля диоксида кремния, если известно, что его вязкость на 10% больше вязкости дисперсионной среды. Частицы SiO_2 имеют сферическую форму, плотность их равна $2,7 \text{ г/см}^3$, плотность дисперсионной среды 1 г/см^3 .

Задача 8

Сопоставьте графически теоретические значения вязкости гидрозолей диоксида кремния, рассчитанные по уравнению Эйнштейна, с экспериментально найденными значениями:

$C_{тв}$, мас. %	10	15	20	30	40
$\eta \cdot 10^3$, Па·с, при диаметре частиц					
5,9 нм	1,10	1,17	1,30	1,83	2,72
21,0 нм	1,10	1,15	1,24	1,48	1,82

Определите концентрации, при которых начинается процесс структурообразования. Сделайте вывод о влиянии размера частиц золя на этот процесс. Плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды золя равны соответственно $2,7$ и 1 г/см^3 . Вязкость дисперсионной среды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с}$. Коэффициент формы частиц $\alpha = 2,5$.

Задача 9

Рассчитайте вязкость 50%-го водного раствора глицерина, если при приложении к нему напряжения 18 Н/м^2 скорость развития деформации составляет $3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Задача 10

Определите дополнительную деформацию образца полиуретанового каучука при различных температурах, если к нему приложено постоянное напряжение $5 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. Используйте следующие значения модуля упругой деформации:

T , К	233	263	293
$E \cdot 10^{-6}$, Н/м^2	167,0	20,0	11,1

Задача 11

По экспериментальным данным, полученным при помощи капиллярного вискозиметра:

P , Н/м^2	10	15	20	25
Скорость деформации $\dot{\gamma} \cdot 10^3$, с^{-1}	1,18	1,76	2,36	2,90

Постройте кривую течения для исследуемой жидкости и рассчитайте ее вязкость.

Задача 12

Определите диаметр сечения капиллярного вискозиметра длиной 5 см, если 3 мл ньютоновской жидкости с вязкостью $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с}$ протекают через него

под давлением в 100 Н/м^2 за 61с.

Задача 13

Определите вязкость машинного масла, если через капилляр длиной 6 см и диаметром 1мм оно протекает со скоростью $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{с}$ под давлением в 100 Па.

Задача 14

Течение 12%-й суспензии бентонитовой глины в исследуемом интервале нагрузок описывается уравнением Бингама для вязкопластичного тела. Постройте кривую течения суспензии, рассчитайте предельное напряжение сдвига и пластическую вязкость ее по следующим экспериментальным данным:

$P, \text{ Н/м}^2$	20	25	30	35	40
Скорость деформации $\dot{\gamma}, \text{ с}^{-1}$	250	480	710	940	1100

Задача 15

Рассчитайте модули упругости натурального каучука при различных температурах, если под действием постоянного напряжения $1 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ относительная деформация составляла:

$T, \text{ К}$	223	283	313
$\gamma, \%$	2	40	80

Задача 16

Рассчитайте по уравнению Марка–Куна–Хаувинка молекулярную массу натурального каучука, если характеристическая вязкость его раствора в бензоле $[\eta] = 0,126 \text{ м}^3/\text{кг}$, константа $K = 5 \cdot 10^{-5}$, параметр $\alpha = 0,67$.

Задача 17

При измерении вязкости растворов полистирола в толуоле с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

Концентрация раствора $c, \text{ г/л}$	0	1,70	2,12	2,52	2,95	3,40
Время истечения раствора $\tau, \text{ с}$	97,6	115,1	120,2	124,5	129,8	134,9

Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости растворов полимеров и постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$. Определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и значение вискозиметрической константы Хаггинса K' .

Задача 18

При измерении вязкости растворов 1,4 цис-полиизопрена в толуоле получены с помощью капиллярного вискозиметра следующие данные:

Концентрация раствора $c, \text{ г/л}$	0	1,41	1,94	2,59	3,24	3,89
Время истечения раствора $\tau, \text{ с}$	171,5	216,1	234,0	257,3	282,6	308,1

Рассчитайте значения относительной, удельной, приведенной вязкости

растворов. Постройте график зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ и определите характеристическую вязкость $[\eta]$ и вискозиметрическую константу Хаггинса K' .

Задача 19

Вычислите скорость истечения вязкой жидкости из вискозиметра под давлением $P=980$ Па через капилляр, длиной $l = 0,05$ м и радиусом $r = 25 \cdot 10^{-5}$ м. Вязкость текущей жидкости составляет $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Задача 20

При измерении вязкости растворов этилцеллюлозы в анилине с помощью капиллярного вискозиметра получены следующие данные:

Концентрация раствора c , кг/м ³	1	1,75	2,5	3,25	4,0
$\eta_{\text{уд}}$	0,24	0,525	0,875	1,35	1,84

Рассчитайте молекулярную массу этилцеллюлозы, если константа Марка – Куна– Хаувинка равна $6,9 \cdot 10^{-5}$, параметр $\alpha=0,72$.

Задача 21

Рассчитайте молекулярную массу этилцеллюлозы в толуоле по данным вискозиметрического метода:

Концентрация раствора c , кг/м ³	2	4,0	6,0	8,0	10,0
$\eta_{\text{уд}}$	0,163	0,192	0,210	0,240	0,263

При расчете примите следующие значения констант: $K = 11,8 \cdot 10^{-5}$, $\alpha=0,666$.

Задача 22

Какова молекулярная масса натурального каучука, если при его растворении в бензоле характеристическая вязкость $[\eta]$ оказалось равной $0,126$ м³/кг, константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка $K = 5 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha=0,67$?

Задача 23

Рассчитайте молекулярную массу полиметилметакрилата в ацетоне, используя следующие данные вискозиметрического метода :

Концентрация раствора c , кг/м ³	2	4,0	6,0	8,0	10,0
$\eta_{\text{уд}}/c$	0,324	0,768	1,26	1,92	2,63

Константы уравнения Марка–Куна Хаувинка: $K = 4,7 \cdot 10^{-5}$, $\alpha=0,77$

Задача 24 (многовариантная)

По зависимости удельной вязкости $\eta_{\text{уд}}$ от концентрации раствора полимера C определите молекулярную массу полимера, если даны константы K и α .

№ п/п	Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^5$	α	C , кг/м ³	$\eta_{\text{уд}}$
1	Перхлорвиниловая смола	Циклогексан	6,3	0,67	2,0	0,204
					4,0	0,433
					5,0	0,679

					8,0 10,0	0,961 1,241
2	Нейлон	Муравьиная кислота	11,1	0,72	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5	0,090 0,095 0,104 0,109 0,118
3	Этилцеллюлоза	Анилин	6,9	0,72	1,1 1,8 2,5 3,3 4,1	0,240 0,525 0,876 1,350 1,840
4	Полиметилметакрилат	Бензол	4,7	0,77	1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0	0,408 0,499 0,602 0,694 0,796 0,904
5	Полистирол	Толуол	1,7	0,69	1,7 2,1 2,5 3,0 3,4	0,178 0,232 0,276 0,330 0,382
6	Поливинилацетат	Хлороформ	6,5	0,71	1,0 3,0 5,0 7,0	0,385 1,395 2,650 4,305
7	Этилцеллюлоза	Толуол	11,8	0,67	2,0 4,0 6,0 8,0 10,0	0,326 0,768 1,260 1,921 2,630
8	Поливинилацетат	Бензол	5,7	0,71	1,0 3,0 5,0 7,0	0,242 0,855 1,550 2,485
9	Поливинилацетат	Ацетон	4,2	0,68	1,0 3,1 5,0 7,0	0,140 0,465 0,841 1,305
10	Поливинилацетат	Циклогексан	5,5	0,70	1,0 3,0 5,0 7,0	0,222 0,780 1,476 2,310

ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

А

Аксиома реологии первая – при всестороннем равномерном (изотропном) сжатии все материальные системы ведут себя одинаково – как идеальные упругие тела.

Аксиома реологии вторая – любая материальная система обладает всеми реологическими свойствами (вязкость, упругость, пластичность, прочность).

Амфотерные полиэлектролиты – см. *полиамфолиты*.

Анизометричность (*anisos* – неравный) – мера отклонения формы частиц от шарообразной, сферической.

Анизометричные частицы – частицы несферической формы (эллипсоиды, палочки, пластинки).

В

Вискозиметр – прибор для измерения вязкости.

Вискозиметр ВПЖ – тип капиллярных вискозиметров, использующийся для измерения вязкости прозрачных жидкостей.

Вискозиметр Генплера (вискозиметр с падающим шариком) – тип шариковых вискозиметров, вязкость в котором измеряется по скорости прохождения падающим шариком промежутков между метками на трубке, заполненной исследуемой жидкостью. Используется для измерения вязкости прозрачных ньютоновских жидкостей и газов.

Вискозиметр капиллярный – вискозиметр, в котором вязкость определяется по времени прохождения жидкости между метками, расположенными над капилляром, впаянным в одно из колен вискозиметра.

Вискозиметр ротационный магнитный – тип ротационных вискозиметров, конструктивной особенностью которого является наличие источника магнитного поля и постоянного магнита.

Вискозиметр ротационный – тип вискозиметров, вязкость в которых определяется по изменению угловой скорости вращения ротора, погруженного в исследуемую жидкость.

Вискозиметр Убеллоде – тип капиллярных вискозиметров, жидкость в которых течет через капилляр, как под внешним давлением, так и под действием гидростатического давления, падающего по мере протекания жидкости.

Вискозиметр шариковый – тип вискозиметров, в которых вязкость определяется по скорости прохождения свободно падающего шарика или по скорости деформации жидкости при вдавливании в нее с заданной силой шарика.

Вискозиметрическая константа Хаггинса (K') – коэффициент в уравнении Хаггинса, характеризующий взаимодействия макромолекул в системе полимер – растворитель. Во взаимодействующих с ВМС (хороших) растворителях значение константы Хаггинса составляет $0,2 \div 0,3$, в случае низкого сродства растворителя и полимера, т.е. в плохих растворителях – $K' > 0,5$.

Вискозиметрия - экспериментальный метод определения вязкости жидкообразных систем.

Внешнее напряжение (P) – давление, оказываемое на тело и вызывающее его деформацию, которое определяется отношением силы (F) к площади (S), на которую она действует: $P = F/S$.

Время релаксации деформации - промежуток времени, в течение которого после снятия нагрузки величина деформации уменьшается в e раз.

Время релаксации напряжения (τ_p) – промежуток времени, в течение которого при сохранении статической деформации сопротивление нагрузке уменьшается в e раз.

Высокомолекулярные электролиты – см. *полиэлектролиты*.

Высокоэластическая деформация – деформация твердых тел, характеризующаяся значительной величиной при относительно малом сопротивлении деформированию.

Г

*Гели (*gelo* – застываю)* – структурированные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы формируют пространственную структурную сетку.

Гель однофазный – это однородный раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Гель двухфазный – гель, возникающий в результате микрофазового расслоения однофазной системы при понижении температуры или уменьшении термодинамического качества низкомолекулярной жидкости при добавлении осадителя.

Гетерогенность – признак, учитывающий наличие поверхности раздела фаз.

Градиент скорости течения (du/dx) – производная скорости течения (u) по координате x , нормальной к потоку.

Д

*Деформация (*deformatio* – искажение)* – изменение формы и размеров тела под действием внешних сил, при изменении температуры, влажности, фазовых превращениях и других воздействиях, вызывающих изменение положения частиц тела. Такие изменения приводят к возникновению напряжений, при увеличении которых деформация может закончиться разрушением тела. Поэтому деформа-

цию можно рассматривать так же, как относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность.

Деформация высокоэластическая – вид деформации полимеров, связанный со способностью макромолекул изменять конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения или вследствие действия внешних сил и характеризующийся большей величиной по сравнению с упругой деформацией твердых тел при относительно малом сопротивлении деформированию. При растяжении гибкие цепи свернутых макромолекул распрямляются, и образец полимера удлиняется, что сопровождается ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей. Скорость развития деформации под действием внешних сил непостоянна и изменяется от максимальной величины в начальный момент до нулевого значения. После снятия нагрузки цепи снова изгибаются и обратимо сокращаются.

Деформация изгиба – вид деформации, при котором нарушается прямолинейность главной оси тела, например, стержня. При этом одна сторона стержня подвергается растяжению и становится выпуклой, а другая – сжатию, и становится вогнутой. Внутри изгибаемого тела расположен слой, не испытывающий ни растяжения, ни сжатия, называемый нейтральным.

Деформация кручения – вид деформации, при котором к телу приложен крутящий момент, вызванный парой параллельных и противоположно направленных сил, которые действуют в плоскости, перпендикулярной оси тела. При кручении отдельные слои тела, как и при сдвиге, остаются параллельными, но поворачиваются друг относительно друга на некоторый угол.

Деформация остаточная – вид необратимой деформации, при которой изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Такая деформация связана с перемещением атомов, молекул или их групп на расстояния большие, чем размеры самих молекул, вплоть до разрыва межмолекулярных, или межатомных связей, что приводит к значительным изменениям структуры, формы и свойств материалов.

Деформация пластическая – остаточная деформация, при которой не происходит разрушения тела. Пластическую деформацию можно рассматривать как вязкое течение.

Деформация растяжения – простейший вид деформации, которая возникает, когда внешнее напряжение прикладывается продольно от тела, то есть соосно или параллельно точкам крепления тела. Одновременно с растяжением изменяется площадь поперечного сечения тела.

Деформация сдвига – вид деформации, при котором нагрузка прикладывается параллельно основанию тела. В ходе деформации сдвига одна плоскость тела смещается в пространстве относительно другой, при этом объем тела не меняется.

Деформация сжатия – простейший вид деформации, которая возникает, когда *внешнее напряжение* прикладывается соосно по направлению к телу. Сдавливание объекта с двух сторон приводит к уменьшению его длины и одновременному упрочнению.

Деформация упругая – вид обратимой деформации, при котором структура твердого тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (внешнего напряжения). Эта деформация сопровождается незначительным изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний и деформацией валентных углов.

Дилатансия – явление уменьшения плотности структуры при ее деформации под действием приложенных напряжений.

Динамическая вязкость, вязкость (η) – внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга. *Вязкость* можно также охарактеризовать, исходя из закона Ньютона, как силу трения, возникающую при течении между слоями с площадью, равной единице и при градиенте скорости, равном единице. Вязкость характеризует все виды сопротивления течению тела и однозначно определяет реологические свойства идеальных жидкостей.

Динамическое предельное напряжение сдвига ($P_{\text{дин}}$) – нагрузка, при достижении которой структура тела полностью распадается до отдельных коллоидных частиц или макромолекул. Начиная с этого момента, система проявляет свойства неструктурированной ньютоновской жидкости.

Дисперсная фаза – фаза, раздробленная до частиц, капель или пузырьков, имеющих размер от 1 до 1000 нм, и распределенная в непрерывной дисперсионной среде.

Дисперсионная среда – сплошная фаза гетерогенной системы, по объему которой распределены частицы дисперсной фазы.

Дисперсность – признак, учитывающий размеры и геометрию коллоидных частиц.

Ж

Жидкообразные тела – тела, текущие под воздействием любого внешнего напряжения. У подобных тел отсутствует предел текучести, т.е. $P_T = 0$.

Жидкости неньютоновские – структурированные жидкости, течение которых не описывается уравнением Ньютона, их вязкость зависит от напряжения сдвига. Вязкость структурированных жидкостей можно рассматривать как сумму вязкости, обусловленной ньютоновским течением неструктурированной жидкости (η_{min}), и эффективной вязкости: $\eta = \eta_{\text{min}} + \eta_{\text{эфф}}$.

Жидкости ньютоновские – неструктурированные жидкости, течение которых

описывается уравнением Ньютона, а вязкость не зависит от напряжения сдвига.

Жидкость идеально вязкая – жидкость, которая течет в соответствии с законом Ньютона. Идеальные жидкости текут при очень малых внешних нагрузках до тех пор, пока они действуют.

З

Закон Гука – деформация γ в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига P .

Закон Ньютона – 1) при ламинарном течении жидкости с вязкостью (η) через сечение площадью (S) сила вязкостного сопротивления (F) пропорциональна градиенту скорости течения (du/dx); 2) напряжение сдвига (P) пропорционально скорости деформации ($d\gamma/d\tau$).

Закон Пуазейля - при ламинарном течении несжимаемой жидкости по капилляру объемная скорость ее течения прямопропорциональна перепаду давлений на концах капилляра на единицу его длины.

$$U = \frac{\pi r^4}{8\eta L} \cdot \Delta P.$$

U – объемная скорость течения жидкости, м²/с;

ΔP – разница давлений на концах капилляра, Па;

η – вязкость жидкости, Па·с;

L – длина капилляра, м;

r – радиус капилляра м.

Золь – дисперсная система с твердой дисперсной фазой и жидкой или газообразной дисперсионной средой. В случае, если дисперсная фаза представляет собой жидкость - золь принято называть *аэрозолем*.

И

Изоэлектрическая точка – значение рН, при котором молекула полиамфолита становится в целом электронейтральной, когда количество ионизированных основных групп равно количеству ионизированных кислотных групп. При этом число как тех, так и других групп минимально.

К

Коллоидная или *дисперсная система* (colloidal dispersion; colloid) – система, состоящая как минимум из двух фаз.

Коагуляция – процесс разрушения дисперсной системы в результате межчастичных взаимодействий, агрегации или сцепления частиц с переходом дисперсной фазы в осадок или гель.

Коагуляционные структуры – обратимые, легко разрушающиеся структуры, которые образуются в результате дальнего межмолекулярного взаимодействия частиц на расстояниях порядка 100 Å, т.е. за счет сил Ван-дер-Ваальса. При

этом формируются рыхлые каркасы из частиц дисперсной фазы за счет существования между ними тонких сольватных оболочек дисперсионной среды. Тела с такими структурами обладают небольшой прочностью и ярко выраженной пластичностью.

Конденсационно-кристаллизационные структуры – необратимые структуры, которые образуются при непосредственном химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы с образованием жесткой объемной структуры. Их наличие придает телам прочность, хрупкость и упругость. Если частицы аморфны, образующиеся структуры принято называть конденсационными, а если частицы кристаллические, структуры называются кристаллизационными.

Константа вискозиметра – постоянная для данного вискозиметра величина, учитывающая характеристики, не зависящие от свойств исследуемой жидкости.

Коэффициент уравнения Эйнштейна (α) – коэффициент, связанный с формой частиц дисперсной фазы: для сферических частиц $\alpha = 2,5$. Как правило, для частиц несферической формы $\alpha > 2,5$, а для растворов ВМС коэффициент α достигает значений 100÷300. Изменение значения α может быть обусловлено взаимным столкновением частиц и местной турбулизацией текущей жидкости, вызванной повышенным сопротивлением движению несферической частицы.

Кривые течения – см. *реологические кривые*.

М

Модуль медленной эластической деформации – величина, характеризующая эластичность тела, составляющая уравнения модели вязкоупругого тела Кельвина–Фойгта.

Модуль Юнга (модуль сдвига, модуль упругости) – коэффициент пропорциональности в уравнении закона Гука, количественно отражающий упругие свойства материала.

Н

Набухание – процесс раздвижения элементов структуры полимера или геля дисперсионной средой (растворителем) и заполнение ей образовавшихся промежутков. Набухание является процессом, обратным синерезису.

Нормальное напряжение – воздействие, оказываемое на тело, когда сила направлена перпендикулярно к его поверхности.

О

Объемная доля дисперсной фазы (ϕ) – концентрация дисперсной фазы, равная отношению объема дисперсной фазы ($V_{д.ф.}$) к объему дисперсной системы ($V_{д.с.}$). Для водных растворов с концентрацией c_i (мас. %) и плотностью дисперсной фазы ($\rho_{д.ф.}$) объемная доля определяется по нижеприведенной формуле.

$$\varphi = \frac{c_i}{100 \rho_{д.ф.}}$$

Относительный сдвиг (γ) – количественная характеристика деформации сдвига под действием тангенциального напряжения P . Относительный сдвиг равен тангенсу угла сдвига при условии, что основание деформируемого тела неподвижно закреплено.

Относительная вязкость ($\eta_{отн}$) – равна отношению динамической вязкости дисперсной системы (η) к вязкости дисперсионной среды (η_0).

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

П

Пластичность – свойство твердых тел под действием внешних сил изменять, не разрушаясь, свою форму и размеры и сохранять остаточные деформации после устранения этих сил.

Ползучесть – медленное вязкопластическое течение тела, которое происходит фактически при неразрушенной структуре, т.е. она успевает обратимо восстановиться. Однако процесс разрушения и восстановления контактов имеет направленность. В этом случае наблюдаются небольшие деформации, а вязкость в системе практически не изменяется и имеет высокие значения.

Полиамфолиты (амфотерные полиэлектролиты) – полиэлектролиты, одновременно содержащие и кислотные, и основные группы.

Полиэлектролиты (высокомолекулярные электролиты) – ВМС, которые содержат способные к электролитической диссоциации в полярных растворителях ионогенные группы. Ионогенные группы полиэлектролитов могут иметь как кислотный, так и основной характер.

Правило аддитивности вязкости – теоретическое положение, предполагающее, что вязкость раствора ВМС с мольными долями компонентов x_1 и x_2 - величина аддитивная, учитывающая вклад вязкости как растворителя (η_1), так и полимера (η_2):

$$\eta_{р-р} = \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2$$

Экспериментально установлено, что даже для идеальных растворов низкомолекулярных веществ правило аддитивности вязкости не выполняется.

Предел текучести (P_T) – напряжение, необходимое для разрушения структуры тела. Предел текучести характеризует прочность тела.

Приведенная вязкость ($\eta_{прив}$) – равна отношению удельной вязкости дисперсной системы (η) к концентрации дисперсной среды (c):

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \text{ или } \eta_{\text{прив}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}.$$

Прочность – сопротивление тела деформации и разрушению.

Псевдопластические жидкости – неньютоновские жидкости, вязкость которых уменьшается с увеличением напряжения и скорости сдвига.

Р

Реология (*rheos* – течение, *logos* – учение) – наука о деформациях и течении материальных тел под действием внешних напряжений.

Реологические кривые (или *кривые течения*) – графические зависимости относительной деформации ($\gamma = f(P)$) или скорости деформации ($d\gamma/d\tau = f(P)$) от напряжения сдвига.

Реопексия – явление возрастания прочности структуры со временем при механическом воздействии. Реопексия противоположна тиксотропии коагуляционных структур.

С

Синерезис (*synáiresis* – сжатие, уменьшение) – явление самопроизвольного уменьшения размеров геля или студня за счет выделения жидкой среды, содержащейся в коагуляционной структуре.

Свободнодисперсные системы – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.

Связнодисперсные системы – дисперсные системы с твердой дисперсионной средой.

Системы бингамовские – твердообразные тела, имеющие предел текучести, поведение которых описывается уравнением Бингама.

Системы небингамовские – твердообразные тела, имеющие предел текучести, поведение которых не описывается уравнением Бингама.

Системы стационарные – дисперсные системы, реологические свойства которых не изменяются во времени, т.е. при хранении.

Системы нестационарные – дисперсные системы, реологические свойства которых изменяются во времени, т.е. при хранении.

Системы дилатантные – неньютоновские жидкости, вязкость которых увеличивается с увеличением напряжения и скорости сдвига.

Скорость течения системы (**u**) – определяется отношением величины относительного сдвига γ интервалу времени, в течение которого происходит этот сдвиг (τ), (**u** = γ / τ). Скорость течения изменяется в зависимости от расстояния

между смещающимися слоями, или высоты, на протяжении которой происходит смещение.

Старение (или «созревание») – постепенное упрочнение структуры во времени, которое проявляется в ее сжатии и высвобождении части жидкости из пространственной сетки структурированной дисперсионной системы.

Статическое предельное напряжение сдвига ($P_{ст}$) – нагрузка, при достижении которой структура тела раскалывается на отдельные участки и наблюдается деформация сдвига.

Структура тела – взаимное расположение составных частей тела (атомов, молекул, мелких частиц) в виде пространственной сетки, возникающей в результате их взаимодействия.

Структурированные системы – системы, в которых происходит образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы в результате коагуляции коллоидных растворов, или из макромолекул в концентрированных растворах ВМС в результате межмолекулярного взаимодействия.

Структурообразование – образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы в процессе коагуляции дисперсных систем или из молекул полимеров в результате их взаимодействия, агрегации, сцепления и т.д.

Структуры смешанного типа – системы, в которых в первый период *структурообразования* преобладают коагуляционные контакты. Постепенно эти связи между частицами упрочняются, и происходит переход к конденсационно-кристаллизационной структуре.

Студни – структурированные гомогенные растворы ВМС, каркас в которых сформирован молекулами полимера.

Сухое трение – вид трения между поверхностями взаимодействующих тел при отсутствии каких-либо дополнительных слоев (смазки), характеризующийся наличием значительной силы трения покоя.

T

Тангенциальное напряжение – воздействие, оказываемое на тело, когда сила направлена по касательной к его поверхности.

Твёрдообразные тела – тела, для разрушения структуры которых и их течения необходимо приложить напряжение, превышающее предел текучести, т.е. $P_T > 0$.

Текучесть (T) – величина обратная вязкости, которая характеризует подвижность жидкообразных тел.

Температурный гистерезис вязкости – различие значений вязкости, определенных при различных температурах в ходе нагревания, и величин вязкости, измеренных при охлаждении системы при тех же температурах, в связи с тем,

что скорость разрушения структуры при нагревании и скорость ее формирования при охлаждении системы, отличаются.

Теория ДЛФО - теория устойчивости лиофобных коллоидов (Дерягина-Ландау-Фейрвея-Овербека).

Течение – вид деформации, при котором величина деформации непрерывно увеличивается под действием постоянного давления.

Тиксотропия (*thixis* – прикосновение, *trope* – поворот, изменение) – способность системы к произвольному восстановлению структуры во времени после ее механического разрушения.

у

Удлинение абсолютное – количественная характеристика величины деформации одномерного растяжения и сжатия, равная разности между длиной тела до (l_0) и после растяжения (l).

Удлинение относительное (γ) – количественная характеристика величины деформации одномерного растяжения и сжатия, равная отношению величины абсолютного удлинения к длине тела до растяжения.

Уравнение Гука – уравнение, отражающее содержание закона Гука.

$$\gamma = P/E \text{ или } P = E \gamma,$$

γ – деформация;

P – напряжение сдвига;

E – модуль Юнга.

Уравнение Ванда – показывает зависимость динамической вязкости дисперсной системы (η) от объемной доли дисперсной фазы (ϕ) при вязкости дисперсионной среды (η_0) с учетом взаимодействия гидродинамических потоков, вызванных движением несферических коллоидных частиц и их столкновений:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi + 7,349\phi^2).$$

Уравнение Куна – показывает зависимость динамической вязкости дисперсной системы (η) с частицами, имеющими форму эллипсоида с размерами l и d ($l/d = f$), от объемной доли дисперсной фазы (ϕ) при вязкости дисперсионной среды (η_0):

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \left(2,5 + \frac{1}{16} f^2 \right) \phi \right].$$

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка – уравнение, отражающее зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимеров (M) с гибкими цепями, которые могут сворачиваться в клубок:

$$[\eta] = KM^a.$$

K и a – постоянные для полимеров одного полимергомологического

ряда и растворителя величины при определенной температуре:
K – определяется по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда;
a – отражает форму и степень свертывания молекул полимера и гибкость цепи.

Уравнение Ньютона – уравнение, отражающее содержание закона Ньютона.

$$F = \eta S \frac{du}{dx} \quad \text{или} \quad P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau},$$

F – сила вязкостного сопротивления;

η – вязкость жидкости;

S – площадь сечения;

du/dx – градиент скорости течения;

P – напряжение сдвига;

dγ/dτ – скорость деформации.

Уравнение Оствальда-Вейля – эмпирическое уравнение, которое описывает связь между скоростью деформации (**dγ/dτ**) и напряжением сдвига (**P**) для реальных дисперсных систем.

$$P = k \left(\frac{d\gamma}{d\tau} \right)^n,$$

k и **n** – постоянные, характеризующие данную систему.

Уравнение Смолуховского – показывает зависимость динамической вязкости дисперсной системы (**η**), от объемной доли дисперсной фазы (**φ**) при вязкости дисперсионной среды (**η₀**) с учетом электровязкостного эффекта:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{\varepsilon}{2\pi \xi} \right)^2 \right],$$

φ – объемная доля дисперсной фазы;

α – коэффициент, зависящий от формы частиц;

χ – удельная электропроводность среды;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

ξ – электрокинетический потенциал.

Уравнение Френкеля – отражает зависимость вязкости от температуры низкомолекулярных жидкостей и жидких разбавленных дисперсных систем:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right),$$

A – постоянная, зависящая от природы жидкости и дисперсной фазы.

Уравнение Хаггинса – уравнение, отражающее зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера с учетом характеристической вязкости:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \eta_{прив} = [\eta] + K'[\eta]^2 c,$$

K' – вискозиметрическая константа Хаггинса.

Уравнение Штаудингера – уравнение, отражающее пропорциональную зависимость удельной или приведенной вязкости от молекулярной массы полимеров (M) с короткими и жесткими цепями, которые могут сохранять палочкообразную форму:

$$\eta_{\text{уд}} = KM\epsilon \text{ или } \eta_{\text{прив}} = KM.$$

Уравнение Эйнштейна – показывает зависимость динамической вязкости дисперсной системы (η), являющейся ньютоновской жидкостью, от объемной доли дисперсной фазы (ϕ) при вязкости дисперсионной среды (η_0):

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\phi).$$

Удельная вязкость ($\eta_{\text{уд}}$) – равна отношению изменению вязкости дисперсной системы ($\eta - \eta_0$) к вязкости дисперсионной среды (η_0).

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}.$$

Упругость – свойство тела деформироваться под действием нагрузки и восстанавливать первоначальную форму и размеры после её снятия.

Х

Хрупкость – отсутствие или малое значение пластичности.

Характеристическая вязкость ($[\eta]$) – величина, определяемая экстраполяцией зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора полимера ($\eta_{\text{прив}} = f(c)$) к нулевому значению концентрации и учитывает прирост вязкости раствора, связанный с наличием и вращением макрочастиц.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\eta_{\text{уд}} / c \right).$$

Характеристическая вязкость может служить мерой потерь энергии, расходуемой на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в потоке жидкости с градиентом скорости, отличным от нуля.

Э

Электровязкостный эффект – эффект изменения вязкости дисперсной системы, который связан с наличием у коллоидных частиц двойных электрических слоев, проводящих к возникновению электрокинетического потенциала.

Энергия активации вязкого течения (E) – работа, которую необходимо затратить для того, чтобы молекулы в системе могли перемещаться друг относительно друга.

Эффективная (структурная) вязкость ($\eta_{\text{эфф}}$) – часть вязкости структурированных жидкостей, которая характеризует добавочное сопротивление течению жидкости со стороны сеткообразных структур и зависит от напряжения сдвига.

ПРИЛОЖЕНИЕ

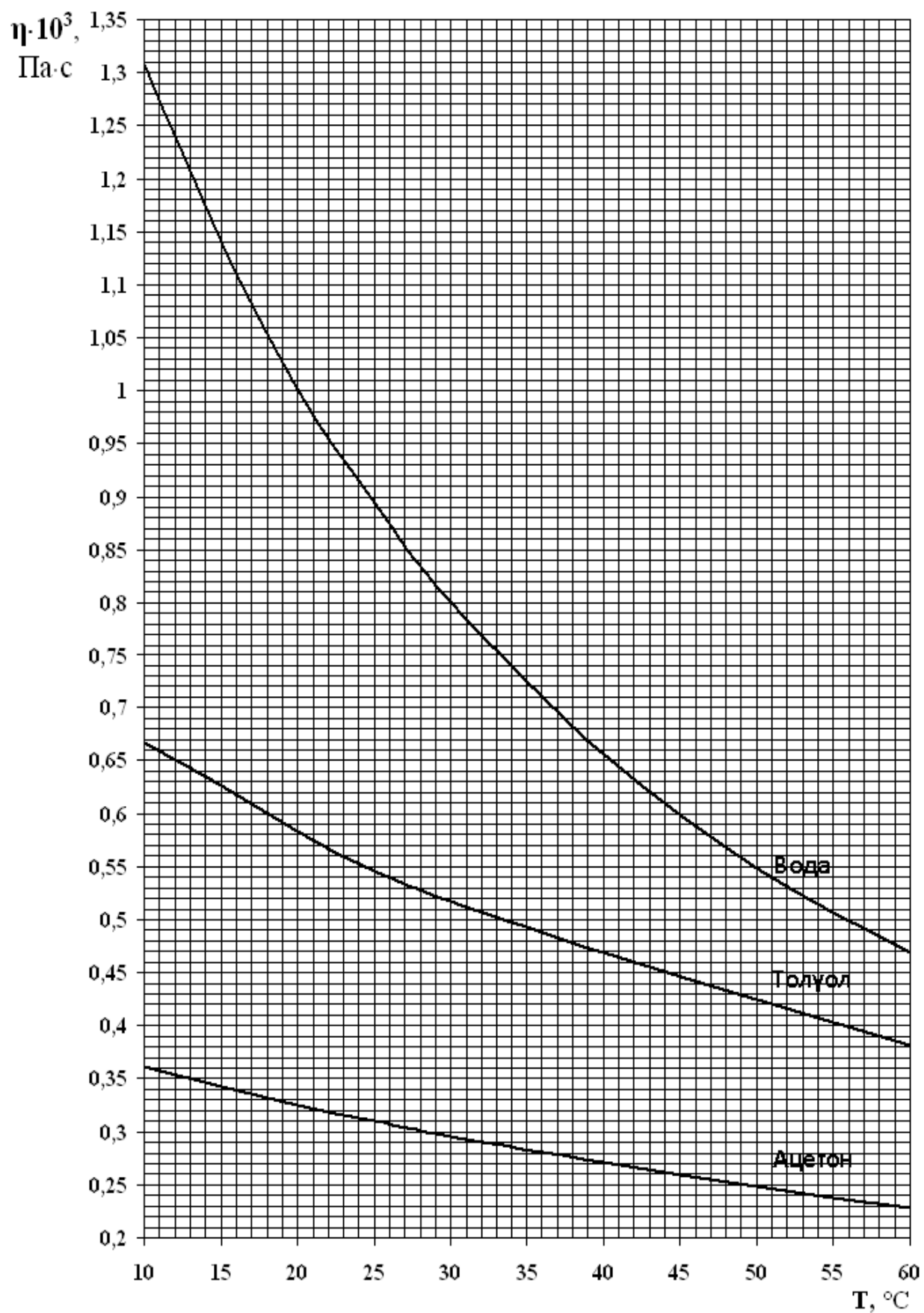


Рис. Зависимость вязкости различных веществ от температуры

Таблица 1

Плотность некоторых веществ при температуре 298 К

Вещество	Плотность, г/см ³	Вещество	Плотность, г/см ³
Агар-агар	1,30	Крахмал	1,36
Ацетон	0,78	Толуол	0,86
Ацетилцеллюлоза	1,35	Полистирол	1,08
Желатин	1,34	Поливинило- вый спирт	1,20
Карбоксиметил- целлюлоза	1,16		

Таблица 2

Значения постоянных уравнения Марка-Куна-Хаувинка для некоторых растворов полимеров при температуре 298 К

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Область значений молекулярной массы $M \cdot 10^{-5}$
Поливиниловый спирт (ПВС)	Вода	5,90	0,67	0,44÷1,10
Карбоксиметил-целлюлоза (КМЦ)	Вода	2,80	0,62	0,50÷18,0
Крахмал	Вода	1,32	0,68	1,50÷5,00
Желатин	Вода	4,80	0,63	0,3÷3,00
Агар-агар	Вода	3,70	0,65	0,32÷2,00
Полистирол	Толуол	1,28	0,70	5,50÷20,0
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	1,49	0,82	0,30÷3,90
Поливинилацетат	Ацетон	4,20	0,68	0,50÷5,60

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Структурообразование в дисперсных системах.....	4
Типы структурированных систем и их свойства.....	6
Основные понятия и законы реологии.....	11
Реологические модели идеальных тел.....	18
Идеально упругое тело Гука.....	18
Идеально вязкое тело Ньютона.....	19
Идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона.....	20
Реологические модели реальных тел.....	22
Вязко-пластическая модель Бингама.....	22
Упруговязкая жидкость Максвелла-Шведова.....	23
Вязкоупругое твердое тело Кельвина-Фойгта.....	24
Классификация жидко- и твердообразных дисперсных систем.....	26
Вязкость дисперсных систем.....	28
Вязкость растворов высокомолекулярных соединений и ее зависимость от различных факторов.....	30
Реологические свойства структурированных систем.....	35
Вискозиметрический метод определения вязкости.....	37
Капиллярный вискозиметр.....	39
Вискозиметр Убеллоде.....	40
Магнитно-ротационный вискозиметр.....	41
Шариковый вискозиметр.....	44
Лабораторные работы.....	44
Работа №1. Исследование зависимости вязкости растворов полимеров	44
Работа №2. Определение молекулярной массы полимера.....	45
Работа №3. Определение вискозиметрической константы Хаггинса (K')	46
Работа №4. Определение изоэлектрической точки желатина по вязкости его растворов.....	47
Работа №5. Исследование зависимости вязкости структурированной жидкости от давления	48
Работа №6. Исследование зависимости вязкости полимера от температуры.....	50
Контрольные вопросы	52
Список литературы	54
Примеры и задачи.....	55
Примеры решения типовых задач	55
Задачи для самостоятельного решения.....	60
ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ.....	65
ПРИЛОЖЕНИЕ	77

Учебное издание
Немцева Марина Павловна
Филиппов Дмитрий Вячеславович
Федорова Анастасия Александровна

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 22.06.16. Формат 60x84 1/16.

Бумага писчая.

Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 5,16

Тираж 150 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7