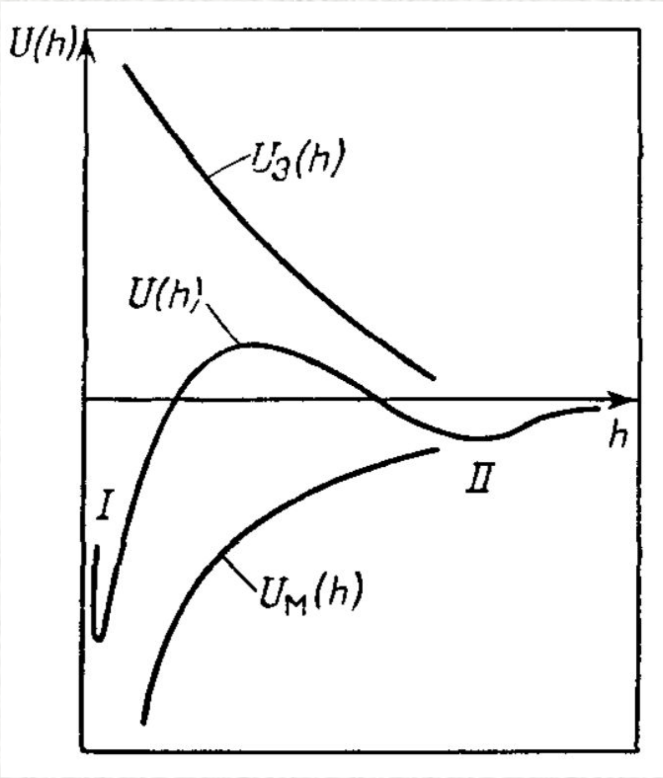
Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 15. Физико-химическая механика и реология дисперсных структур. Деформации и напряжения. Механические модели. Классификация жидкостей по реологическим свойствам. Вязкость разбавленных дисперсий. Особенности реологических свойств полимеров. Вискозиметрия.

Типы структур в дисперсных системах



Типы структур

Конденсационно-кристаллизационные

Образуются путем непосредственного взаимодействия между частицами в I минимуме, срастание с образованием жесткой объемной структуры

Коагуляционные

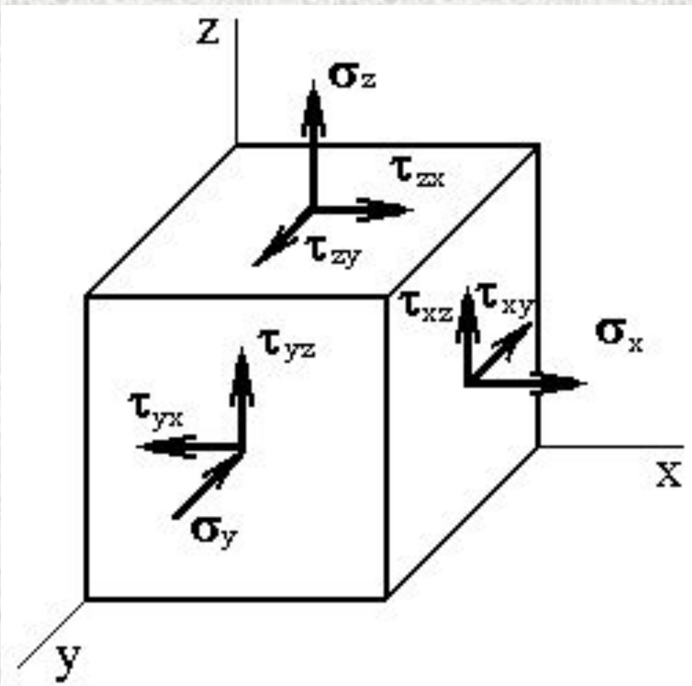
Образуются путем взаимодействия через прослойку среды во II минимуме

Типы структур в дисперсных системах

Параметр	Конденсационно-кристаллизационные структуры	Коагуляционные структуры
Тип взаимодействия	Как правило, химическое	Как правило, силы В-д-В
Дисперсионная среда	Как правило, твердая	Как правило, жидкая
Что определяет механические свойства	Механические свойства сросшихся частиц	Межчастичное взаимодействие и свойства жидкой дисперсионной среды
Способность восстанавливаться после разрушения	Отсутствует	Есть (тиксотропны)

Основы реологии

Реология (от греч. ῥέος «течение, поток» + λόγος «учение, наука») — раздел физики, изучающий деформации и текучесть вещества. Изучая деформационные свойства реальных тел, реология занимает промежуточное положение между теорией упругости и гидродинамикой.



Механическое напряжение – отношение величины силы, действующей на элемент объема, к площади площадки, на которую она воздействует:

$$\sigma = \frac{F_\perp}{A} \quad [\text{Па}]$$

Нормальная составляющая силы

Нормальное напряжение

Площадь площадки

$$\tau = \frac{F_\parallel}{A}$$

Касательное напряжение

Тангенциальная составляющая силы

Основы реологии

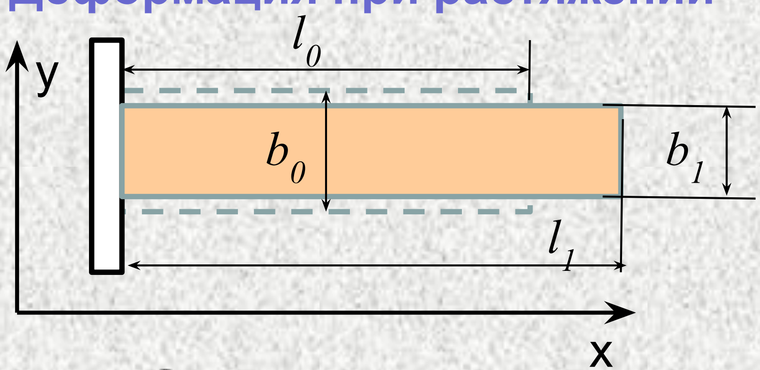
Результат воздействия внешних сил на тело: перемещение тела в пространстве как целого, либо изменение его формы (деформация).

Деформация – изменение расстояния между различными точками в объеме тела без утраты им сплошности.

Аксиомы реологии:

1) При всестороннем изотропном сжатии все тела ведут себя одинаково как идеально упругие тела;
2) Любая материальная система обладает всеми реологическими свойствами (упругость, пластичность, вязкость и прочность), которые проявляются в процессе деформирования.

Деформация при растяжении



Абсолютная деформация: $\Delta l = l_1 - l_0$

Относительная деформация:

- Вдоль оси x: $\varepsilon_x = \frac{\Delta l}{l_0} (\times 100\%)$
- Вдоль оси y: $\varepsilon_y = \frac{\Delta b}{b_0} (\times 100\%)$

$\mu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x}$ **- коэффициент Пуассона**

$0 \le \mu \le 0{,}5$

Для коры пробкового дерева

Для каучуков

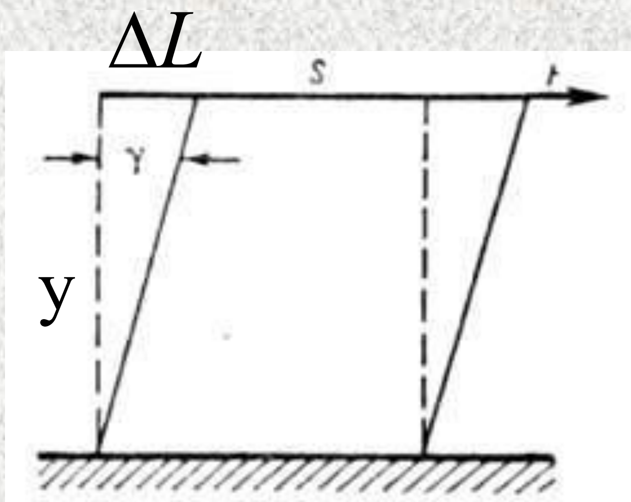
При малых деформациях: $\frac{\Delta V}{V} = 1 - 2\mu$

Модуль Юнга [Па]

Закон Гука для деформации растяжения: $\sigma = E\varepsilon$

Основы реологии

Деформация при сдвиге



Деформация сдвига: $\gamma = tg\,\alpha = \frac{\Delta L}{y} = \frac{dx}{dy}$

Закон Гука для сдвиговой деформации:

$$\tau = G\gamma = G\frac{\Delta L}{y}$$

Модуль сдвига

Соотношение между модулем Юнга при растяжении и модулем сдвига:

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}$$

Скорость сдвига:

$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ [с$^{-1}$]

Соотношение между скоростью сдвига и градиентом скорости:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{d^2x}{dy\,dt} = \frac{d}{dt}\frac{dx}{dy} = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}$$

Закон Ньютона

Закон Ньютона для вязкости: при сдвиговом течении напряжение сдвига прямо пропорционально скорости сдвига, причем коэффициент пропорциональности называется вязкостью системы:

$$\boxed{\tau = \eta\dot{\gamma}} \qquad \eta \neq f(\tau, \dot{\gamma}, t)$$

Динамическая вязкость [Па с]

Несистемная единица измерения динамической вязкости – Пуаз (Пз)
1 сПз = 1 мПа с
Кинематическая вязкость:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}\ [\text{м}^2/\text{с}]$$

Несистемная единица измерения кинематической вязкости – Стокс (Ст):
1 Ст = 10^{-4} м²/с

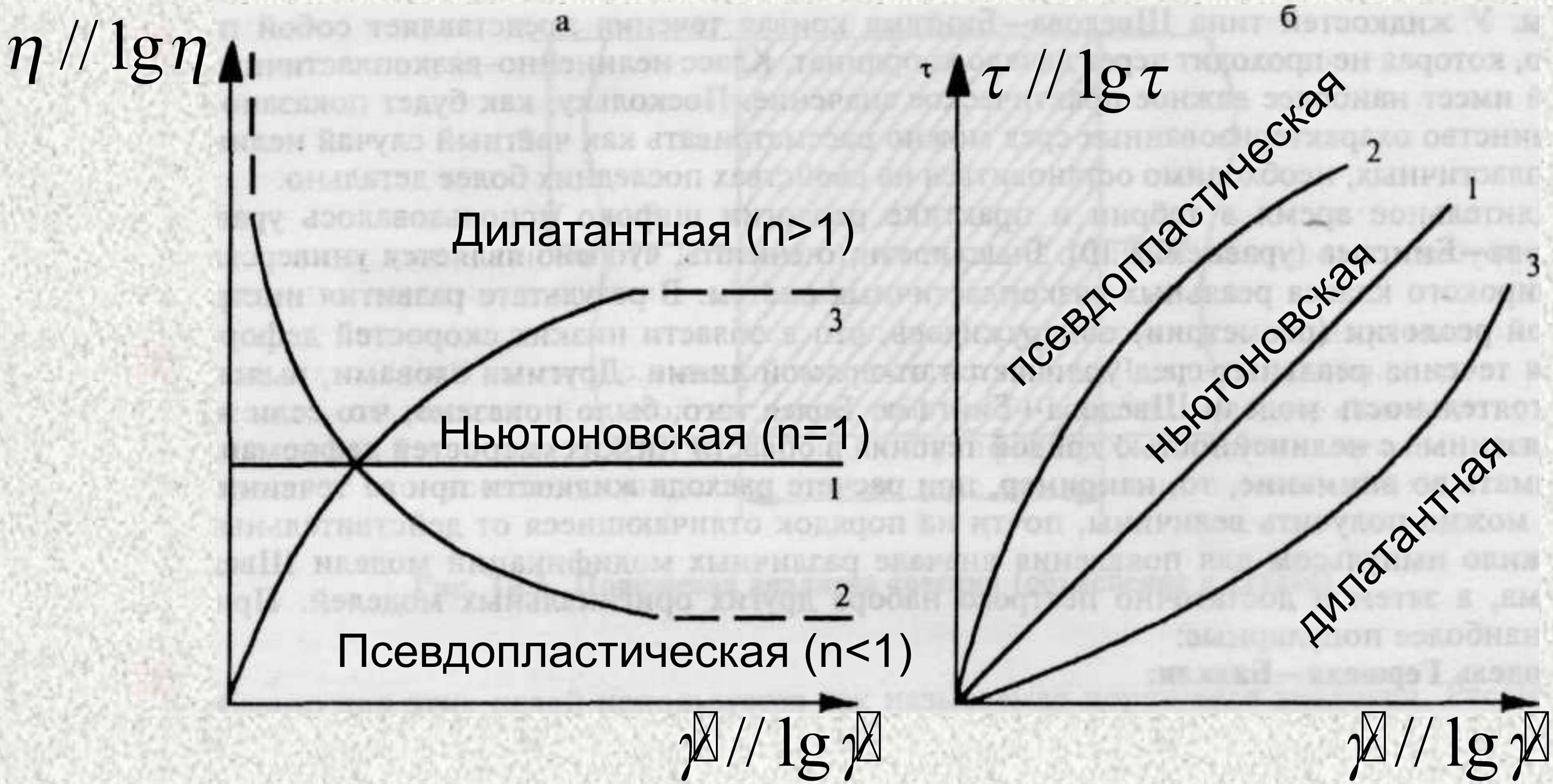
Неньютоновские жидкости: $\eta = f(\tau, \dot{\gamma}, t)$

Шкала вязкости

Вязкость, Па•с	Жидкости
10^{-3}	Вода при комнатной температуре
10^{-1}	ПЭГ-400, подсолнечное масло
10^{0}	Глицерин
$10^{0}..10^{3}$	Мед
$10^{2}..10^{6}$	Расплавы полимеров при температуре переработки
$10^{11}..10^{12}$	Полимерные стекла при комнатной температуре

Реологическая классификация жидкостей

Для неньютоновских жидкостей часто используют **степенное уравнение:**
$\tau = k\dot{\gamma}^{n}$, или $\dot{\gamma} = k'\tau^{n'}$
Кривая течения – зависимость скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения τ (или наоборот).
Диаграмма вязкости – зависимость динамической вязкости от скорости $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ.



Реологическая классификация жидкостей

Дилатантная жидкость: вязкость растет с увеличением напряжения или скорости сдвига.

Псевдопластическая жидкость: вязкость падает с увеличением напряжения или скорости сдвига.

Нестационарные жидкости (есть зависимость вязкости от времени деформирования):

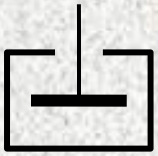
- Тиксотропия – вязкость падает в процессе деформирования;
- Реопексия – вязкость растет в процессе деформирования;

Зависимость вязкости от времени деформирования – признак перестройки (структурирования) в системе

Механические модели

Основные элементы механических моделей

Элемент Гука. $\sigma = E\varepsilon$



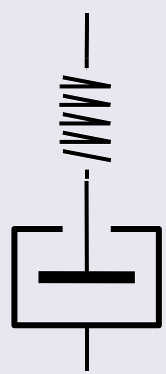
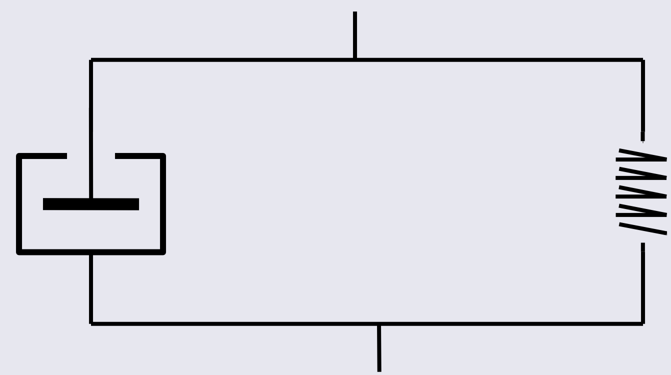
Элемент Ньютона. $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$ $\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} t$

Элемент Сен-Венана – Кулона.

$$\begin{cases} \varepsilon = 0, \dot{\varepsilon} = 0 \text{ при } \sigma < \sigma_{\text{т}} \\ \varepsilon > 0, \dot{\varepsilon} > 0 \text{ при } \sigma > \sigma_{\text{т}} \end{cases}$$

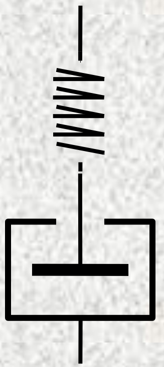
Механические модели

Принципы моделирования

Параметр	Последовательное соединение	Параллельное соединение
Схема		
Выражение для напряжения		
Выражение для деформации		
Выражение для скорости деформации		

Механические модели

Модель упруго-вязкого тела Максвелла (модель релаксирующей среды)



$\sigma = \sigma_\Gamma = \sigma_H$ $\qquad \varepsilon = \varepsilon_\Gamma + \varepsilon_H$ $\qquad \dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_\Gamma + \dot{\varepsilon}_H$

Для элемента Гука: $\sigma_\Gamma = E\varepsilon_\Gamma,\ \varepsilon_\Gamma = \frac{\sigma_\Gamma}{E},\ \dot{\varepsilon}_\Gamma = \frac{\dot{\sigma}_\Gamma}{E}$

Для элемента Ньютона: $\sigma_H = \eta\dot{\varepsilon}_H,\ \dot{\varepsilon}_H = \frac{\sigma_H}{\eta}$

Складываем скорости деформаций элементов:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_\Gamma + \dot{\varepsilon}_H = \frac{\dot{\sigma}_\Gamma}{E} + \frac{\sigma_H}{\eta}$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Релаксация напряжений

Пусть $\dot{\varepsilon} = 0$, тогда $\frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$

$$\frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\eta}$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta}\int_0^t dt$$

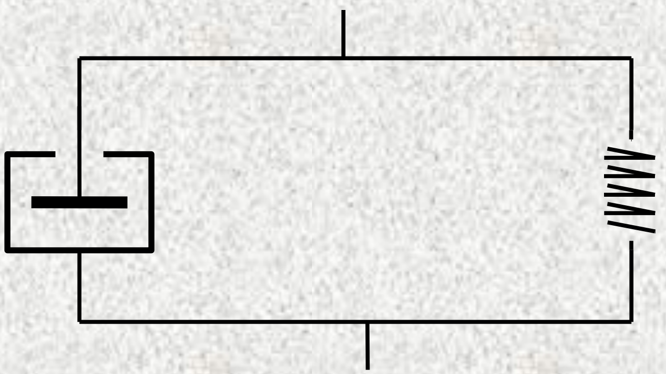
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{\eta}t}$$

$\frac{\eta}{E} = \theta$ – время релаксации, т.е. время, за которое напряжение снижается в е раз

Релаксация – процесс снижения напряжений при фиксированной деформации

Механические модели

Модель Кельвина - Фойгта



$$\sigma = \sigma_{\Gamma} + \sigma_{H} \quad \varepsilon = \varepsilon_{\Gamma} = \varepsilon_{H} \quad \dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_{\Gamma} = \dot{\varepsilon}_{H}$$

Для элемента Гука: $\sigma_{\Gamma} = E\varepsilon_{\Gamma}$
Для элемента Ньютона: $\sigma_{H} = \eta\dot{\varepsilon}_{H}$
Складываем напряжения элементов:
$\sigma = E\varepsilon_{\Gamma} + \eta\dot{\varepsilon}_{H} = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon}$

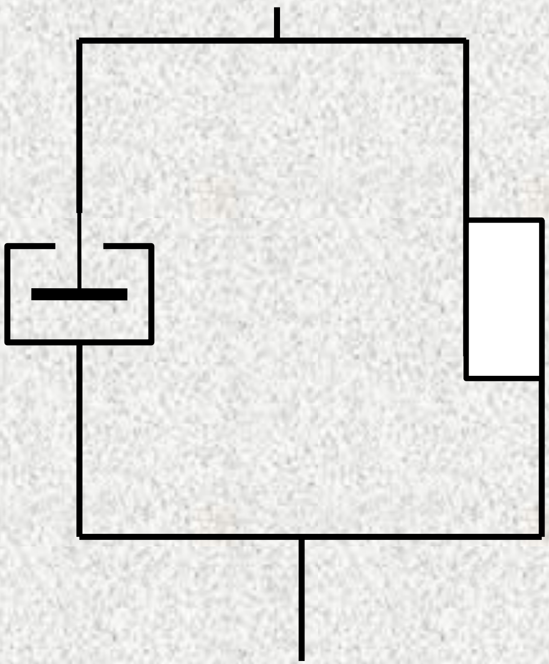
Ползучесть – увеличение деформации тела под действием постоянной нагрузки.
Пусть $\sigma = \mathrm{const}$, тогда:

$$\frac{\sigma}{E} = \varepsilon + \frac{\eta}{E}\dot{\varepsilon}$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}\left(1 - e^{-\frac{E}{\eta}t}\right)$$

Механические модели

Тело Бингама

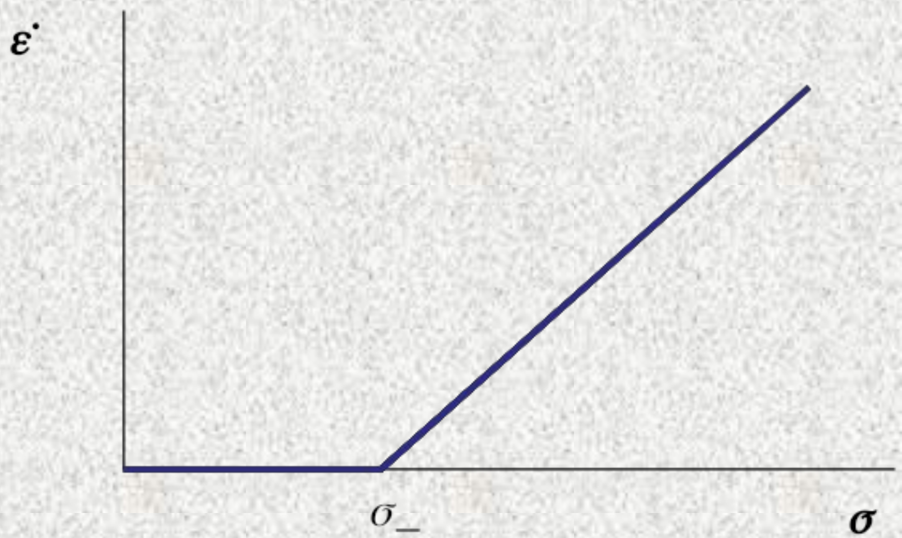


$\sigma < \sigma_{\text{т}}$ - упругая деформация;

$\sigma > \sigma_{\text{т}}$ - деформация течения

$$\sigma = \sigma_{\text{т}} + \eta^{*}\dot{\varepsilon}$$

Предел текучести



Вязкость разбавленных дисперсий

Модельные предположения:

1) Система – достаточно разбавленная;
2) Нет взаимодействия между частицами дисперсной фазы;
3) Нет скольжения при смещении твердой поверхности относительно жидкости.

$$\boxed{\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi)}$$ **- уравнение Эйнштейна**

Вязкость дисперсионной среды

Для сферических частиц (иначе – коэффициент формы)

Объемная доля дисперсной фазы

В уравнении Эйнштейна вязкость не зависит от размеров частиц!!! Однако в реальных системах эта зависимость есть. Объемная доля должна включать сольватную оболочку, адсорбционный слой, что более значимо для мелких частиц

Вязкость растворов

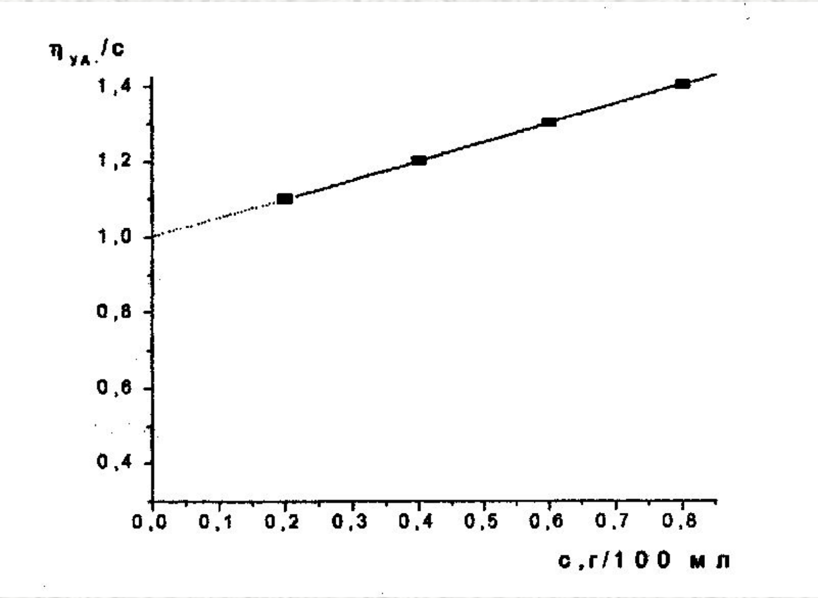
Выражения для вязкости растворов:

Относительная: $$\eta_{отн} = \frac{\eta_{р-р}}{\eta_{р-ритель}}$$ [-]

Удельная: $$\eta_{уд} = \frac{\eta_{р-р} - \eta_{р-ритель}}{\eta_{р-ритель}} = \eta_{отн} - 1$$ [-]

Приведенная: $$\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{c}$$ [дл/г]

Характеристическая: $$[\eta] = \left(\lim \frac{\eta_{уд}}{c} \right)_{c \to 0}$$ [дл/г]



Вязкость растворов полимеров

Уравнение Штаудингера для вязкости жесткоцепных полимеров:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = kM$$

Молекулярная масса полимера

Уравнение Куна – Марка – Хаувинка для вязкости гибкоцепных полимеров:

$$[\eta] = kM^{\alpha}$$

Температурная зависимость вязкости

Факторы: свободный объем и энергия кинетических единиц

Уравнение Аррениуса (Аррениуса – Френкеля – Эйринга, АФЭ):

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

Энергия активации

Слабо зависит от T

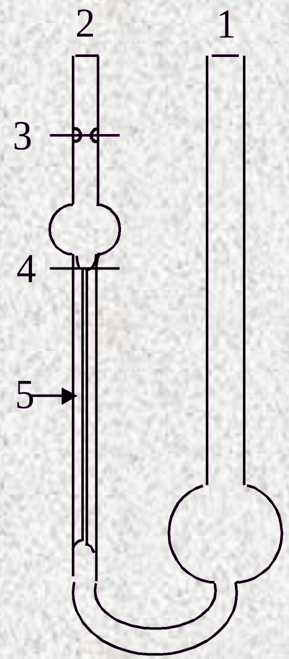
Уравнение Вильямса – Ландела – Ферри:

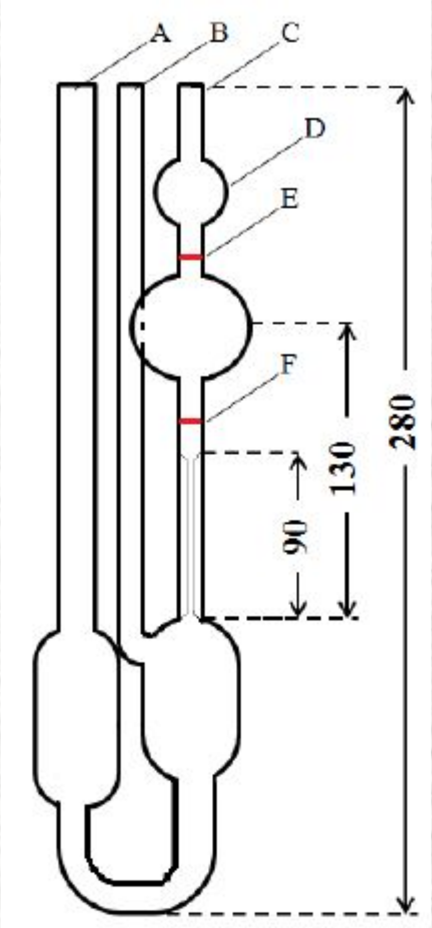
$$\ln\frac{\eta_c}{\eta} = \frac{C_1(T - T_c)}{C_2 + (T - T_c)}$$

Работает при $T_c < T < (T_c + 120)$

Вискозиметрия

Стеклянные капиллярные вискозиметры

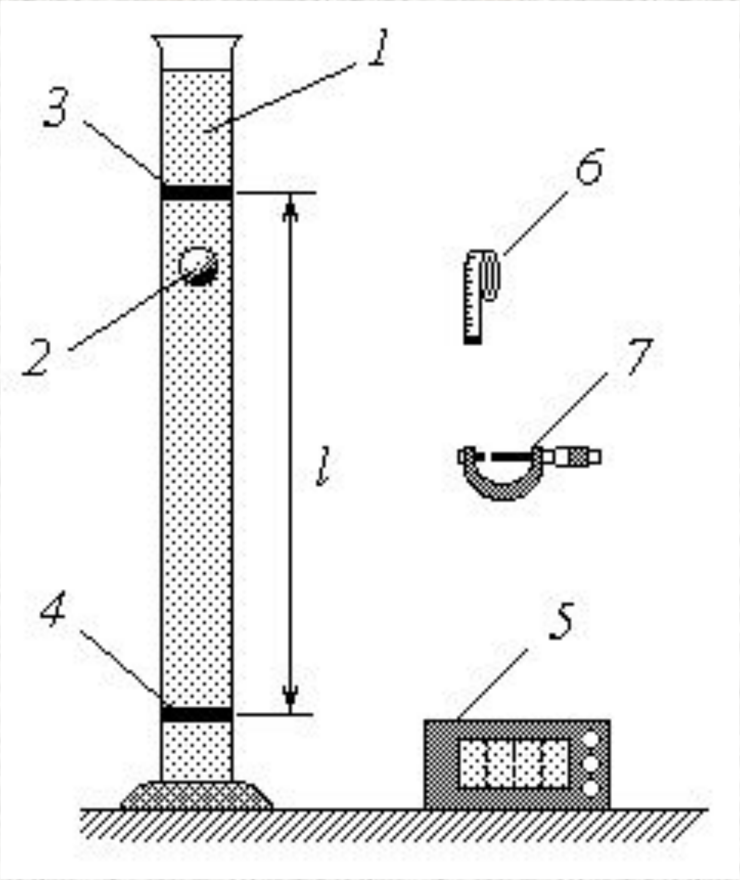




Предназначены для измерения вязкости маловязких ньютоновских жидкостей. Затруднительны измерения при температуре, отличной от комнатной

Вискозиметрия

Метод падающего шарика



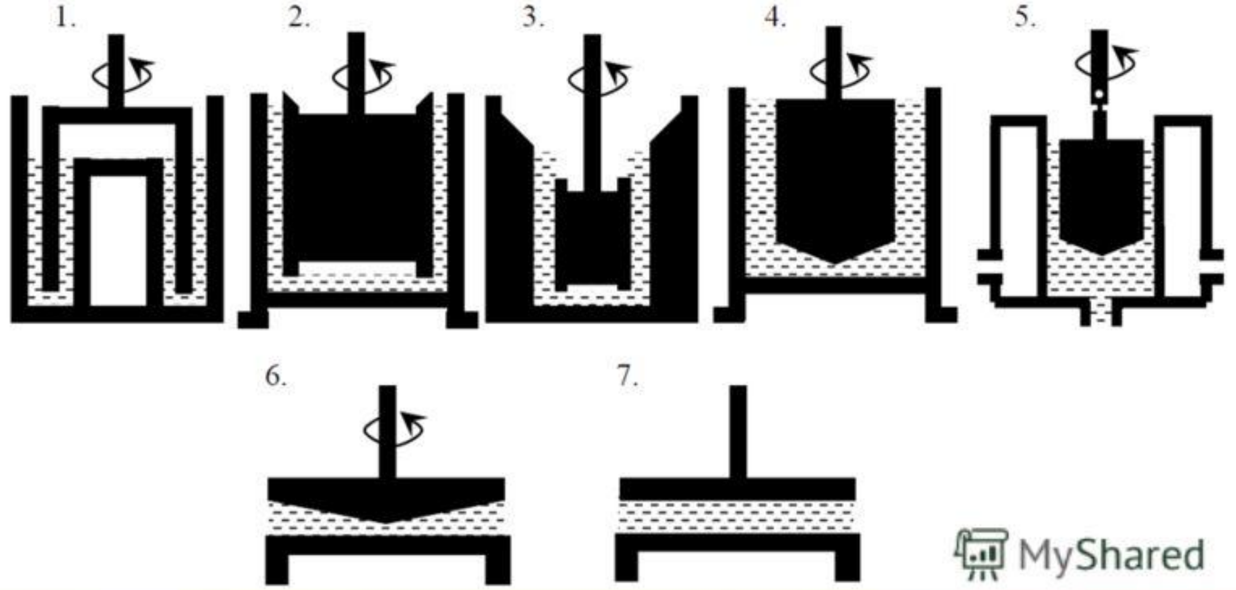
Предназначен для измерения вязкости ньютоновских жидкостей. Затруднительны измерения при температуре, отличной от комнатной

Вискозиметрия

Ротационная вискозиметрия

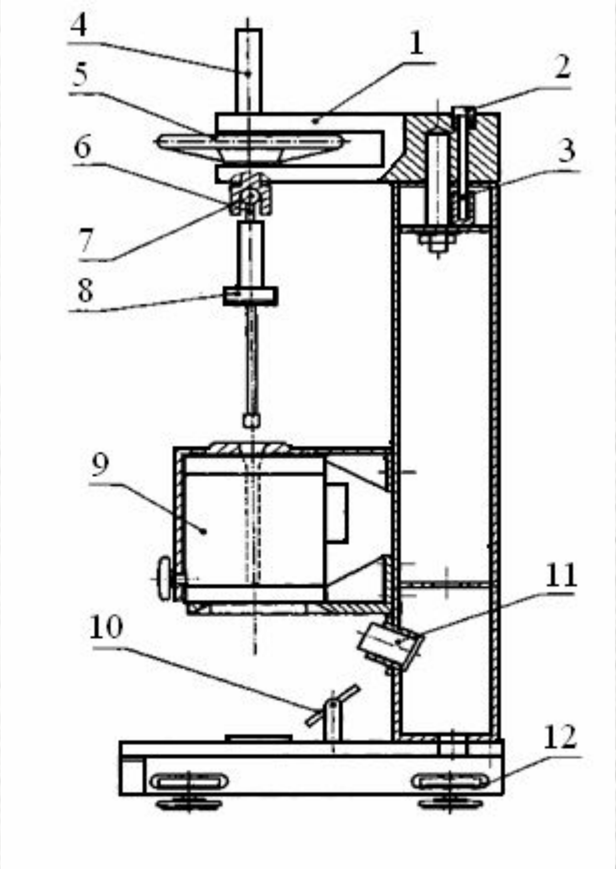
Метод предназначен для измерения вязкости ньютоновских и неньютоновских жидкостей в широком интервале температур, скоростей сдвига. Допустимы значения вязкости от 10^{-3} до 10^{4} Па*с. Возможны измерения в осциллирующем режиме.

Типы рабочих узлов ротационных реометров



Вискозиметрия

Капиллярная вискозиметрия. Измерители индекса текучести



Метод предназначен для измерения вязкости высоковязких ньютоновских и неньютоновских жидкостей в широком интервале температур, напряжений сдвига. Допустимы значения вязкости от 10^1 до 10^7 Па*с.