

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

**М.П. Немцева, Д.В. Филиппов**

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

Методические указания к лабораторному практикуму по курсам  
«Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия»

Под редакцией М.В. Улитина

Иваново 2006

УДК 544.77.022.823:678 (072)

Немцева М.П., Филиппов Д.В. Реологические свойства коллоидных систем: Методические указания к лабораторному практикуму по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» / Под ред. М.В. Улитина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2006. – 32 с.

В методических указаниях 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. Указания содержат описание пяти лабораторных работ по разделу «Реологические свойства коллоидных систем» практикума по курсам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия». Приведены вопросы для самоконтроля и список литературы для углубленного самостоятельного изучения дисциплины.

Предназначены для студентов технологических специальностей дневного отделения ИГХТУ и Высшего химического колледжа РАН.

Рецензент

кандидат химических наук В.В. Черников

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

## ВВЕДЕНИЕ

Курсы «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы» являются завершающими в общехимической подготовке студентов технологических специальностей. Коллоидное состояние – наиболее распространенное в природе и технике состояние тел и материалов. *Гетерогенность\** и *дисперсность* являются характерными для всех *коллоидных* или *дисперсных систем* признаками, которые определяют их особые свойства. В коллоидной системе отдельные частицы *дисперсной фазы* представляют собой агрегаты, которые состоят из множества молекул и обладают всеми термодинамическими свойствами раздробленного вещества. Молекулы *дисперсионной среды*, в которой диспергированы коллоидные частицы, образуют другую фазу. Под влиянием незначительных 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.

Структурно-механические свойства различных дисперсных систем изучает самостоятельный раздел коллоидной химии – физико-химическая механика или *реология*. 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 как и для зольных растворов ВМС характерны светорассеяние, электрокинетические свойства и способность к структурообразованию, что позволяет рассматривать многие проблемы, в том числе и с точки зрения вязкотекучих свойств, одновременно для систем обоих типов.

---

\* Курсивом выделены понятия и термины, на которые следует обратить особое внимание. Смысл некоторых из них не обсуждается в данных методических указаниях, поэтому для более полного понимания изложенного материала рекомендуется обратиться к учебным пособиям, посвященным другим разделам курсов «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия».

## СТРУКТУРНО–МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

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

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

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

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

Для коагуляционных структур характерны специфические свойства: тиксотропия и синерезис. *Тиксотропия* – это способность системы к восста-

новлению структуры после ее механического разрушения. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между частицами дисперсной среды, а ее тиксотропное восстановление – в возобновлении этих контактов вследствие подвижности среды и броуновского движения частиц. Например, 10%-я суспензия бентонитовой глины представляет собой твердообразное тело, которое не течет под действием силы тяжести. После встряхивания суспензия разжижается и легко вытекает из сосуда. Через определенное время в спокойном состоянии она снова превращается в твердообразную структурированную систему.

Тиксотропия играет большую роль в природе и технике. Присутствие в грунте небольших количеств тиксотропных глин может служить причиной оползней и 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. Явление противоположное тиксотропии, т.е. возрастание прочности структуры со временем при действии напряжения сдвига, называется *реопексией*.

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

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

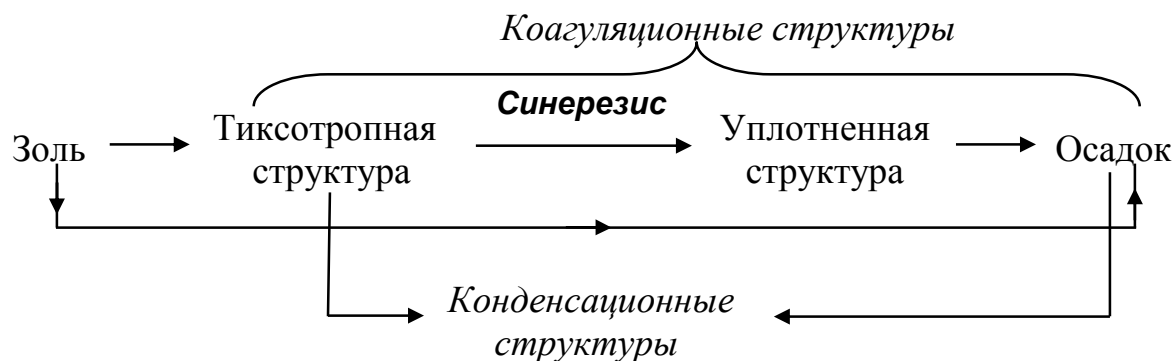


Схема 1. Процесс старения коллоидной системы

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

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

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

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 – необходимое для разрушения структуры напряжение отсутствует, т.е. *предел текучести*  $P_T = 0$ . *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 определяет структурно-механические свойства системы, в том числе ее вязкость. *Вязкостью* (или динамической вязкостью,  $\eta$ ) называют внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга. Вязкость характеризует все виды сопротивления течению тела и однозначно определяет реологические свойства идеальных жидкостей. Вязкость воды при 20,5°C составляет 0.001 Па·с или 0.01 П (пуаз). Вязкость газов примерно в пятьдесят раз меньше, чем у воды, а у высоковязких жидкостей – в тысячи раз больше. У твердых тел значения  $\eta \geq 10^{15} \div 10^{20}$  Па·с. Жидкообразные тела, вязкость которых в соответствии с *законом Ньютона* (см. табл. 1) не зависит от напряжения сдвига, называют *ньютоновскими*. Течение *неньютоновских* жидкостей не описывается уравнением Ньютона.

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

$$T = 1/\eta.$$

В технологических расчетах также встречается понятие кинематической вязкости:



$$\eta = \eta / r,$$

где  $r$  – плотность жидкости.

Величину  $\eta$  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 зависимости от того описывается ли поведение реального тела *уравнением Бингама* (см. табл. 1), твердообразные системы подразделяются на *бингамовские* и *небингамовские*. По реологическим свойствам к бингамовским системам очень близки пульпы, шламы, консистентные смазки, зубные пасты, масляные краски, пасты из глины.

## ЗАКОНЫ РЕОЛОГИИ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Реология изучает механические свойства систем по проявлению деформации тел под действием механических нагрузок. *Деформация* – это относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. *Напряжение*, вызывающее деформацию тела, по физическому смыслу представляет собой давление и определяется отношением силы к площади, на которую она действует. По направлению приложения силы различают *нормальные напряжения* (сила направлена перпендикулярно к поверхности тела) и *тангенциальные напряжения* (сила направлена по касательной к поверхности). Соответственно существуют два основных вида деформации: *растяжение* (или сжатие) и *сдвиг*. Основные типы деформации представлены на схеме 2.

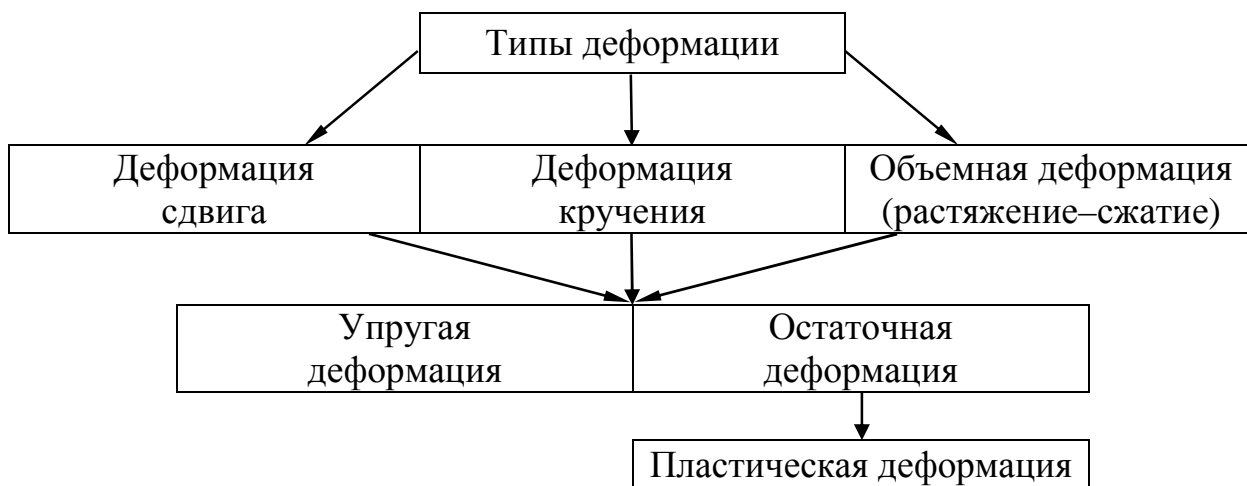


Схема 1. Основные типы деформации

При *упругой деформации* структура тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения) – эта деформация обратима. При *остаточной деформации* изменения в системе остаются и после снятия нагрузки – такая деформация необратима. Остаточная деформация, при которой не про-

исходит разрушения тела, называется *пластической*.

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.

Деформация сдвига под действием напряжения  $P$  определяется *относительным сдвигом*  $g$ . Схематическое изображение деформации сдвига приведено на рис.1. Относительный сдвиг равен тангенсу угла сдвига  $\beta$ .

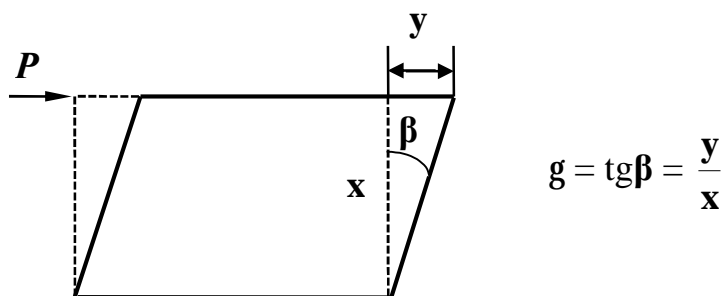


Рис. 1. Схематическое изображение деформации сдвига

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: идеально упругое тело Гука, идеально вязкое тело Ньютона и идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона. Схемы реологических моделей, уравнения, описывающие их поведение под действием напряжения, а также графические зависимости  $dg/d\tau = f(P)$  или  $g = f(P)$ , которые называются *реологическими кривыми* (или *кривыми течения*) представлены в табл.1. Реологические кривые часто приводятся также в координатах  $\eta = f(P)$ .

**Идеально упругое тело Гука** представляют в виде спиральной пружины. После снятия нагрузки такая система мгновенно переходит в первоначальное состояние, т.е. тело приобретает исходную форму. В соответствии с *законом Гука* деформация  $g$  в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига  $P$ :

$$P = E g,$$

где  $E$  – *модуль Юнга* (или *модуль сдвига*), количественно отражающий упругие свойства материала. Значение  $E$  определяется как котангенс угла наклона графика зависимости  $P = f(g)$  к оси напряжения. Для молекулярных кристаллов  $E \approx 10^9$  Па, для ковалентных кристаллов и металлов  $E \approx 10^{11}$  Па.



Таблица 1

## Основные реологические модели

Наименование модели	Схема модели	Уравнение	Реологическая кривая
Идеально упругое тело Гука (консервативная система)		Закон Гука: $P = E g$ $E = \text{ctg} \beta$ $E$ – модуль Юнга	
Идеально вязкое тело Ньютона (диссипативная система)		Закон Ньютона: $P = \eta dg/d\tau$ $\eta = \text{ctg} \beta$ $\eta$ – динамическая вязкость	
Идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона (диссипативная система)		При $P < P_T$ $g = 0$ и $dg/d\tau = 0$ ; при $P = P_T$ $g > 0$ и $dg/d\tau > 0$ $P_T$ – предел текучести	
Вязко-пластическое тело Бингама		Уравнение Бингама: $P = P_T + \eta^* dg/d\tau$ $\eta^* = \text{ctg} \beta$ $\eta^*$ – пластическая вязкость	

**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  $\eta$  через сечение площадью  $S$  сила вязкостного сопротивления  $F$  пропорциональна *градиенту скорости течения*  $du/dx$ :

$$F = \eta S du/dx.$$

Величина  $du/dx$  – производная скорости течения  $u$  по координате  $x$ , нормальной к потоку. Согласно рис. 1, скорость течения системы определяется соотношением  $u = y/\tau$  и изменяется в зависимости от координаты  $x$ . Так как координата  $x$  и время являются независимыми переменными, то:

$$du/dx = dg/d\tau.$$

Учитывая, что  $P = F/S$ , формулировку закона Ньютона можно представить в ином виде: напряжение сдвига пропорционально *скорости деформации*  $dg/d\tau$ :

$$P = \eta dg/d\tau.$$

Значение  $\eta$  определяется как котангенс угла наклона графика зависимости  $P = f(dg/d\tau)$  к оси напряжения.

**Идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона** представляется как находящееся на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от силы, перпендикулярной поверхности. В основе этой модели лежит закон сухого трения, в соответствии с которым деформация отсутствует, если напряжение сдвига меньше некоторой величины  $P_T$ , т.е. при  $P < P_T$  значения  $g = 0$  и  $dg/d\tau = 0$ . 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 достигнет значения  $P_T$ , то структура разрушается, после чего сопротивление 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  $g > 0$  и  $dg/d\tau > 0$ .

Многообразные реологические свойства реальных тел можно моделировать с помощью различных сочетаний рассмотренных идеальных моделей. Примером тела, проявляющего в зависимости от напряжения вязкие или упругие свойства, является **вязкопластическая модель Бингама**, которая представляет собой комбинацию из всех трех идеальных элементов. Схема модели Бингама и кривая течения для нее приведены в табл. 1. В модели Бингама при малых напряжениях развиваются только упругие деформации и при  $P < P_T$  величина  $dg/d\tau = 0$ . При достижении  $P > P_T$  имеет место пластическая деформация, растущая до бесконечности, и вязкопластическое тело начинает течь. Напряжение  $P$  как бы разбивается на две составляющие, сложение которых приводит к уравнению Бингама:

$$P = P_T + \eta^* dg/d\tau,$$