

**ТЕОРИЯ КАТАСТРОФ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ДИНАМИКЕ И В ТЕХНОЛОГИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И МАТЕРИАЛОВ**

Трофимова Л.Е.¹, к.т.н., доц., Урьев Н.Б.², акад. РАН, д.х.н., проф.

¹*Одесская государственная академия строительства и архитектуры,
Украина*

²*Институт физической химии и электрохимии Российской АН,
Москва*

Для большинства структурированных дисперсных систем в разнообразных гетерогенных химико-технологических процессах получения композиционных материалов (например, растворов и бетонов), осуществляемых при вынужденной конвективной диффузии дисперсных фаз, неравновесное динамическое состояние является преобладающим. Поэтому определяющие элементы регулирования этими процессами должны базироваться на принципах физико-химической динамики – новой области физико-химии дисперсных систем [1–3].

Физико-химическая динамика дисперсных систем рассматривает преимущественно динамические процессы, протекающие в совокупности частиц дисперсных фаз, связанных за счет действия дисперсионных сил в пространственную структурную сетку; механизм распада таких структур в условиях динамических воздействий с образованием из них агрегатов; их развитие, взаимодействие между собой и с дисперсионной средой (вплоть до распада на отдельные частицы с высвобождением иммобилизованной в них дисперсионной среды). Наряду с процессами разрушения структуры агрегатов в рамках физико-химической динамики рассматривают и обратные процессы формирования структур в условиях динамических воздействий на систему.

Главная составляющая физико-химической динамики – это динамика контактных взаимодействий между частицами, определяющая закономерности разрушения и механизм образования, устойчивости структур в дисперсных системах в динамических условиях. Теория динамических контактных взаимодействий в дисперсных системах столь же важна для рассмотрения и физико-химического обоснования параметров неравновесных химико-технологических процессов, осуществляемых в микрогетерогенных дисперсных системах, как и теория ДЛФО для описания фундаментальных свойств коллоидных дисперсий в равновесных

статических условиях, в частности, их агрегативной и кинетической устойчивости.

Таким образом, основу физико-химической динамики структурированных дисперсий по существу составляют представления о закономерностях и методах реализации оптимального динамического состояния систем. Именно в этом случае могут быть достигнуты наименьший уровень вязкости и соответствующая ему максимальная текучесть предельно и изотропно (равновероятно по объему системы) разрушенной структуры, что является необходимым условием получения материалов с заданными свойствами.

Для описания процессов развития дисперсных структур в динамических условиях традиционно используются методы, основанные на реологических измерениях, построении и анализе полных кривых течения. Понимание природы аномального реологического поведения дисперсий открывает возможность создания регулируемого изотропного динамического состояния. В связи с этим вопрос об информативной интерпретации нетривиальных вискозиметрических данных практически важен для решения многих материаловедческих задач (например, когда увеличение технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы).

К настоящему времени накоплен значительный объем результатов экспериментальных исследований структурных изменений в разнообразных дисперсиях, в том числе и служащих основой для получения большинства строительных материалов. Анализ собранной информации показал, что существует целая категория скачкообразных явлений, наглядной иллюстрацией которых служит нестандартная геометрия реологических, кинетических и прочих графических зависимостей (в частности, N- и S-образность).

Известно, что растворы и бетоны на основе минеральных или органических вяжущих веществ, шликеры для изготовления керамики, лакокрасочные составы и множество подобных дисперсий могут трактоваться как самоорганизующиеся системы, эволюция которых в пространстве и времени сопровождается образованием диссипативных структур. Поскольку большинству упомянутых систем присущи указанные выше эффекты, обусловленные нарушением непрерывности развивающихся процессов самых различных видов, целесообразно дополнить [4] синергетический подход [5] к изучению особенностей структурообразования методами теории катастроф [6], исследующей внезапные качественные перестройки систем в результате плавного изменения внешних условий или внутренних свойств.

В теории катастроф эволюционирующая система рассматривается как динамическая, функционирование которой описывается соответствующей системой уравнений вида

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_j, c_\alpha), i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где: x_j - переменные состояния; c_α - управляющие параметры; f_i - гладкая (т.е. бесконечно дифференцируемая функция).

В общем случае функция f_i не известна и ее не нужно точно определять. В целях упрощения предполагается лишь, что она является потенциалом V описывающим динамику системы; соответственно уравнение (1) приводится к виду

$$\frac{dx_i}{dt} = -\left[\partial V(x_j, c_\alpha) / \partial x_i \right].$$

Эволюция системы с одной переменной состояния всегда может быть описана при помощи некоторого потенциала. Такие модельные представления (т.е. канонические потенциальные функции типа "складка" и "сборка" со стандартизированной геометрией) рекомендуется использовать при описании диссипативных структур. Эти модели обладают структурной устойчивостью («грубостью»), то есть способностью сохраняться как качественные особенности при незначительных, а зачастую и при значительных изменениях любых параметров, и поэтому отражают некий экстремальный режим поведения исследуемых систем. С данных позиций и рассматривается ряд вопросов, связанных с различными аспектами технологии дисперсных строительных материалов. При этом учитывается [2], что такие существенно различные с точки зрения технологии процессы как перемешивание, уплотнение (формование), транспортирование и др. неизбежно сопровождаются возникновением и разрушением дисперсных структур.

По известной классификации Бартенева и Ермиловой для структурированных дисперсных систем характерно существование двух типов кривых течения. Достаточно хорошо изученным реологическим кривым типа I присуща однозначная зависимость вязкости η и градиента скорости сдвига $\dot{\epsilon}$ от напряжения P . У менее изученных кривых типа II наблюдаются области изменения вязкости или скорости развития деформации, которым соответствует неоднозначное изменение напряжения: падение P в определенном интервале $\dot{\epsilon}$. Такой аномальный эффект проявляется в S-образной форме указанных выше зависимостей.

Возможная трактовка аномалии процесса течения как следствия образования в деформируемой системе локального разрыва сплошности структуры (т.е. сдвиг не распространяется на весь объем дисперсии), по-видимому, впервые была дана в [1]. Теория этого явления развита в [2, 3] на основе представлений о наличии в

структуре локальных микродефектов, коалесценция которых в условиях сдвига обуславливает зарождение макронеоднородности. Разрыв сплошности экспериментально обнаруживается [1] по резкому спаду напряжения сдвига при достижении критической для данной системы скорости деформации по мере ее повышения в очень узком интервале значений. Последующий рост P с увеличением $\dot{\epsilon}$ отражает поведение системы только в области разрыва, а не во всем ее объеме. Такое явление приводит к искажению результатов измерений и соответственно к невозможности построения полной реологической кривой (о чем и свидетельствует наличие петель гистерезиса).

С целью дальнейшего развития представлений об эволюции структурированных дисперсных систем предлагается [4] дополнить объяснение их аномального поведения особенностями коагуляции в динамических условиях моделями синергетики и теории катастроф. Поскольку наглядной иллюстрацией кардинальных изменений в характере течения структурированных дисперсий являются S-изломы реологических кривых, предполагается, что их аномальный ход идентичен стандартной кривой множественных стационарных состояний. Все точки, лежащие на верхнем и нижнем участках этой кривой, относятся к устойчивым, а принадлежащие промежуточному участку – к неустойчивым стационарным состояниям в системе. Такой экстремальный характер зависимости отображает возможность существования трех стационарных режимов при одном и том же значении некоторого управляющего параметра. Точки перегиба кривой соответствуют бифуркационным значениям параметра, при которых происходят скачкообразные переключения из одного режима в другой, а также изменяется число стационарных состояний с одновременным изменением типа устойчивости, причем неустойчивые состояния на промежуточном участке практически никогда не реализуются в реальных системах. Следовательно, модельной зависимости свойственны качественные признаки, характерные в общем случае для кривых течения типа II. Необходимо отметить, что аналогия, видимо, не только внешняя, но и смысловая: в соответствии с Бартеневым и Ермиловой в некоторой области резкого падения вязкости η при одном и том же напряжении сдвига P наблюдаются два устойчивых и один неустойчивый режимы течения. Этот факт с точки зрения динамики и организации неравновесных систем может трактоваться, вероятно, как бистабильность. Таким образом, предполагается, что стандартную S-образную зависимость целесообразно рассматривать как наиболее адекватную модель реальной картины потери первоначальной устойчивости потока и перехода на новый устойчивый режим течения. Данное допущение в ситуациях, когда получение экспериментальных данных затруднено, позволяет прогнозировать характер реологических кривых.

В случае кривых течения, область возврата напряжений на которых обусловлена разрывом сплошности, данная модель, по всей видимости, описывает явление скачкообразного перехода деформируемой системы из состояния с практически неразрушенной структурой в качественно новое состояние со специфическим слоистым характером разрушения. «Пороговые» напряжения, при которых фиксируются видоизменения кривых течения, рассматриваются как бифуркационные. Расположенный между точками перегиба аномальный участок соответствует, скорее всего, нереализующимся состояниям объемного изотропного разрушения структуры, так как получение полной реологической кривой в диапазоне вариации эффективной вязкости $\eta_{эфф}$ от значений наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры до минимальной вязкости предельно разрушенной структуры осуществимо лишь при «чистом однородном сдвиге». Нижний участок универсальной графической зависимости в этой ситуации отвечает искаженным результатам измерений, отображающим фактически только процессы трения между ограниченными поверхностями скольжения слоями и возможного частичного разрушения структуры в непосредственно примыкающих к разрыву зонах. Такой подход в соответствии с экспериментальными данными трактует скачок на реологической кривой как следствие развития при внешних воздействиях из микронеоднородностей структуры дисперсии макронеоднородности – разрыва сплошности [2, 3].

Для достаточно широкого класса дисперсных систем (в частности, на минеральных вяжущих) может быть получен полный набор реологических кривых с возрастающей S-образностью по мере увеличения концентрации твердой фазы φ , значение которой регламентирует саму вероятность возникновения разрыва сплошности и его вид. С учетом такого эффекта представляется информативным трактовать образование и развитие аномальности течения при сдвиговом деформировании как катастрофу «сборка», поскольку рассмотренная кривая стационарных состояний представляет собой ее поперечные сечения при фиксированных значениях φ . При этом стандартная модельная поверхность, обобщая отдельные эффекты, наглядно иллюстрирует качественные структурные перестройки дисперсий в ходе их эволюции в динамических условиях. Возможность такого модельного обобщения свидетельствует об общем характере рассматриваемого явления.

Как показано в [4], достаточно обширный класс аномальных N-образных зависимостей представляет собой более простой (в смысле стандартизированной интерпретации) случай; в этой ситуации, очевидно, применима катастрофа «складка».

Также помимо N- и S-образности существуют ещё и другие признаки, указывающие на возможность использования методов теории катастроф при исследовании тех или иных процессов, инициирующих возникновение разрывов в развитии системы. В частности, данный подход применим при описании перехода трёхфазных дисперсных систем Т-Ж-Г с высоковязкой дисперсионной средой от состояния виброуплотнения к псевдооживлению в условиях сдвигового деформирования под действием вибрации. Как известно [2], закономерности взаимодействия высокодисперсной и грубодисперсной твердых фаз между собой и с жидкой средой в процессе структурообразования в динамических условиях при получении разнообразных материалов (наполненных полимерных композитов, бетонов, технической керамики и др.) подобны, хотя различия по химическому составу и механизму отвержения для исходных составляющих могут быть значительны. По данным [2] графическая зависимость эффективной вязкости высоконаполненной дисперсной системы от ускорения вибрации имеет вид образованного двумя ветвями острия в точке со значением $g_{кр}$, обуславливающим максимальную величину $\eta_{эфф}$. При этом критическое ускорение вибрации соответствует границе перехода дисперсии из состояния виброуплотнения в состояние псевдооживления. Представляется вероятным описание исследуемого перехода посредством модельной поверхности типа «сборка», так как вышеуказанная экспериментальная зависимость по форме тождественна полукубической параболы, являющейся проекцией данной катастрофы на плоскость управляющих параметров g и $\eta_{эфф}$ согласно принципу максимального промедления. Эта бифуркационная кривая, состоящая из соединяющихся в точке сборки двух линий складок, разделяет пространство управления на области, соответствующие различным режимам функционирования системы. Качественные изменения в поведении дисперсии наступают только в том случае, когда "траектория", заданная вариацией управляющих параметров, покидает область внутри данной кривой; в подобной ситуации, видимо, и осуществляется переход виброуплотнение – псевдооживление.

Итак, качественные особенности поведения («флаги» катастрофы) исследуемых дисперсных систем обуславливают возможность моделирования общей картины происходящих процессов, что способствует предсказанию и изучению отдельных аномальных явлений, наблюдающихся при течении структурированных дисперсий.

Заключение. Для дальнейшего развития представлений о закономерностях и механизме образования, устойчивости и разрушения указанных выше дисперсий целесообразно дополнить моделирование процессов структурообразования, базирующееся на представлении о качественных скачках в поведении объекта,

предположением о возможном мягком характере бифуркации. Такой подход позволит расширить спектр задач, связанных с оптимизацией режимов функционирования системы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00473).

Summary

It is suggested for description of aberrant behavior of some disperse systems and materials to attract the topology approach based on the theory of catastrophes. Specific examples were used to demonstrate the expediency of the use of this approach in a complex with the accepted instrumental methods of research of properties of the structured disperse systems.

Литература

1. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
2. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
3. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем / Н.Б. Урьев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 39 – 62.
4. Трофимова Л.Е. Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов / Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев. – Одесса: Астропринт, 2011. – 36 с.
5. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин; пер. с англ. В.Ф. Пастушенко. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
6. Арнольд В.И. Теория катастроф / В.И. Арнольд. – [3-е изд.] – М.: Наука, 1990. – 128 с.