

Trembus I.V., Savchenko S.S., Syrotuk S.V.

National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

STRAW PRODUCING CELLULOSE FOR CHEMICAL PROCESSING

Summary

The effect of pre-treatment alkaline broken rice straw quality perotstovoyi straw pulp. The optimum conditions of alkaline extraction of broken rice straw. Found that of alkaline treatment and perotstovoho cooking results in cellulose, which by its quality indicators can be used for chemical processing.

Keywords: straw, alkaline extraction, perotstove cooking, cellulose, quality.

УДК 544.77:66.063.6(063)

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ

Трофимова Л.Е.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Предложено для описания аномального поведения некоторых дисперсных систем и материалов привлечь топологический подход, основанный на теории катастроф. Исследовательской программой предусмотрено решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Приведены примеры использования данного подхода при исследовании эффектов, характерных для сдвигового течения структурированных дисперсий. Проанализированы процессы структурообразования дисперсных систем при динамических воздействиях. Показано, что использование новых представлений для описания эволюции дисперсий в условиях различных технологических операций дает возможность поднять на новый уровень моделирование физико-химических процессов при получении современных композиционных материалов. **Ключевые слова:** дисперсные системы, структурообразование, физико-химическая динамика, топологический подход.

Постановка проблемы. Для технологии получения различных композиционных материалов (в частности, строительных) характерен ряд общих и типичных процессов, связанных с взаимодействием и взаимораспределением дисперсных фаз и включающих смешение, транспортирование, уплотнение, разуплотнение, деформацию дисперсных систем и неизбежно сопровождающихся образованием и распадом дисперсных структур. Эти отличительные особенности структурообразования высококонцентрированных дисперсий в условиях динамических воздействий кардинальным образом влияют на технологию высококачественных дисперсных материалов. В этой связи решение комплексной проблемы получения большинства строительных композитов с заданной структурой и прогнозируемыми эксплуатационными показателями при снижении ресурсоемкости их производства неразрывно связано с теоретическими и экспериментальными исследованиями в области физико-химии исходных дисперсных систем.

Анализ последних исследований и публикаций. 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 современных представлениях и принципах физико-химической динамики – нового научного направления физико-химии дисперсных систем, развитого в последние годы Н.Б. Урьевым и его школой [1].

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. 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 интерпрета-

ции нетривиальных вискозиметрических данных практически важен для решения многих материаловедческих задач (например, когда увеличение технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы).

Цель статьи. Главной целью этой работы является установление закономерностей образования, устойчивости и разрушения структурированных дисперсных систем в гетерогенных физико-химических процессах получения строительных композитов с заданными свойствами. Исследовательская программа предусматривает решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Методологическая основа исследований – анализ процессов структурообразования дисперсных систем в динамических и статических условиях с позиций синергетики и теории катастроф.

Изложение основного материала. К настоящему времени накоплен значительный объем результатов экспериментальных исследований структурных изменений в многообразных 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, 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 [2] синергетический подход [3] к изучению особенностей структурообразования методами теории катастроф [4], 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

$$dx_i/dt = f_i(x_j, c_a), \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где: x_j – переменные состояния; c_a – 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

$$dx_i/dt = - [\partial V(x_j, c_a) / \partial x_i]$$

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) рекомендуются 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 [1], 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 [5] 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) впервые была дана в [6]. Теория этого явления развита на основе представлений о наличии в структуре локальных микродефектов, коалесценция которых в условиях сдвига обуславливает зарождение макронеоднородности. Разрыв сплошности экспериментально обнаруживается 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 [2] 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 стационар-

ции нетривиальных вискозиметрических данных практически важен для решения многих материаловедческих задач (например, когда увеличение технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы).

Цель статьи. Главной целью этой работы является установление закономерностей образования, устойчивости и разрушения структурированных дисперсных систем в гетерогенных физико-химических процессах получения строительных композитов с заданными свойствами. Исследовательская программа предусматривает решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Методологическая основа исследований – анализ процессов структурообразования дисперсных систем в динамических и статических условиях с позиций синергетики и теории катастроф.

Изложение основного материала. К настоящему времени накоплен значительный объем результатов экспериментальных исследований структурных изменений в многообразных 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, 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 [2] синергетический подход [3] к изучению особенностей структурообразования методами теории катастроф [4], 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

$$dx_i/dt = f_i(x_j, c_a), \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

где: x_j – переменные состояния; c_a – 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

$$dx_i/dt = - [\partial V(x_j, c_a) / \partial x_i],$$

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) рекомендуются 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 [1], 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 [5] 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) впервые была дана в [6]. Теория этого явления развита на основе представлений о наличии в структуре локальных микродефектов, коалесценция которых в условиях сдвига обуславливает зарождение макронеоднородности. Разрыв сплошности экспериментально обнаруживается 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 [2] 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 стационар-

ным 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 $\eta_{\text{эфф}}$ 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 трактуется скачок на реологической кривой как следствие развития при внешних воздействиях из микронеоднородностей структуры дисперсии макронеоднородности – разрыва сплошности [1].

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 . (рис. 1) 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.

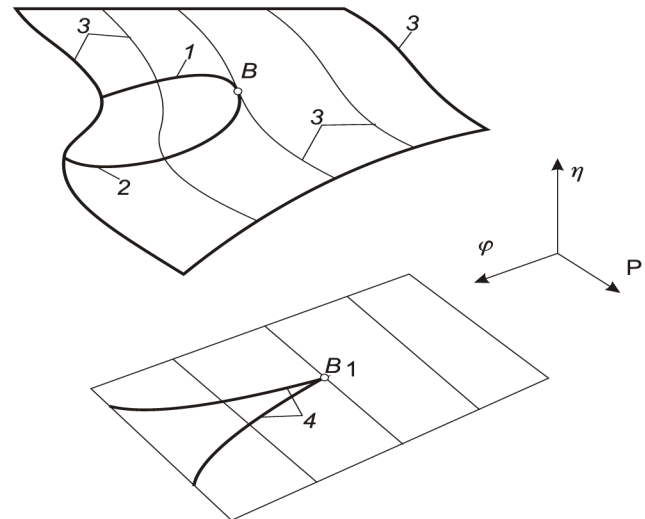


Рис. 1. Схематическое представление зависимости вязкости η водной дисперсии кальцевого бентонита от напряжения сдвига P и содержания дисперсной фазы φ (модель «сборка», принцип максимального промедления): 1 и 2 – линии складок; 3 – поперечные сечения модели; В – точка сборки; 4 – бифуркационная кривая; В₁ – точка бифуркации

Как указывалось ранее, структурированные дисперсии, находящиеся вдали от термодинамического равновесия в поле внешних воздействий, являются типичными синергетическими диссипативными системами. В ходе их эволюции в динамических условиях происходит существенная перестройка микроструктуры при некотором критическом значении скорости сдвига (параметра, отвечающего точке бифуркации). Реализуется распад первоначальной структуры на слои (т. е. ограниченные поверхностями скольжения локальные объемы). Внутри этих объемов контакты между частицами дисперсных фаз не нарушаются и сохраняется та степень неоднородности, которая соответствовала моменту возникновения первоначальной (статической) структуры в системе. Наблюдается [1] разрыв поперечных относительно направления потока связей между структурными элементами исходной пространственной сетки ячеистого типа и вытеснение жидкой фазы из зазора между частицами при распаде границ ячеек. Налицо явная тенденция к трансформа-

ции ячеистой структуры в слоистую, которая при уменьшении концентрации твердой фазы в достаточных для самоорганизации пределах становится наиболее четко выраженной. Ячейки вытягиваются в направлении сдвига и образуются диссипативные слоистые структуры, развитию которых предшествует уплотнение в локальных объемах микроагрегатов частиц с постепенным формированием плоскостей сдвига в зонах наибольшего скопления дефектов упаковки.

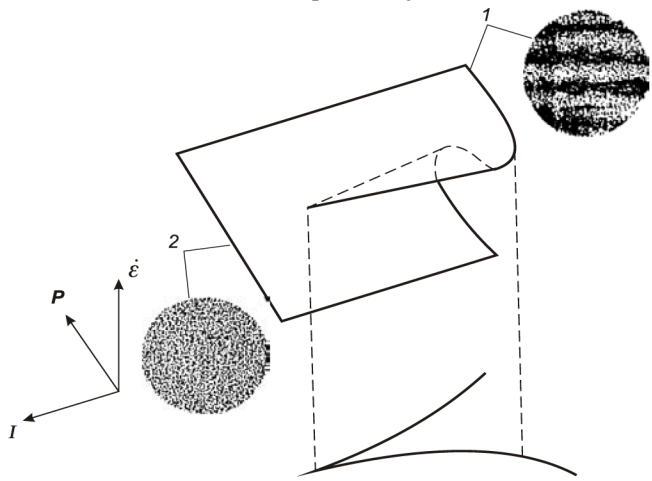


Рис. 2. Трансформация кривых течения $\dot{\epsilon}$ (P) с ростом интенсивности вибрации I при сочетании непрерывного сдвига с ортогонально направленной к нему осцилляцией (модель «сборка»); реологические зависимости и соответствующие им структуры дисперсий: 1 – без вибрации; 2 – при вибрации с оптимальными параметрами

Таким образом, момент возникновения слоистости является предвестником перехода к накоплению необратимых повреждений под действием внешних силовых полей. Наложение на деформируемую систему вибрации с оптимальными параметрами коренным образом изменяет [1] характер ее разрушения в сдвиговом потоке. Имеет место разрушение уплотненных слоев с лавинным образованием микроагрегатов частиц при одновременном формировании структуры в виде ячеек с ослабленными коагуляционными контактами; при этом зоны скольжения исчезают. С точки зрения синергетики такой эффект может быть объяснен [7] ростом степени нерав-

новесности системы в условиях дополнительного воздействия вибрацией, вследствие чего структура, как правило, измельчается. Данная трактовка находится в качественном соответствии с результатами экспериментальных исследований: сочетание непрерывного сдвига с ортогонально направленной к нему осцилляцией вызывает [1] распад структуры на агрегаты, размер которых уменьшается, а число увеличивается с ростом интенсивности вибрации $I = a^2 w^3$ (a – амплитуда колебаний, w – круговая частота). При этом также происходит уменьшение размеров микронеровностей и более равномерное их распределение по объему, что способствует изотропному разрушению структуры. Предполагается, что модель «сборка», расположенная как указано на рис. 2, наглядно иллюстрирует особенности структурных изменений в дисперсных системах по мере роста I , проявляющихся в перестройке хода кривых течения.

Выводы и предложения. Таким образом, нарушения непрерывности развивающихся процессов различных видов можно представить в виде стандартных катастроф, находящихся в соответствии с моделями диссипативных структур. Этот факт свидетельствует об устойчивости топологических моделей типа «складка» и «сборка», (т.е. о пригодности для описания реальных систем). Выявление в экспериментальных графических зависимостях данных четко различимых геометрических структур позволяет сделать заключение об общем характере рассматриваемых явлений. Кроме того, понимание качественной стороны обнаруженных нетривиальных эффектов дает важную отправную точку для дальнейших исследований дисперсий в критических производственных ситуациях, возникающих при получении композитов на их основе.

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.

Список литературы:

1. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Интеллект, 2013. – 232 с.
2. Трофимова Л.Е. Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов / Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев. – Одесса: Астропринт, 2011. – 36 с.
3. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин; пер. с англ. В.Ф. Пастушенко. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
4. Арнольд В.И. Теория катастроф / В.И. Арнольд. – [3-е изд.] – М.: Наука, 1990. – 128 с.
5. Бартнев Г.М. К теории реологических свойств твердообразных дисперсных структур. Два типа реологических кривых течения / Г.М. Бартнев, Н.В. Ермилова // Коллоидный журнал. – 1969. – Т. 31, № 2. – С. 169–175.
6. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
7. Скворцов Г.Е. О закономерностях неравновесных процессов / Г.Е. Скворцов // Письма в ЖТФ. – 1990. – Т. 16, № 17. – С. 15–18.

Трофимова Л.Є.

Одеська державна академія будівництва та архітектури

МЕТОДОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИТИВ

Анотація

Запропоновано для опису аномальної поведінки деяких дисперсних систем і матеріалів залучити топологічний підхід, заснований на теорії катастроф. Дослідницькою програмою передбачено рішення задач, пов'язаних з описом та аналізом таких явищ, коли збільшення інтенсивності технологічного впливу призводить до якісно нової поведінки системи. Наведені приклади застосування цього підходу при дослідженні ефектів, що є характерними для деформації зсуву структурованих дисперсій. Проаналізовані процеси структуроутворення дисперсних систем в динамічних умовах. Показано, що використання нових уявлень для опису еволюції дисперсій в умовах різних технологічних операцій дає змогу підняти на новий рівень моделювання фізико-хімічних процесів при одержанні сучасних композиційних матеріалів.

Ключові слова: дисперсні системи, структуроутворення, фізико-хімічна динаміка, топологічний підхід.

Trofimova L.E.

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture

METHODOLOGICAL ASPECTS OF RESEARCH OF PROCESSES OF STRUCTURE FORMATION OF COMPOSITION MATERIALS

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. Research program includes solution of tasks connected to description and analysis of such phenomena when increasing the intensity of technological treatment leads to qualitatively new system behaviour. Such an approach is demonstrated by the results of studying phenomena typical of the shear flow of structured dispersions. The processes of disperse systems formation are analysis in dynamic conditions. Use of new ideas for disperse systems evolution under conditions of different technological operations let us raise physics-chemical processes modeling to the new level to create modern compositions.

Keywords: disperse systems, structure formation, physics-chemical dynamics, topological approach.