

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ**

**РЕОЛОГІЯ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА  
ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

Навчальний посібник  
У двох частинах

Частина 1

**КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА  
НЕНЬЮТОНІВСЬКИХ РІДИН**

Харків  
ХДУХТ  
2014

УДК 665.7.035.6:641

ББК 36.80-1

Р40

Авторський колектив:

О. І. Черевко, В. М. Михайлов, В. І. Маяк, О. А. Маяк

Рецензенти:

д-р техн. наук, проф. В. П. Шапорев,  
д-р техн. наук, проф. О. В. Богомолів

Рекомендовано до друку вченою радою ХДУХТ, протокол № 10 від 29.05.14 р.

**Реологія** в процесах виробництва харчових продуктів : навч. посібник : у 2 ч. Ч. 1. Класифікація та характеристика неньютонівських рідин / [О. І. Черевко, В. М. Михайлов, В. І. Маяк, О. А. Маяк] ; Харк. держ. ун-т харчування та торгівлі. – Х. : ХДУХТ, 2014. – 244 с.

ISBN 978-966-405-350-8

Розглянуто науково-практичні основи реології харчових продуктів, залежність реологічних характеристик харчових матеріалів від технологічних параметрів процесів виробництва, використання їх під час розрахунку процесів і проектування харчового встаткування.

Посібник призначено для підготовки фахівців і магістрів вищих навчальних закладів під час вивчення дисципліни «Реологія харчових виробництв», самостійної підготовки до занять, проведення розрахунково-практичних занять, розв'язання контрольних завдань студентами-заочниками, виконання курсових і дипломних проектів з усіх напрямів харчових виробництв.

УДК 665.7.035.6:641

ББК 36.80-1

© Черевко О. І., Михайлов В. М.,  
Маяк В. І., Маяк О. А., 2014.  
© Харківський державний  
університет харчування та  
торгівлі, 2014

ISBN 978-966-405-350-8

## ЗМІСТ

Вступ.....	9
РОЗДІЛ 1. ВИКОРИСТАННЯ РЕОЛОГІЇ ПІД ЧАС УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ І АПАРАТІВ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ .....	12
1.1. Предмет вивчення реології .....	12
1.2. Зв'язок реології із процесами виробництва харчових продуктів.....	16
Контрольні запитання .....	22
РОЗДІЛ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ РЕОЛОГІЧНИХ ТІЛ .....	23
2.1. Основи класифікації неньютонівських матеріалів .....	23
2.2. Способи класифікації реологічних тіл .....	26
Контрольні запитання .....	37
РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДИН.....	38
3.1. Ньютонівські рідини .....	38
3.2. Неньютонівські рідини .....	41
3.2.1. Загальна характеристика неньютонівських рідин .....	41
3.2.2. Неньютонівські рідини з реологічними характеристиками, що не залежать від часу .....	44
3.2.3. Неньютонівські рідини з реологічними характеристиками, що залежать від часу .....	47
Контрольні запитання .....	49
РОЗДІЛ 4. ЗСУВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ.....	50
4.1. Загальна характеристика зсувних властивостей харчових продуктів.....	50
4.1.1. В'язкість, як основна зсувна характеристика.....	54

4.1.2. Основні зсувні характеристики структурованих систем.....	60
4.1.3. Аналітичні й графічні залежності реологічних характеристик харчових продуктів.....	65
4.2. Вплив розміру часток дисперсної фази на структурно-механічні властивості харчових продуктів.....	76
4.3. Вплив вологовмісту на структурно-механічні властивості харчових продуктів.....	84
4.4. Вплив тривалості зберігання на структурно-механічні властивості харчових продуктів.....	87
4.5. Динамічні властивості харчових продуктів.....	91
4.6. Вплив температури на реологічні властивості харчових продуктів.....	94
4.7. Залежність реологічних властивостей харчових продуктів від тиску.....	101
4.8. Залежність густини харчових продуктів від тиску.....	106
4.9. Тиксотропні властивості харчових продуктів.....	109
4.9.1. Характеристика тиксотропії харчових продуктів.....	109
4.9.2. Залежність тиксотропних властивостей високов'язких харчових продуктів від температури.....	114
4.9.3. Залежність тиксотропних властивостей високов'язких харчових продуктів від тиску.....	119
Контрольні запитання.....	123
<b>РОЗДІЛ 5. КОМПРЕСІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ.....</b>	<b>125</b>
5.1. Особливості деформацій зсуву, стиску, розтягання.....	125

5.2. Вимір і розрахунок деформацій зсуву, стиску, розтягання.....	127
5.3. Структурна в'язкість просторових структур.....	133
5.4. Явище релаксації в умовах деформації.....	136
5.5. Властивість пластичності й еластичності в умовах деформації.....	142
5.6. Метод одноосьового стиску для досліджень деформаційних властивостей високов'язких структур.....	144
5.7. Компресійні властивості високов'язких харчових продуктів за умов одноосьового стиску .....	148
5.7.1. Реологічна модель одноосьового стиску .....	148
5.7.2. Загальне рівняння повної деформації за умов одноосьового стиску .....	151
5.7.3. Рівняння деформації за умов постійного зовнішнього навантаження.....	154
5.7.4. Рівняння деформації при лінійному характері зміни навантаження.....	157
5.7.5. Рівняння деформації за умов циклічної зміни навантаження.....	163
5.7.6. Закон релаксації напруги за умов постійної деформації .....	165
5.8. Компресійні властивості харчових продуктів за умов всебічного стиску.....	170
5.8.1. Компресійні властивості цукатів за умов всебічного стиску.....	170
5.8.2. Компресійні властивості цукеркових мас за умов всебічного стиску.....	171
Контрольні запитання .....	173
РОЗДІЛ 6. ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ.....	175

6.1. Адгезійні властивості харчових продуктів .....	175
6.2. Теоретичний і експериментальний опис адгезії харчових продуктів.....	178
6.3. Закономірності липкості високов'язких харчових продуктів.....	182
6.3.1. Фізичні основи липкості.....	182
6.3.2. Теоретичне рівняння липкості.....	183
6.3.3. Аналіз теоретичного рівняння липкості.....	192
Контрольні запитання .....	196
<b>РОЗДІЛ 7. СПРЯМОВАНЕ РЕГУЛЮВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ .....</b>	<b>198</b>
7.1. Характеристика просторових структур дисперсних систем.....	198
7.2. Регулювання процесу утворення структур у дисперсних системах .	211
7.3. Ліюфільність і ліюфобність дисперсій у процесах структуроутворення .....	219
7.4. Процеси структуроутворення – основа одержання матеріалів із задалегідь заданими механічними властивостями .....	230
Контрольні запитання .....	240
<b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА .....</b>	<b>241</b>

## СПИСОК ПОЗНАЧЕНЬ

$\sigma$  – напруга зсуву, Па

$\sigma_0$  – межа текучості, гранична напруга зсуву, статична напруга зсуву, Па

$\sigma_0$  – теоретична межа текучості ідеального тіла Бінгама, динамічна межа текучості, динамічна напруга зсуву, Па

$\sigma_1$  – напруга зсуву, починаючи з якого встановлюється лінійна залежність швидкості зсуву від напруги, Па

$\eta_{pl}$  – пластична в'язкість, Па·с

$\eta_0$  – найбільша в'язкість незруйнованої структури, Па·с

$\eta_m$  – в'язкість гранично зруйнованої структури, Па·с

$\eta_y$  – об'ємна в'язкість пружної післядії, Па·с

$\frac{dw}{dr}$  – градієнт швидкості зсуву

$w_*$  – безрозмірна окружна швидкість бічної поверхні ротора віскозиметра

$w_1$  – одинична окружна швидкість бокової поверхні ротора віскозиметра,  $w_1 = 1$  м/с

$w$  – окружна швидкість бокової поверхні ротора віскозиметра, м/с

$w_c$  – швидкість відриву, м/с

$\gamma$  – швидкість зсуву, градієнт швидкості зсуву,  $s^{-1}$

$\gamma_*$  – відносна швидкість зсуву, відносний градієнт швидкості зсуву, що дорівнює градієнту швидкості

$\gamma_1$  – одиничне значення швидкості зсуву,  $\gamma_1 = 1$   $s^{-1}$

$\varepsilon$  – відносна деформація

$\dot{\varepsilon}$  – швидкість деформації

$\tau$  – час, с

$\tau_\delta$  – період релаксації, с

$B$  – ефективна в'язкість при одиничній швидкості, тобто при  $w = 1$  м/с

$B_0^*$  – ефективна в'язкість при одиничному значенні швидкості зсуву, тобто при  $\gamma_1 = 1 \text{ c}^{-1}$

$B_1^*$  – коефіцієнт консистенції, пропорційний ефективній в'язкості за одиничного значення градієнта швидкості зсуву, Па·с

$m$  – темп руйнування структури

$n$  – індекс плинучості, ступінь неньютонівського поведіння матеріалу

$E$  – модуль пружності стиску,  $E = E_1 + E_2$

$E_p$  – модуль пружності розтягання, Па

$E_c$  – модуль пружності зсуву, Па

$\dot{E}$  – модуль Юнга, Па

$E_y$  – модуль запізнілої пружної деформації, Па

$\mu$  – істинна в'язкість, в'язкість ньютонівської рідини, динамічна в'язкість, Па·с

$\mu_1$  – коефіцієнт Пуассона

$\mu^*$  – коефіцієнт тертя

$K$  – міра консистенції рідини

$K^*$  – об'ємний модуль пружності, Па

$P$  – тиск, Па

$P_0$  – тиск прилипання, Па

$F_a$  – величина липкості, Па

$T$  – сила зовнішнього тертя, Н

$Q$  – напруження сили тертя, Па

$P_n$  – зовнішня нормальна напруження, Па

$j'$  – повзучість збереження, Па

$j$  – комплексний модуль повзучості, Па

$j''$  – втрата повзучості, Па

$V_c$  – об'ємна подача рідини через живий перетин труби, м<sup>3</sup>/с



## ВСТУП

Навчальним планом підготовки інженерів-механіків за фахом «Устаткування харчових і переробних виробництв» передбачене вивчення дисципліни «Реологія харчових виробництв», знання якої необхідне майбутньому інженерові для правильного розуміння процесів переробки й роботи харчового встаткування. Розвиток харчової промисловості, технічне переоснащення підприємств із метою збільшення випуску харчових продуктів, автоматизація виробництва вимагають розширення переліку переробного встаткування шляхом розробки й проектування нових ефективних машин і апаратів. Разом із тим, якісний розрахунок і проектування харчового встаткування неможливі без урахування реологічних і, в ширшому значенні, структурно-механічних характеристик продукту, що переробляється.

Будь-який харчовий продукт має властивості, що його характеризують. Це цінова вартість виробництва даного продукту, якісні характеристики: органолептичні показники, калорійність, біологічна цінність (вміст вітамінів, мікроелементів, органічних кислот тощо), строк придатності продукту та ін. Усі ці характеристики однаковою мірою важливі для споживача. Однак є найважливіша властивість харчових продуктів – це створена в процесі виробництва *структура* продукту. Без структури немає й самого продукту. Саме структура й характеризується реологічними показниками: ефективною, пластичною, структурною, одиничною в'язкостями, межею текучості (статичною й динамічною), відносною деформацією, модулем пружності й іншим, що вивчає дисципліна «Реологія харчових виробництв».

Таким чином, не створивши структури продукту, не одержиш і самого продукту. У процесі виробництва будь-якого продукту, у тому числі й нового, «народження» структури продукту можливе лише за умов правильного підбору вихідних компонентів, їхнього хімічного

складу й вибору оптимальних процесів та апаратів. Розробкою компонентного й хімічного складу займаються в основному технологи, а розробкою процесів і встаткування – фахівці із процесів та апаратів, механіки встаткування харчових виробництв.

Академік П.О. Ребіндер розробив теорію фізико-хімічної механіки дисперсних структур і матеріалів, використання якої дозволяє одержувати харчові продукти із заздалегідь заданими властивостями за допомогою оптимальних технологічних процесів переробки різноманітних речовин як вихідної сировини. В основі цієї теорії лежать закони структуроутворення дисперсних структур, у тому числі й харчових продуктів.

Усе вищесказане підтверджує важливість знання реологічних закономірностей харчових продуктів і необхідність вивчення «Реології харчових виробництв» як самостійної дисципліни.

Запропонований навчальний посібник з реології харчових виробництв є першим в Україні посібником на цю тему. У цьому виданні використано наукові результати, отримані авторами посібника в ході досліджень, проведених у Харківському державному університеті харчування та торгівлі. Посібник складається із двох частин. Перша частина складається з семи розділів. У першому розділі подано загальне уявлення про реологію як науку й показаний її зв'язок із процесами харчових виробництв. У другому розглянуто способи класифікації й сама класифікація неньютонівських харчових матеріалів. Третій розділ містить відомості про фізичні властивості неньютонівських і неньютонівських рідин. Четвертий, п'ятий і шостий розділи містять результати наукових досліджень авторів навчального посібника. У четвертому розділі розглянуто особливості зсувних реологічних властивостей харчових продуктів. П'ятий розділ знайомить із деформаціями зсуву, стискання, розтягання, тобто дає широке розуміння компресійних властивостей харчових продуктів. У шостому розділі досліджено поверхневі властивості харчових продуктів: адгезійні властивості, закономірності липкості

високов'язких харчових матеріалів. У цьому розділі розглянуто процеси структуроутворення.

У другій частині розглянуто такі теми: структуроутворення неньютонівських продуктів, моделювання й механічні моделі неньютонівських рідин, методи й прилади для вимірювання структурно-механічних параметрів харчових продуктів, процеси виробництва неньютонівських харчових продуктів.

Посібник розрахований на використання в навчальному процесі для підготовки магістрів і фахівців кваліфікації «інженер-механік підприємств харчових виробництв», а також може бути використаний фахівцями, що займаються питаннями проектування й виготовлення технологічного встаткування.

# РОЗДІЛ 1

## ВИКОРИСТАННЯ РЕОЛОГІЇ ПІД ЧАС УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ І АПАРАТІВ ХАРЧОВИХ ВИРОБНИЦТВ

### 1.1. Предмет вивчення реології

Реологія – наука про деформацію й текучість різних тіл. Предметом реології є дослідження різних видів деформації залежно від напруг.

Посібник «Реологія» містить у собі дві частини: у 1-й вивчають реологічні або, у більше широкому сенсі, структурно-механічні властивості; у 2-й – рух реальних тіл у робочих органах машин і апаратів, інженерні способи їх розрахунку.

Механічні властивості реальних тіл характеризуються міцністю, пружністю, пластичністю, в'язкістю, липкістю (адгезією). Зазначені властивості залежать не тільки від хімічного складу матеріалу, а й від будови або структури. Отже, правильніше ці властивості називати структурно-механічними або реологічними, оскільки наука про деформацію й текучість даних тіл, явища релаксації й тиксотропії зветься реологією [1–5]. Реологія є одним із розділів фізико-хімічної механіки [6].

Під час реологічних досліджень систем ґрунтуються на:

- гіпотезі суцільного середовища, що деформується та характеризується мірою рухливості, величиною й швидкістю зсуву;
- гіпотезі безперервності розподілу основних фізичних властивостей і швидкостей деформацій.

З огляду на ці дві гіпотези в реології широко використовується апарат математичного аналізу, що застосовується до безперервних функцій.

Реологія як наука сформувалася у зв'язку з вивченням матеріалів, механічні властивості яких є проміжними між властивостями пружних твердих тіл і в'язких рідин. Розвитку реології

значною мірою сприяв розвиток колоїдної хімії у зв'язку з технікою обробки й одержання полімерів і високомолекулярних сполук. Особливість цих речовин, як і дисперсних систем, полягає в тому, що в ході дослідження й виробництва необхідно враховувати нелінійність рівнянь, що пов'язують деформації й швидкості деформацій із напругами.

У цей час методи реології широко використовуються в техніці й розрахунках, ними користуються під час дослідження різних матеріалів: глинистих суспензій, консистентних мастил, друкувальних фарб, бітумів при різних температурах, торфу, харчових продуктів, будівельних матеріалів, розчинів желатини, мінеральних суспензій тощо. Реологія має багато спільного з галузями наук, що займаються вивченням текучості речовини, – фізичної хімії, молекулярної фізики, теорії пружності й пластичності, механіки полімерів, ґрунтів. Методика дослідження одних матеріалів удосконалюється й узагальнюється на підставі вивчення результатів експериментів, проведених з іншими матеріалами.

Велика роль у поширенні методів реології належить проф. М.П. Воларовичу, який одним із перших став застосовувати їх для різних досліджень. Широке застосування методів реології в багатьох галузях промисловості обумовлено двома основними причинами:

- фізико-механічні константи речовини, що визначаються методами реології в абсолютних одиницях, дозволяють робити розрахунки різних випадків плину систем по трубах, спусках, ринвах, у робочих органах машин і т.д.;

- ці константи дозволяють робити висновки про якість певних продуктів або напівфабрикатів, тобто контролювати й регулювати технологічний процес. За даними Скотт-Блера, за допомогою реологічних експериментальних порівнянь можна простіше й швидше визначити відповідність стандарту хімічного складу продукту, ніж за допомогою відповідних хімічних аналізів.

Реологію поділяють на теоретичну й експериментальну. Завданням теоретичної реології є встановлення зв'язку між змінами деформацій або швидкостей деформацій і зміною напруги. Завданням експериментальної реології є розробка методів і приладів для вимірювання реологічних величин та одержання експериментальних даних для різних матеріалів.

Як відомо, усі рідини поділяють на ідеальні й реальні. Реальні рідини, у свою чергу, поділяють на ньютонівські й неньютонівські. Ньютонівські рідини підкоряються закону Ньютона. В'язкість ньютонівських рідин залежить від температури й тиску, але не залежить від швидкості зсуву і є фізичною властивістю рідини.

Неньютонівські рідини не підкоряються закону Ньютона, для них в'язкість – це параметр, що залежить не тільки від температури й тиску, а й від прикладеної напруги зсуву, тобто змінюється при зміні швидкості зсуву.

Неньютонівські рідини – це колоїдні суспензії й рідиноподібні речовини зі значними молекулярними масами, тобто рідиноподібні продукти, що належать до дисперсних систем. Вони мають просторову структуру, що під зовнішнім впливом здатна руйнуватися й відновлюватися. До цієї групи рідин належить більшість продуктів харчових і кулінарних виробництв: молоко, кефір, сметана, сир, креми, бульйони, рослинні й тваринні жири, м'ясні й овочеві фарші, вершкове масло й маргарин, цукеркові й цукатові маси, пастоподібні концентрати, сир, ковбаса, борошняні вироби тощо. До цієї категорії належать також рідини, крива текучості яких є нелінійною або не виходить із початку координат. Отже, динамічна в'язкість неньютонівських рідин не залишається постійною при заданій температурі й тиску і залежить від інших факторів, таких як швидкість деформації зсуву, конструктивні особливості апаратури, у якій перебуває рідина, й передісторія рідини.

Неньютонівські рідини можна розподілити на три великі групи: стаціонарні системи, для яких співвідношення між швидкістю зсуву й

напругою зсуву не залежить від часу; нестационарні системи, для яких зв'язок між напругою та швидкістю зсуву залежить від часу; системи, що мають властивості як твердого тіла, так і рідини й частково проявляють пружне відновлення форми після зняття напруги, так звані в'язкопружні рідини.

Дослідження Г.М. Бартенєва і І.В. Єрмілової привели їх до висновку про доцільність поділу дисперсних систем, до яких належать харчові продукти, на твердо- й рідиноподібні.

Ребіндер П.О. розподіляє просторові системи за типом структур, одержуваних під час їх утворення на чотири групи: коагуляційні, конденсаційні, кристалізаційні, комбіновані.

Коагуляційні структури утворюються шляхом зчеплення часток через найтонші залишкові прошарки вільного або адсорбційного дисперсійного середовища, пов'язаного з ними. Це здійснюється вандерваальсовими силами, що сприяють перебігу мимовільних процесів наближення до більш стійкого термодинамічного стану: тиксотропному зміцненню, самоущільненню, синерезису. Зміцнення спостерігається у висококонцентрованих систем, синерезис із одночасним зміцненням – у слабкоконцентрованих за рахунок витіснення частини рідини з місць контакту. Вільна рідина може відділятися як фаза або перебувати всередині структури у вигляді дрібних крапель. Ці структури здатні до мимовільного відновлення після руйнування (тиксотропія). Міцність їх при цьому наростає поступово, до певної межі. Конденсаційні структури за такого ступеня заповнення об'єму найбільш міцні, але після руйнування (так само, як і кристалізаційні) не відновлюються і є скоріше крихкими, ніж пластичними. Вони утворюються з коагуляційних структур за умов повного видалення рідкої фази й зрощення часток між собою. У процесі утворення міцність їх поступово збільшується до постійної.

Кристалізаційні структури утворюються в разі охолодження з розплаву, підвищення концентрації або охолодження з розчину шляхом зрощення часток або молекул у ході активної хімічної

взаємодії. Хаотичне зрощення часток на вільних ділянках спочатку збільшує міцність, а потім приводить до нестійкого стану з наявністю внутрішніх напружень. Загальне прагнення будь-яких систем до термодинамічної стійкості викликає розчинення старих місць зрощення й перекристалізацію зі зменшенням міцності.

Серед дисперсних харчових продуктів найчастіше зустрічаються системи з коагуляційною структурою. Багато вчених відзначають, що такі властивості коагуляційних систем, як тиксотропія, релаксація, пластичність і повзучість мають велике практичне значення для оцінки технологічних характеристик сировини й готових продуктів, вибору доцільних процесів технологічної обробки, режимів і оптимальних умов їх здійснення, розробки способу автоматичного регулювання технологічних процесів тощо.

## **1.2. Зв'язок реології із процесами виробництва харчових продуктів**

У процесах виробництва харчових продуктів ми спостерігаємо деформації зсуву, що супроводжуються зміною швидкості зсуву й напруги зсуву, під час перемішування, екструзії, формування, дозування, фасування, транспортування харчових матеріалів по трубопроводах і у всіх апаратах, які мають робочі органи, що рухаються. У всіх цих випадках проявляються особливі фізико-механічні властивості харчових продуктів, що є неньютонівськими рідинами. Ці властивості неможливо не враховувати в ході вдосконалення процесів, розрахунку й проектування встаткування.

Під час дослідження процесів виробництва харчових продуктів прийнято ділити всі структурно-механічні властивості матеріалів на три види:

1. *Зсувні властивості* харчових продуктів проявляються під час впливу на них робочих органів машин і апаратів, таких як мішалки, ротори, шнеки, різці, ножі, пуансони, матриці, екструдери тощо.



2. *Компресійні властивості* матеріалів спостерігаються під час транспортування продуктів по трубопроводах, формування продуктів у замкнутому просторі й узагалі у всіх випадках, коли на матеріал, що переробляється, впливає надлишковий тиск.

3. *Поверхневі властивості* проявляються найчастіше під час адгезійно-когезійної взаємодії продуктів із поверхнею матеріалу апарата й машини. При цьому в тій чи іншій мірі спостерігається липкість продукту, величина якої впливає на витрати енергії під час виробництва харчових продуктів і їхню якість.

Група основних показників, що визначаються в ході дослідження пружно-в'язких властивостей харчових продуктів, включає: граничну напругу зсуву, динамічну граничну напругу зсуву, пластичну в'язкість, темп руйнування структури, ефективну в'язкість при одиничній швидкості зсуву, миттєву деформацію, деформацію пружної післядії, час релаксації, липкість.

*Мета проведення реологічних досліджень описана нижче.*

1. Розробка нових ресурсозбережних технологій, що дозволяють одержувати високоякісні харчові продукти із заздалегідь заданими властивостями шляхом цілеспрямованого регулювання їх реологічних параметрів.

Завданням цих досліджень є вивчення впливу технологічних параметрів (температура, тиск) і параметрів одержуваного продукту (діаметр часток дисперсної фази, вміст сухих речовин), строків зберігання на структурно-механічні (реологічні) й органолептичні властивості одержуваного продукту; виявлення оптимальних значень цих параметрів і одержання в результаті продукту із заздалегідь заданими структурно-механічними й органолептичними властивостями.

2. Удосконалення й оптимізація процесів і апаратів виробництва харчових продуктів.

Розглянемо процес фільтрування. Завданням удосконалення цього процесу є збільшення швидкості фільтрування. Якщо

фільтрується неньютонівська рідина (сік із м'якоттю), то необхідно провести дослідження, що дозволять зменшити ефективну в'язкість соку з м'якоттю, тобто необхідні реологічні дослідження, що дозволять виявити вплив технологічних параметрів процесу й параметрів продукту на зміну його структурної в'язкості.

Процес перемішування. Під час впливу пристроїв, що перемішують (мішалок, ротора з лопатками), на продукт, що переробляється, потужність, яка витрачається на перемішування, залежить не тільки від гідродинаміки, а й від ступеня руйнування структури продукту, його в'язкості. Для розробки оптимальної конструкції робочих органів пристрою, що перемішує, необхідно вивчити їх вплив на реологічні параметри продукту, що перемішується.

Аналогічні дослідження необхідно проводити й для вдосконалення конструкції шнека в процесах екструзії. Крім того, під час розробки матриці екструдера необхідно враховувати деформації пружної післядії, що розвиваються в продукті.

У ході вдосконалювання й оптимізації формувального встаткування необхідно досліджувати, крім інших реологічних параметрів, час релаксації продукту.

Останнім часом для вдосконалення й оптимізації процесів переробки використовують вібрацію. Проте виявляється, що прискорення різних процесів під дією вібрації здійснюється насамперед за рахунок зміни структури продукту. Отже, для використання вібрації необхідно провести попередні дослідження з її впливу на реологічні характеристики продукту. Наприклад, під дією вібрації швидкість фільтрування збільшується за рахунок руйнування структури й зменшення в'язкості.

3. Удосконалення методик розрахунку й проектування встаткування, що сприяють енерго- і матеріалозбереженню під час його виготовлення й експлуатації.

У методиках розрахунку технологічного встаткування використовуються формули, що враховують неньютонівські властивості продукту, який переробляється. Наприклад, для розрахунку потужності й продуктивності екструдерів і пристроїв, що перемішують, для неньютонівських рідин у розрахункові формули включено ефективну в'язкість продукту.

Дотепер не розроблені методики розрахунку ефективної в'язкості за різної кількості обертів пристрою, що перемішує. Із цієї причини під час розрахунку замість ефективної в'язкості використовують значення в'язкості незруйнованої структури, повністю зруйнованої структури або пластичну в'язкість. Неточне значення в'язкості, що використовується в розрахункових формулах, приводить до завищення розрахункової потужності й витрат металу проектного встаткування, тому для вдосконалення методик розрахунку встаткування необхідно проводити дослідження з виявлення залежностей основних реологічних параметрів продукту від ступеня впливу робочих органів на продукт, що переробляється.

Переважає більшість харчових продуктів і напівфабрикатів являє собою багатокомпонентні системи, які мають складну структуру. Структуру (внутрішню будову) продукту й характер взаємодії між окремими її елементами під час впливу зовнішніх напруг можна дослідити за допомогою реологічних або структурно-механічних характеристик. Знання основних реологічних характеристик, визначення їх залежності від впливу різних чинників разом із хімічним складом, біохімічними й органолептичними показниками набуває великого практичного значення для одержання об'єктивної інформації про якість продукту на різних стадіях обробки. Отже, вивченню реологічних характеристик надають великого значення під час розробки нових видів продукції, проектування машин і апаратів, а також у зв'язку з механізацією й автоматизацією виробничих процесів. Вищевказані властивості

реальних продуктів вивчає реологія – наука про текучість і деформацію різних тіл.

Перші теоретичні роботи з реології були опубліковані Дж.М. Максвеллом (1867–1868 рр.), у них наведені рівняння пружно-в'язкого середовища, що релаксує. Експериментально реологічні властивості желатину вперше дослідив Ф.Н. Шведов (1889–1890 рр.) на сконструйованому ним же ротаційному віскозиметрі. Основи теорії ротаційної віскозиметрії були розроблені Н.П. Петровим у 1921 р. Букінгам Е. одержав рівняння руху пластично-в'язких середовищ у трубах. Він також увів у своє рівняння виправлення, що враховує пристінове ковзання.

Уперше методи реології в харчовій промисловості застосував М.П. Воларович у 1933 р. під час дослідження пластичності тіста. Великий внесок у розвиток реології зробив академік П.О. Ребіндер. За створеною ним класифікацією структури харчових продуктів можна розділити на коагуляційні й конденсаційно-кристалізаційні.

Коагуляційні структури утворюються в дисперсних системах шляхом взаємодії між частками й молекулами через прошарки дисперсійного середовища за рахунок вандерваальсових сил зчеплення. Товщину прошарків характеризує вміст дисперсійного середовища. Коагуляційно-кристалізаційні структури властиві натуральним продуктам, однак вони можуть утворюватися з коагуляційних під час видалення дисперсійного середовища або зрощення часток дисперсної фази в розплавах або розчинах. У процесі утворення ці структури можуть мати низку перехідних станів – коагуляційно-кристалізаційних, коагуляційно-конденсаційних із безперервним збільшенням міцності. Установлено, наприклад, що м'ясна нехарчова шкварка являє собою грубодисперсну систему. Однією з фаз цієї системи, що умовно можна назвати твердою, є частки шкварки, а другу фазу становлять жир і вода, що виділилися в процесі термічної обробки сировини. За характером структури м'ясу

шварку можна віднести до систем коагуляційно-конденсаційного типу.

Академік П.О. Ребіндер створив нову науку – фізико-хімічну механіку. Вона відрізняється від фізичної механіки тим, що розробляє способи одержання тіл із заздалегідь заданими властивостями. Фізико-хімічна механіка пов'язана з реологією, фізичною й колоїдною хімією, гідравлікою й гідродинамікою. Її основне завдання – оптимізувати процеси з хімічним і механічним впливом.

Зараз складно знайти галузь науки або техніки, де б прямо або опосередковано не використовувалися результати реологічних досліджень. Широкої популярності набули праці Б.М. Азарова, Г.Н. Бартенева, Д.С. Великовського, Г.Б. Виноградова, А.Б. Горбатова, В.С. Гуца, Б.Б. Дерягина, Г.Б. Івянського, Н.Н. Липатова, С.А. Мачихіна, Ю.А. Мачихіна, А.М. Маслова, Г.А. Маршалкіна, Б.А. Ніколаєва, Н.С. Ніколаєва, Л.К. Ніколаєва, І.А. Рогова, Б.Д. Суркова, Н.В. Тябіна, З.П. Шульмана та ін.

Важливий внесок у розвиток реології зробили зарубіжні вчені: М. Рейнер, Р.С. Ривлін, Ф.Р. Ейрих, В.Г. Бургерс, Г.Б. Фрейндрліх, В. Філіппов, М. Муні, Дж.М. Максвелл, А.Б. Мецтнер, Дж. Феррі, Д.В. Додж, В. Шерман, У.Л. Уілкінсон, Д.М. Мак-Келві та ін.

Реологічні властивості м'ясопродуктів фундаментально досліджено в працях А.С. Большакова, А.М. Бражникова, Н.І. Виноградова, В.І. Волонської, А.В. Горбатова, Н.А. Головкина, І.А. Рогова, В.Д. Косого, А.Е. Пелєєва, А.А. Соколова, А.Е. Федорова, Б.П. Филипенко та ін.

Дослідники, які розвивають методи реології різних систем, велику увагу приділяють вивченню реологічних і, у ширшому значенні, структурно-механічних характеристик як найголовніших для розрахунку процесів переміщення в різних пристроях, оцінки якості продукту, одержання матеріалів із заздалегідь заданими властивостями.

Структурно-механічні властивості характеризують поведження продукту в умовах напруженого стану. За видом докладання зусилля або напруги до продукту ці властивості можна розділити на зсувні, об'ємні й поверхневі. Особливо важливим є вивчення зсувних властивостей, що характеризують поведження об'єму продукту в разі впливу на нього дотичних напружень.

### **Контрольні запитання**

1. Що вивчає реологія?
2. Де використовуються реологічні дослідження?
3. Назвіть причини широкого використання методів реології.
4. Якими є завдання реології?
5. У чому полягає зв'язок реології із процесами харчових виробництв?
6. Які відомі види структурно-механічних властивостей?
7. Які структурно-механічні властивості є основними?
8. Які цілі реологічних досліджень?

## РОЗДІЛ 2

# КЛАСИФІКАЦІЯ ДИСПЕРСНИХ РЕОЛОГІЧНИХ ТІЛ

### 2.1. Основи класифікації неньютонівських матеріалів

У цей час фізико-механічні дослідження в різних напрямках проводяться багатьма вченими. Велика увага приділяється вивченню реологічних властивостей харчових продуктів, вироблених певними галузями промисловості, зокрема макаронної, хлібопекарської, кондитерської, рибної, м'ясної, цукрової. Численними є дослідження, пов'язані зі структурно-механічними властивостями вершкового масла й жирів.

Останнім часом інтерес до реології харчових продуктів став зростати. Дослідники, які займаються реологією різних систем, велику увагу приділяють вивченню структурно-механічних властивостей як найважливіших для практичних цілей (оцінка якості продукту, розрахунки переміщень у різних пристроях, одержання продукту із заздалегідь заданими властивостями тощо). Крім того, за останні роки з'ясувалося, що результати реологічних вимірів надають важливу інформацію про структурні особливості різних високомолекулярних сполук. Це розширило можливість застосування реологічних методів для характеристики систем і надзвичайно посилило інтерес до цієї сфери дослідження.

Основи реології дисперсних систем були закладені Ф.Н. Шведовим. Він уперше дослідив аномалію в'язкості й релаксації напруг. Аномально в'язкі системи за малих напруг (деформацій) подібні до твердих тіл; за більших напруг, що руйнують структурну сітку, вони течуть подібно в'язким рідинам і підпорядковуються рівнянню Шведова–Бінгама

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_{ie} \frac{dw}{dr}, \quad (2.1)$$

де  $\sigma_0$  – гранична напруга зсуву;

$\eta_{nl}$  – пластична в'язкість;

$\frac{dw}{dr}$  – градієнт швидкості зсуву.

Відзначаючи важливість визначення пластичної в'язкості, А.В. Горбатов і П.О. Ребіндер [7; 8] указують, що за пластичною в'язкістю має бути визнане велике феноменологічне значення в розрахунковому апараті теорії пластично-в'язкого потоку, де фігурують відповідні критерії подібності. Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву  $\eta_{ef}=f(\sigma)$  є найважливішою характеристикою структурно-механічних властивостей дисперсних систем, бо ефективна в'язкість є підсумковою характеристикою, що описує стан рівноваги між процесами відновлення й руйнування структури в сталому потоці.

Рівняння в'язкопластичної текучості Шведова–Бінгама неодноразово інтегрувалося для багатьох умов. Войнберг уперше проінтегрував це рівняння для випадку віскозиметра з обертовими циліндрами. Після нього розв'язали завдання для випадку текучості в трубі Букінгам і Рейнер; для обертових циліндрів – Рейнер і Ривлін та незалежно від них М.П. Воларович і Д.М. Толстой. Гуткін А.М. довів, що рівняння Ільюшина для текучості сталей збігається з рівнянням Шведова–Бінгама, таким чином, у реологічному відношенні сталь при високих тисках аналогічна торфомасі при звичайних тисках.

Характер зміни механічних властивостей матеріалу під дією напруги залежить від його будови й складу, взаємодії часток і молекул, тобто від типу структури продукту. Безструктурні, або ньютонівські, системи починають текти одночасно з докладанням зусилля, що зрушує, їхня в'язкість не залежить від напруги й швидкості зсуву. В'язкість структурованих (ньютонівських) систем, де сили взаємодії між молекулами досить великі, залежить від швидкості зсуву й напруги (іноді й від часу дії зовнішнього навантаження).



До найпростіших ньютонівських моделей належать в'язкопластичі тіла Шведова–Бінгама. Вони не течуть доти, поки прикладена напруга зсуву не досягне певного значення (гранична напруга зсуву, межа текучості). За цією межею швидкість зсуву лінійно залежить від напруги.

Гувінк запропонував три можливих визначення межі текучості:  $\sigma_0$  – теоретична межа текучості ідеального тіла Бінгама (динамічна межа текучості), що відтинається на осі напруг прямолінійною частиною кривій плинину;  $\sigma_{про}$  – напруга, після якої фактично розвивається текучість (статична напруга зсуву);  $\sigma_1$  – напруга зсуву, починаючи з якої встановлюється лінійна залежність швидкості зсуву від напруги. Останнє визначення використовується рідко.

Існує також ще більша група текучих середовищ, у яких в'язкість зменшується зі збільшенням напруги зсуву, проте ці рідини не мають межі текучості, тобто не проявляють пластичних властивостей. Ці системи називаються псевдопластичними.

Таким чином, першочерговою з теоретичних і прикладних проблем є визначення реологічних характеристик неньютонівських матеріалів та їхня класифікація.

Випробування та класифікація тісно пов'язані між собою, бо методика випробувань обирається залежно від реологічної характеристики, що досліджується. І навпаки, реологічні властивості, покладені в основу класифікації, часто залежать від методики випробувань. Жодна класифікація не може бути ідеально точною або повною. Феноменологічна класифікація, широко застосовувана в цей час, звертає увагу на розходження в макроскопічних властивостях матеріалів і може залишити поза увагою характерні риси, загальні для багатьох рідин. Ці розходження можуть стати несуттєвими, якщо дотримуватися класифікації, заснованої на молекулярній будові.

З іншого боку, застосування молекулярної класифікації дотепер обмежене розрахунковими проблемами, пов'язаними головним чином із транспортуванням сипких матеріалів. Крім того, окремі

класифікації виявилися непридатними до рідин, що мають складну будову.

## 2.2. Способи класифікації реологічних тіл

Чеушнер відносить більшість харчових продуктів до великої групи пористих колоїдно-капілярних тіл. Їхні властивості обумовлені молекулярною взаємодією внутрішньої та зовнішньої поверхонь із навколишнім середовищем, а також процесами коагуляції й застигання.

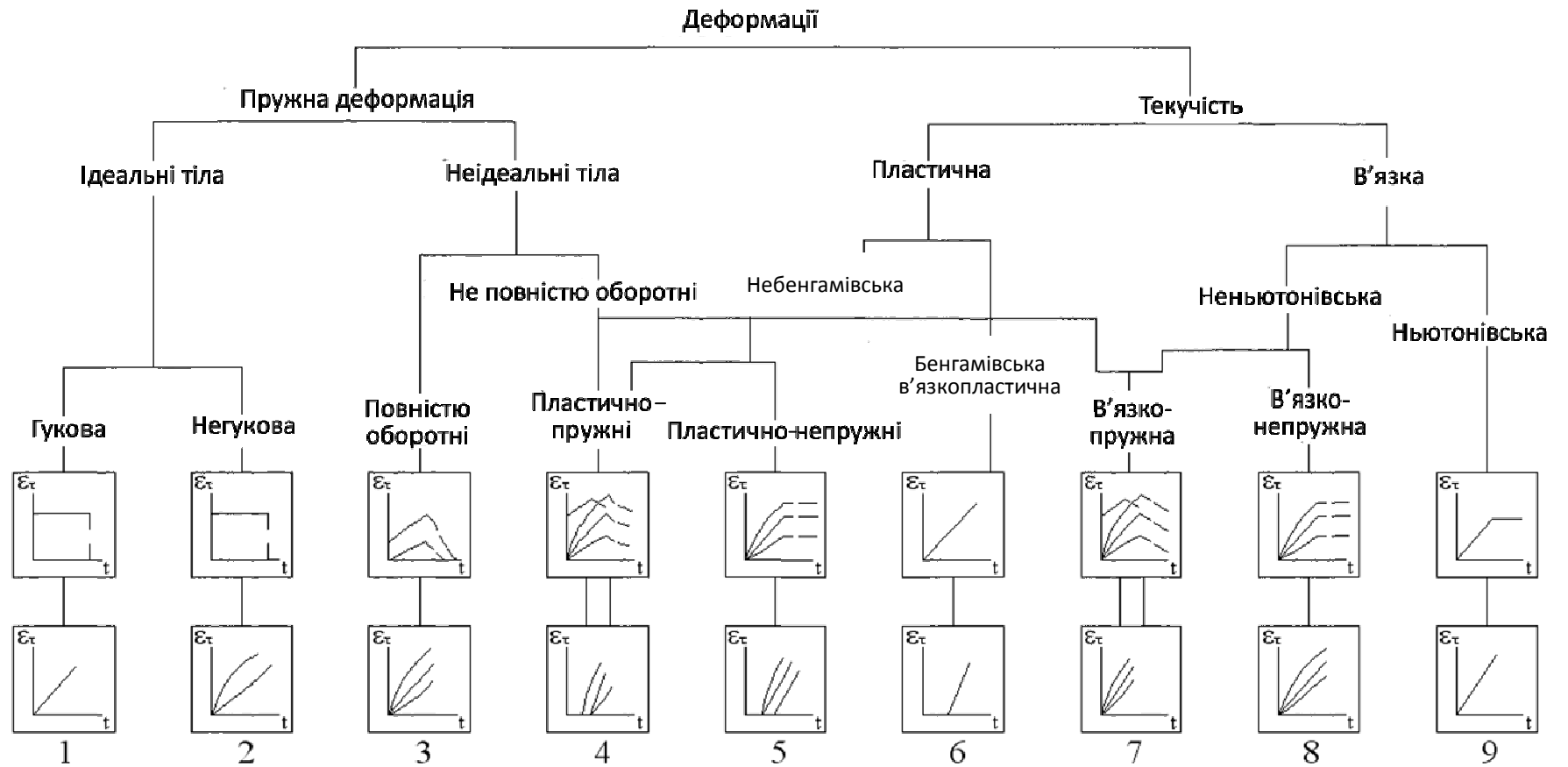
Скотт Блер, Кепес, Чеушнер вважають основною класифікацією криві текучості системи, що досліджується. Ці криві характеризують структурно-механічні властивості. На рис. 2.1 розглянуто спектр тіл від ідеально пружних Гука до ідеально в'язких Ньютона.

Тіла, що перебувають у проміжку за своєю структурно-механічною подобою, указують на відхилення від ідеальних тіл, при цьому властивості можуть бути пружними, пластичними і в'язкими, які мають граничну напругу зсуву (межу текучості). До них належать тіла 4–6 (рис. 2.1), на графіку  $\frac{d\varepsilon_\tau}{dt}$  вони характеризуються лініями, що перетинають вісь напруг, тобто відбувається поступове зникнення напруг після припинення дії зовнішніх сил і пружної післядії тіла. Ці процеси визначаються спадними пунктирними лініями на графіках  $\varepsilon_\tau=f(t)$ , саме ця область становить найбільший інтерес для реології.

Як видно з діаграми (рис. 2.1), класифікація може бути проведена загальним способом. Недоліком наведеної класифікації є її деяка абстрактність і відірваність від реальних матеріалів.

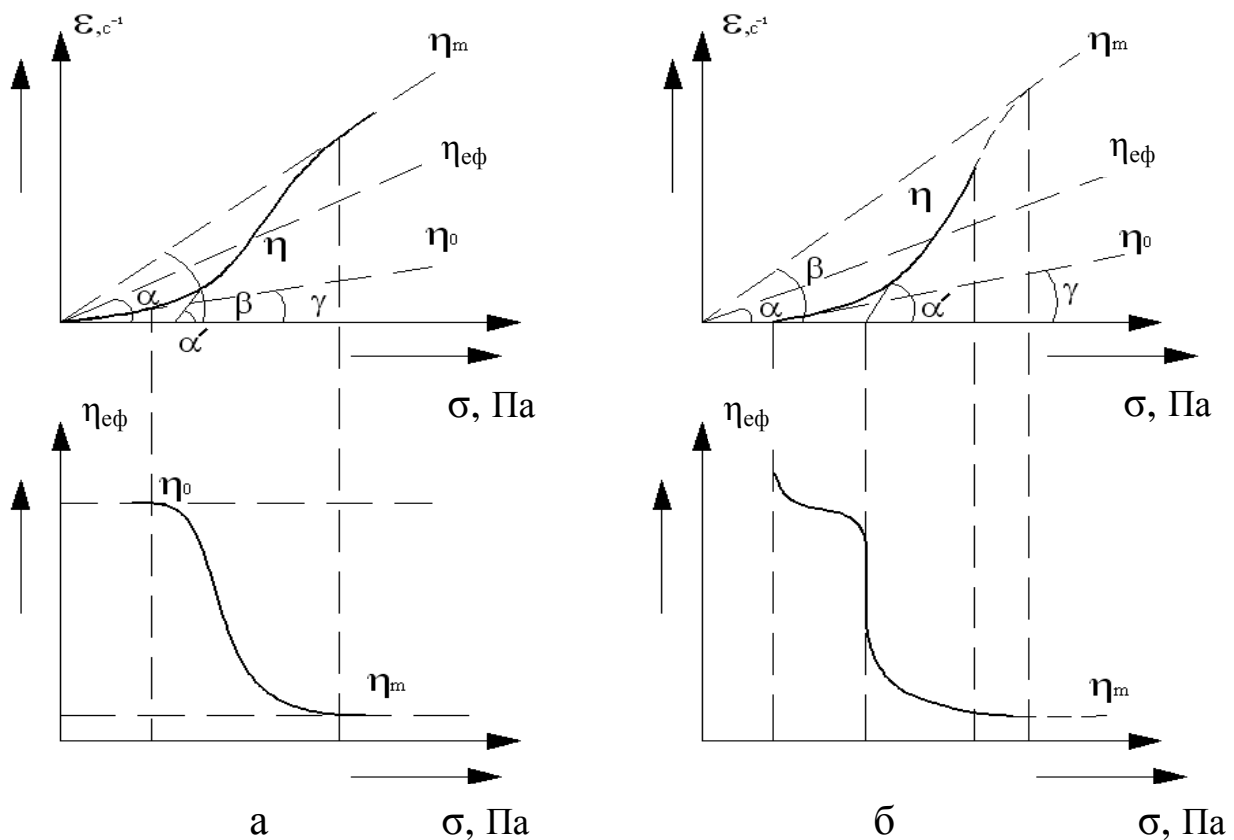
Воларович М.П. запропонував класифікацію тіл за характером отриманих у результаті експериментів залежностей  $\varepsilon(\sigma)$ ,  $\dot{\varepsilon}(\sigma)$ ,  $\varepsilon(\tau)$  (де  $\varepsilon$  – відносна деформація,  $\dot{\varepsilon}$  – швидкість деформації,  $\sigma$  – напруга зсуву,  $\tau$  – час). Ці залежності дозволяють віднести матеріал до певного типу реологічних тіл.

Цікавою є класифікація Д. Доджа, за якою всі реальні тіла розподіляються на три групи. До першої групи належать тіла, у яких швидкість зсуву залежить від зсувної напруги. Це ньютонівські рідини, бінгамівські, псевдопластичні й ділатантні системи (у ділатантних систем в'язкість із зростанням напруги збільшується). До другої групи входять системи, у яких швидкість зсуву залежить від тривалості дії й рівня напруг. У цих систем в'язкість при постійній нарузі зменшується або збільшується згодом. До третьої групи належать системи, у яких під час деформації частина енергії переходить у потенційну енергію розтягнутих молекул, а інша перетворюється на тепло (модель тіла Максвелла).



**Рисунок 2.1 – Класифікація реологічних тіл**

Михайлов Н.В. запропонував ділити реологічні тіла за характером кривої  $\eta_{\text{еф}} = f(\dot{\gamma})$  і періодом релаксації на рідиноподібні й твердоподібні (рис. 2.2).



**Рисунок 2.2 – Характерні реологічні криві для структурованих рідин (а) і твердоподібних систем (б)**

Рідиноподібні системи не мають статичної граничної напруги зсуву ( $\sigma = 0$ ), твердоподібні мають статичну й динамічну граничну напругу зсуву. Оскільки ефективна в'язкість є підсумковою характеристикою, що відбиває стан між процесами відновлення й руйнування структури в сталому потоці, то залежність ефективної в'язкості від напруги або швидкості зсуву вважають основною характеристикою структурно-механічних властивостей дисперсної системи.

Залежність ефективної в'язкості від градієнта швидкості може бути подана рівнянням

$$\eta_{ef} = B_0^* \left( \frac{\gamma}{\gamma_1} \right)^{-m} = B_0^* \gamma_*^{-m}, \quad (2.2)$$

де  $B_0^*$  – в'язкість при одиничному значенні градієнта швидкості, тобто  $\gamma=1 \text{ с}^{-1}$ ;

$\gamma_*$  – відносний градієнт швидкості, що дорівнює градієнту швидкості;

$m$  – темп руйнування структури.

Оскільки градієнт швидкості й окружна швидкість бічної поверхні ротора віскозиметра представлені залежністю  $\gamma = a \cdot w$ , то рівняння (2.1) можна записати в такому вигляді:

$$\eta_{ef} = B \cdot \left( \frac{w}{w_1} \right)^{-m} = B \cdot w_*^{-m}, \quad (2.3)$$

де  $B$  – ефективна в'язкість при одиничному значенні градієнта швидкості, тобто  $w=1 \text{ м/с}$ ;

$w_*$  – безрозмірна відносна швидкість, що дорівнює швидкості, вираженій у м/с.

До твердоподібних систем він відносить пружно-крихкі, еластично-крихкі, пружно-пластичні й умовно пластичні тіла; до рідиноподібних – ньютонівські рідини й структуровані системи.

Крива пружно-пластично-в'язкого тіла в загальному вигляді має S-подібний характер і відтинає на осі абсцис відрізок, у межах якого напруги, що впливають на нього, викликають тільки пружні деформації. Це є характерним для твердоподібних систем.

За відсутності зони пружних деформацій системи відносять до рідиноподібних.

Дослідженнями Г.М. Бартенєва та І.В. Єрмілової була доведена доцільність поділу дисперсних систем на твердо- й рідиноподібні не за характером зміни ефективної в'язкості зі зростанням напруги, а за

характером зменшення ефективної в'язкості зі зростанням градієнта швидкості.

Значного поширення в реології під час опису напружено-деформаційного поведіння реального тіла набув метод моделей. Недоліком цього методу є те, що модель відбиває тільки макроскопічне поведіння системи й не пояснює молекулярної основи в'язкопружних властивостей, її елементи не відбивають молекулярних процесів взаємодії в реальних тілах.

Шищенко Р.І. пропонує дуже просту класифікацію тіл за величиною співвідношення  $\frac{\sigma_0}{\gamma}$ , що він називає мірою здатності речовини зберігати свою форму (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Класифікація тіл за критерієм Шищенко

Значення $\frac{\sigma_0}{\gamma}$	Вид речовин
<0,5	Структурні рідини
0,5–2	Рідкі пасти
2–15	Густі пасти
>15	Тверді тіла

Додж у своїй оглядовій статті наводить класифікацію реальних тіл, прийняту в Америці. За цією класифікацією всі тіла поділяються на три групи. Першу групу становлять в'язкі тіла, у яких швидкість зсуву залежить від напруги, що зрушує. Сюди входять ньютонівські рідини, бінгамівські, псевдопластичні й ділатантні системи. Останні дві системи характеризуються рівнянням

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} = B \sigma^m, \quad (2.4)$$

де  $B$ ,  $m$  – дослідні величини для даного тіла, якщо  $m < 1$ , то переважає ділатенсія;  $\sigma$  – напруга зсуву, Па.

Ефективна в'язкість зі збільшенням напруги у псевдопластичних систем зменшується, у ділатантних – збільшується.

Другу групу становлять залежні від часу дії напруги системи, у яких швидкість зсуву залежить від тривалості його дії й від рівня напруг. У цих системах при постійній нарузі в'язкість зменшується або збільшується згодом.

Третю групу становлять системи, у яких частина енергії під час розтягання зберігається у вигляді потенційної енергії розтягнутих молекул, а інша частина перетворюється на тепло. Поводження цих систем відповідає моделі тіла Максвелла.

Досить важливою технологічною характеристикою реологічних тіл є пластичність. Уперше кількісне вираження коефіцієнта пластичності було запропоновано М.П. Воларовичем, який виходив з якісного визначення пластичності, даного Максвеллом. Відповідно до цього визначення пластичність виявляється тим більше, чим краще тіло зберігає форму, тобто чим більша в нього величина граничної напруги зсуву  $\sigma_0$ . З іншого боку, те тіло вважається більш пластичним, що легше деформується за межею текучості, отже, буде менше в'язкість. Воларович М.І. систематизував класифікацію тіл, починаючи від істинно пружного, гукового, тіла й закінчуючи істинно в'язкою, ньютонівською, рідиною відповідно до характеру залежностей  $\epsilon(\sigma)$ ,  $\gamma(\sigma)$  і  $\epsilon(\tau)$ , які представляють основні результати дослідів і дають можливість робити висновки про приналежність того чи іншого матеріалу до певного типу реологічних тіл (тут  $\epsilon$  – відносна деформація,  $\gamma$  – швидкість деформації,  $\tau$  – час,  $\sigma$  – напруга зсуву).

Ніколаєв Б.А. запропонував умовно класифікувати харчові продукти за величиною пружно-еластичних модулів, періоду релаксації й в'язкості на групи:



1. Тверді й твердоподібні продукти із пружно-еластичним модулем зсуву й в'язкістю відповідно  $10^4$  Па та  $10^6$  Па·с, періодом релаксації не менше 100 с (м'ясо, риба тощо).

2. Твердорідкі продукти з модулем і в'язкістю не менше 10 Па й  $10^2$  Па·с і періодом релаксації не менше 10 с (фарші рибні, м'ясні, жир у точці плавлення та ін.).

3. Рідиноподібні й рідкі продукти з модулем і в'язкістю, що менше зазначеної в межах для другої групи (розплавлені й рідкі жири, молоко, мед та ін.).

Під час класифікації харчових продуктів місце їх у тій або іншій групі буде залежати від хімічного складу й технологічних чинників.

Бартенев Г.М. і Єрмілова І.В. запропонували класифікувати дисперсні системи за характером залежності ефективної в'язкості від градієнта швидкості на твердоподібні й рідиноподібні й увели поняття про дві криві текучості.

У кривих першого типу в'язкість і градієнт швидкості – однозначні функції від напруги зсуву, для кривих другого типу залежність в'язкості й градієнта швидкості від напруги є неоднозначною функцією.

Горбатов А.В. наводить класифікацію з використанням рівняння

$$\sigma = \sigma_0 + \hat{A}_1^* \cdot \gamma^n, \quad (2.5)$$

де  $B_1^*$  – коефіцієнт, пропорційний ефективній в'язкості  $\eta_{\text{ef}}$  при одиничному значенні градієнта швидкості, Па·с;

$n$  – індекс плинності, що характеризує кут нахилу лінії текучості в логарифмічних шкалах;

з рівняння (2.5) позначимо  $\sigma - \sigma_0 = \sigma'$  і представивши праву частину у вигляді

$$\hat{A}_1^* \cdot \gamma^n = \hat{A}_1^* \cdot \gamma^{n-1} \cdot \gamma = \eta_{\text{ef}} \cdot \gamma; \quad \eta_{\text{ef}} = B_1^* \cdot \gamma^{n-1}, \quad (2.6)$$

де  $\eta_{ef}$  – ефективна в'язкість, Па·с.

Установимо для коефіцієнта  $B_1^*$  відповідність розмірності в'язкості за рівнянням

$$\eta_{ef} = B_0^* \left( \frac{\gamma}{\gamma_1} \right)^{n-1} = B_0^* \gamma_*^{n-1}, \quad (2.7)$$

де  $B_0^*$  – ефективна в'язкість при одиничному значенні градієнта швидкості, Па·с;

$\gamma_*$  – безрозмірний градієнт швидкості;

$1 - n = m$  – темп руйнування структури.

Після перетворень рівняння (2.6) запишемо у вигляді:

$$\sigma' = \eta_{ef} \cdot \gamma_*. \quad (2.8)$$

Якщо  $\sigma = 0$ ,  $n = 1$ , то рівняння дійсне для ньютонівської рідини, коефіцієнт  $B_1^*$  набуває значення ньютонівської в'язкості. У випадку  $\sigma_0 = 0$ ,  $n > 1$  – для псевдопластичних, при  $\sigma_0 > 0$  і  $n = 1$  – для пластично-в'язких тіл Бінгама.

У початковій формі рівняння (2.6) використовується для опису плинуну й степеневих «рідин».

У тиксотропних матеріалів напруга зсуву й ефективна в'язкість зменшуються в процесі зсуву, а в реопектичних збільшуються під час дії дотичних напружень при постійному градієнті швидкості.

Для інженерних розрахунків доцільніше будувати криві текучості в логарифмічних шкалах, при цьому показник ступеня (індекс читання) може бути знайдений із виразу:

$$n = \frac{d \lg \sigma}{d \lg \gamma}. \quad (2.9)$$

На підставі розглянутих вище класифікацій плавлених сир, наприклад, за типом структурної сітки можна віднести (залежно від

температури продукту) до комбінованих або коагуляційних структур. За температур, що нижче температур плавлення, він має добре виражені твердоподібні механічні властивості й може бути віднесений до пружно-пластично-в'язких тіл. За температур плавлення сир поступово переходить у рідиноподібний стан.

Таким чином, розглянуті класифікації є досить умовними.

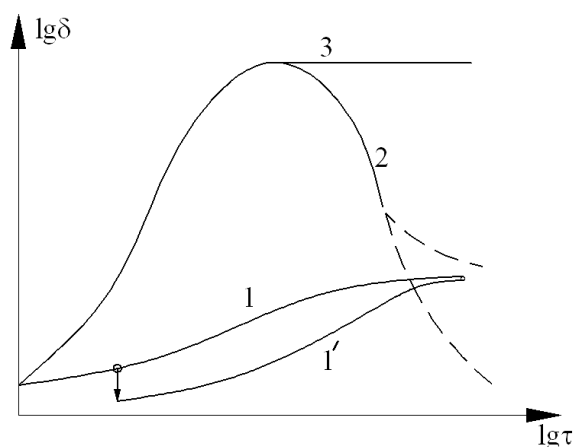
Структурно-механічні властивості таких систем можуть характеризуватися такими показниками: адаптивною й пластичною в'язкістю, модулем пружності, граничною напругою зсуву, періодом релаксації, міцністю, пластичністю.

До комплексу реологічних властивостей харчових продуктів входить також адгезія, що супроводжує низку технологічних процесів. Ці характеристики дозволяють пояснити деформаційне поведіння пружно-пластичних твердих тіл і структурованих високов'язких рідин і досить повно охарактеризувати структурно-механічні властивості складних дисперсних систем.

Ребіндер П.О. розподіляє просторові системи за типом структур, одержуваних під час їх утворення, на три основні групи: коагуляційно-тиксотропні, кристалізаційні, конденсаційні. Системи можуть мати змішану будову. Перші, будучи пластичними або умовно пластичними, твердо- або рідиноподібними, характеризуються низькою міцністю й високою оборотністю, тобто здатністю до мимовільного відновлення структури в часі після її механічного руйнування. Це пояснюється наявністю в тиксотропних структурах слабких вандерваальсових зв'язків між частками, розділеними в місцях зв'язку найтоншими залишковими прошарками вільного або адсорбційно-зв'язаного з ними дисперсного середовища. Звичайне зміцнення спостерігається у висококонцентрованих систем, синерезис (самоущільнення) з одночасним зміцненням – у слабоконцентрованих за рахунок витіснення частини рідини із зон контакту між частками. Вільна рідина може відділятися у вигляді фаз, але може й перебувати всередині структури у формі дрібних крапель.

Ці структури мають цікаву властивість – здатність до мимовільного відновлення після руйнування (тиксотропія). Збільшення міцності після руйнування відбувається поступово й має певну межу.

Конденсаційні структури мають найбільшу міцність за такого ступеня заповнення об'єму, але після руйнування, як і кристалізаційні, не відновлюються і є скоріше крихкими, ніж пластичними, бо вони утворені найбільш міцними хімічними зв'язками за безпосереднього зчеплення структурних



**Рисунок 2.3 – Залежність розвитку міцності структур у часі: 1 – коагуляційна; 1' – вона ж після повної руйнації; 2 – кристалізаційна; 3 – конденсаційна**

елементів. Вони утворюються з коагуляційних структур у разі повного видалення рідкої фази й зрощення часток. У процесі утворення їхня міцність поступово збільшується, залишаючись потім постійною (рис. 2.3).

Кристалізаційні структури утворюються з розплаву в разі охолодження й із розчинів за умов підвищення концентрації або охолодження шляхом зрощення часток або молекул при активній хімічній взаємодії.

Хаотичне зрощення часток на вільних ділянках на початку процесу утворення збільшує міцність, а наприкінці приводить до нестійкого стану з наявністю внутрішніх напружень. За загального прагнення будь-яких систем до термодинамічної стійкості це має викликати розчинення старих місць зрощення й перекристалізацію зі зменшенням міцності. Усі три типи структур мають хаотичну сітку (без далекого порядку): для утворення перших двох необхідні дві фази: рідка й тверда.

Структуровані системи, утворення яких обумовлено наявністю просторової сітки й до яких можна віднести також м'ясні фарші,

мають більш-менш розвинені твердоподібні механічні властивості. Твердоподібні властивості цих систем обумовлені двома причинами:

1. Молекулярним зчепленням часток дисперсної фази одна з одною в місцях контакту, тобто в місцях найменшої товщини прошарків між ними. Іноді ці сольватні оболонки стають нестійкими, тоншають і прориваються, що супроводжується виникненням повного контакту поверхонь часток і міцною коагуляцією.

2. Прошарками дисперсного середовища, які, відповідно до досліджень Б.В. Дерягіна, при досить малій товщині мають твердоподібні властивості, тобто виявляють помітний модуль зсуву й підвищену структурну в'язкість. Існує припущення, що причиною цього є орієнтація молекул у сольватних оболонках.

Таким чином, під час дослідження процесів переробки харчових продуктів, які є дисперсними неньютонівськими рідинами, необхідно проводити докладні реологічні експерименти, що дозволить удосконалити й оптимізувати розроблювані процеси та запровадити нові технології виробництва високоякісних харчових продуктів.

### **Контрольні запитання**

1. Хто є основоположником реологічних досліджень?
2. Які відомі види класифікації неньютонівських матеріалів?
3. У чому полягає спосіб класифікації, запропонований Скотт Блером, Кепесом і Чеушнером?
4. Якими є особливості класифікації, запропонованої М.П. Воларовичем?
5. Яку класифікацію запропонував Д. Додж?
6. Як особливість класифікації Н.В. Михайлова?
7. Чим цікава класифікація Г.М. Бартенєва й І.В. Єрмілової?
8. Які особливості класифікації П.О. Ребіндера?
9. У чому полягає класифікація, запропонована А.В. Горбатовим?

## РОЗДІЛ 3 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДИН

### 3.1. Ньютонівські рідини

Оцінюючи властивості рідини, вводять поняття ідеальної й реальної рідин. Ідеальною рідиною називають рідину, що абсолютно не стискається під дією тиску, не змінює густини при зміні температури й не має в'язкості.

Реальні в'язкі рідини діляться на ньютонівські (підпорядковуються закону Ньютона) і неньютонівські (структуровані) рідини.

Ньютонівське поведіння властиве рідинам, у яких енергія в'язкісного тертя зумовлена зіткненням невеликих молекул. Усі гази, рідини й розчини з невеликою молекулярною масою потрапляють у цю категорію.

*В'язкість ньютонівських рідин.* Розглянемо тонкий шар грузлої рідини між двома паралельними пластинами, що знаходяться на відстані  $dh$  одна від одної. Одна пластина нерухома, а до іншої прикладене зусилля, що зрушує,  $F$  (рис. 3.1). У стаціонарних умовах зусилля  $F$  має врівноважуватися з боку рідини силою, обумовленою в'язкістю.

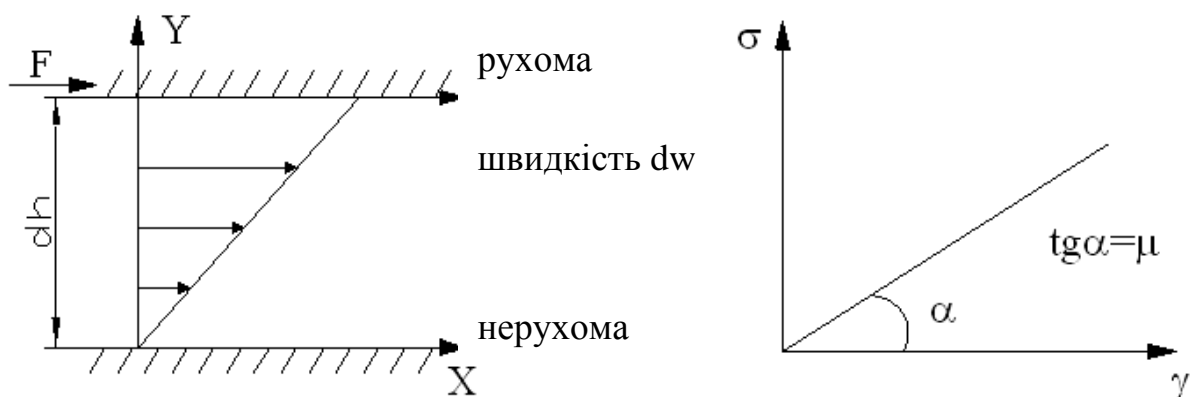


Рисунок 3.1 – Схема в'язкісного тертя

Ньютоном був установлений закон текучості в'язких рідин, для яких за умов ламінарного плину ньютонівської рідини напруга зсуву пропорційна градієнту швидкості, а величина в'язкості не залежить від швидкості деформацій, а саме:

$$\sigma = \frac{F}{S} = \mu \frac{dw}{dx}, \text{ або } \mu = \sigma / \frac{dw}{dx}, \quad (3.1)$$

де  $\sigma$  – величина напруги зсуву, н/м<sup>2</sup> (Па);

$F$  – сила тертя, Н;

$S$  – площа поверхні рухливої пластини, м<sup>2</sup>;

$\mu$  – коефіцієнт в'язкості ньютонівської рідини, н·с/м<sup>2</sup> або Па·с;

$\gamma = \left(\frac{dw}{dx}\right)$  – градієнт швидкості розвитку залишкової або

пластичної деформації зсуву (швидкість зсуву), 1/с.

Ньютонівська динамічна в'язкість  $\mu$  залежить тільки від температури та тиску й не залежить від швидкості зсуву  $\gamma$ .

Графік залежності між напругою та швидкістю зсуву для ньютонівської рідини – так звана «крива плину» – являє собою пряму лінію, що виходить із початку координат із тангенсом кута нахилу  $\mu$  (рис. 3.1).

За законом Ньютона впливає, що напруга, необхідна для одержання необоротної деформації, пропорційна відношенню змінних нескінченно малих величин: змінної за радіусом швидкості деформації  $dw$  до змінної величини ширини зазору (або радіуса труби)  $dx$ , через який тече рідина, а також її коефіцієнта в'язкості, що залежить від природи рідини.

В'язкість характеризує внутрішній опір рідини, що виникає в ній під час деформації плину. Визначимо її розмірність. Розмірність напруги нам уже відома. Розмірність градієнта швидкості деформації впливає із зазначеного вище відношення  $\left(\frac{dv}{dx}\right)$ . Вона виводиться зі співвідношення см/с/см, що дорівнює 1/с (або с<sup>-1</sup>). Неважко помітити,

що розмірність коефіцієнта в'язкості має відповідати розмірності напруги ( $\text{дин}/\text{см}^2$ ), поділеної на градієнт швидкості  $1/\text{с}$ , тобто помноженої на розмірність часу ( $\text{с}$ ). Звідси видно, що розмірність в'язкості ( $\mu$ ) =  $\text{дин}/\text{см}\cdot\text{с}$ .

Одиницю динамічної в'язкості називають пуазом на честь ученого Пуазейля, що вивів закон ламінарного плину рідин по трубах. Вона відповідає внутрішньому опору шару рідини під час дії на неї сили в одну дину на площу в один квадратний сантиметр і такої, що зсуває зазначену площу за одну секунду на один сантиметр. При цьому ставиться умова, що площа, яка зсувається, розташована на відстані одного сантиметра від іншої, нерухомої площі. У міжнародній системі одиниць розмірність динамічної в'язкості –  $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$  ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ).

Вимірюючи внутрішній опір плину або в'язкість рідин і рідиноподібних систем, варто дотримуватись ламінарності потоку, що виражається в розвитку деформацій зсуву лише строго паралельними шарами за відсутності завихрень у цих шарах (явища турбулентності). Характер деформації зсуву (режим плину) визначається безрозмірним параметром у вигляді критерію Рейнольдса ( $Re$ ):

$$Re = \frac{\rho \cdot w \cdot d}{\mu}, \quad (3.2)$$

де  $\rho$  – густина рідини;

$w$  – середня швидкість плину;

$d$  – діаметр труби або ширина зазору;

$\mu$  – в'язкість ньютонівської рідини, істинна в'язкість.

Величина критерію  $Re$  для ламінарного потоку ньютонівських рідин не повинна перевищувати 2000–2500. Зі збільшенням в'язкості критерій зменшується. Для структур високої в'язкості критерій Рейнольдса знижується проти зазначеної величини більш ніж на один десятковий порядок. Якщо число Рейнольдса перевищує встановлену



величину, то обчислення в'язкості за законами ламінарного плинину втрачає сенс, оскільки для турбулентного, тобто вихрового, потоку закони ламінарного плинину не виконуються. Об'єм рідини, що протікає крізь даний перетин труби при такій втраті напору, з турбулізацією потоку зменшується.

В'язкість рідин і розчинів низькомолекулярних сполук малої концентрації (ньютонівських рідин) визначається добре відомим законом Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi \cdot r \cdot P}{8\mu \cdot l}, \quad \mu = \frac{\pi \cdot r \cdot P}{8Q \cdot l}, \quad (3.3)$$

де  $Q$  – об'єм рідини, що протікає за одиницю часу;

$l$  – довжина;

$r$  – радіус труби,  $\pi = 3,14$ ;

$P$  – перепад тиску на довжині  $l$ .

В'язкість таких ньютонівських рідин постійна й не залежить від величини напруги  $\sigma$  або швидкості деформації зсуву  $\gamma = \left(\frac{dw}{dx}\right)$ , що характеризується об'ємом рідини  $Q$  відносно межі, що визначається критерієм Рейнольдса. Її називають істинною в'язкістю.

## 3.2. Неньютонівські рідини

### 3.2.1. Загальна характеристика неньютонівських рідин

Не підкоряються закону Ньютона про тертя всередині рідин концентровані розчини дисперсних колоїдних систем, що мають просторову структуру, рідиноподібні речовини зі значними молекулярними масами. Ці рідини помітно відрізняються від ньютонівських. До цієї групи належить більшість дисперсних продуктів харчових і кулінарних виробництв: молоко, кефір, кисляк,

сметана, сир, креми, бульйони, розплавлений жир, м'ясний і ковбасний фарш, вершкове масло, маргарин, цукеркові маси, шоколад тощо. Ці дисперсні речовини, як правило, мають просторову структуру. До цієї категорії належать рідини, крива плинності яких не є лінійною або не йде від початку координат, тобто динамічна в'язкість неньютонівських рідин не залишається постійною за заданих температур і тиску й залежить від інших чинників: швидкості деформації зсуву, конструктивної особливості апаратури, у якій перебуває рідина, передісторії рідини.

Зі зростанням напруги й швидкості деформації просторові структури подібних рідин руйнуються, в'язкість їх знижується. Це явище зветься аномалією в'язкості (її в таких випадках іноді називають структурною, уявною або ефективною в'язкістю).

Явище структурної в'язкості пояснюється тим, що в умовах більших швидкостей деформування дисперсної або високомолекулярної системи частина зв'язків структури, що руйнуються під час цього процесу, не встигає відновитися. Кількість таких зв'язків залежить від властивостей структури й швидкості її деформації. Після деякого витримування деформованої системи зруйновані зв'язки структури відновлюються, і вона набуває в'язкості, близької до тієї, що була в початковій, незруйнованій структурі. Так поводиться більшість структурованих систем під час деформування. Процес подальшого руйнування структури за постійної швидкості деформування й часткове відновлення зв'язків структури в часі зветься тиксотропією. Однак є й такі системи, що в межах відомих напруг і швидкостей деформацій не зменшують, а збільшують свою в'язкість. Це явище, що має назву «ділатенція», пояснюється розвитком під час деформування внутрішньої поверхні часток структури, що контактує з розчинником і знижує таким чином товщину шару молекул розчинника між частками. Прикладами таких харчових структур можуть бути гідратована крохмальна паста, майонез, колоїдні розчини.

Неньютонівські рідини з нелінійною кривою текучості можна розподілити на три великі групи:

а) системи, для яких швидкість зсуву в кожній точці становить деяку функцію напруги зсуву в цій же точці й не залежить від часу;

б) більш складні системи, у яких зв'язок між напругою й швидкістю зсуву залежить від часу й від передісторії рідини;

в) системи, що мають властивості як твердого тіла, так і рідини й частково виявляють пружне відновлення форми після зняття напруги (так звані в'язкопружні рідини).

### 3.2.2. Неньютонівські рідини з реологічними характеристиками, що не залежать від часу

Системи типу (а) можуть бути описані рівнянням  $\gamma = f(\sigma)$ , з якого випливає, що швидкість зсуву в кожній краплі рідини є

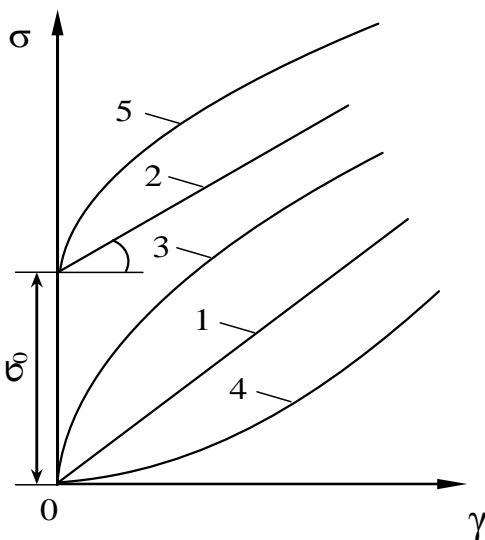
простою функцією напруги зсуву в тій же краплі. Такі речовини можуть бути названі неньютонівськими рідинами. Їх зручно поділяти на чотири групи:

- бінгамівські пластичні рідини (бінгамівські пластики);
- псевдопластичні рідини (псевдопластики);
- ділатантні рідини;
- неідеально пластичні рідини.

На рис. 3.2 для порівняння подано графік лінійної залежності для ньютонівських рідин.

*Бінгамівські пластики.* Крива

плину для цих матеріалів становить собою пряму лінію, що перетинає вісь напруги зсуву на відстані  $\sigma_0$  від її початку.



**Рисунок 3.2 – Криві плину для п'яти груп рідин: 1 – ньютонівські; 2 – бінгамівські; 3 – псевдопластичні; 4 – ділатантні; 5 – неідеально пластичні**

Напруга зсуву  $\sigma_0$  є межею, перевищення якої призводить до виникнення в'язкого плинну.

Реологічне рівняння для бінгамівських пластиків можна записати в такому вигляді:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_{\text{пл}} \dot{\gamma}, \quad (3.4)$$

де  $\eta_{\text{пл}}$  – пластична в'язкість, що дорівнює тангенсу кута нахилу кривої плинну;  $\sigma_0$  – гранична напруга зсуву.

Це рівняння, що називається рівнянням Бінгама, характеризує ідеально пластичний плин рідини, за якого після перевищення межі плинну (межі текучості) спостерігається пропорційність між швидкістю й напругою зсуву, тобто рідина поводить ся як ньютонівська. Фізичне поведження таких матеріалів пояснюється їхньою структурою, що запобігає руху при напругах, менших за межу текучості.

Якщо  $\sigma > \sigma_0$ , то структура повністю руйнується, матеріал розпочинає зсувний плин і тече, як звичайна ньютонівська рідина. Прикладами систем, що підпорядковуються рівнянню Бінгама, можуть бути маргарин, шоколадні суміші, рідке мило й мийні засоби. Коли ж напруга зсуву стає меншою за  $\sigma_0$ , структура знову відновлюється.

*Псевдопластики.* Псевдопластичні рідини не виявляють межі текучості, тобто  $\sigma_0 = 0$ . Реологічне рівняння таких рідин, так зване рівняння Освальда де Віля, має вигляд

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n, \quad (3.5)$$

де  $k$  – міра консистенції рідини (чим вища в'язкість рідини, тим більше  $k$ );

$n$  – ступінь неньютонівського поведіння матеріалу, або індекс плинності (чим більше  $n$  відрізняється від одиниці, тим чіткіше виявляються його неньютонівські властивості).

Виразимо в'язкість (ефективну або уявну) з рівняння Ньютона як

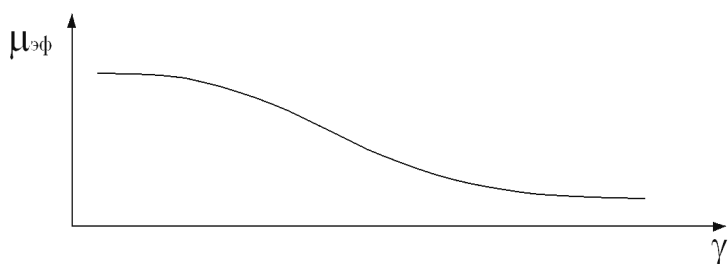
$$\mu_{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (3.6)$$

і, перетворивши формулу (3.5) з урахуванням цього виразу, одержимо:

$$\mu_{ef} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1}; \quad \mu_{ef} = k\dot{\gamma}^{n-1}. \quad (3.7)$$

Для псевдопластичних матеріалів  $n < 1$ , тому, аналізуючи рівняння (3.7) або рівняння Освальда, доходимо висновку, що ефективна в'язкість зменшується зі зростанням швидкості зсуву (рис. 3.3). Ця реологічна властивість пояснюється тим, що в нерухомому середовищі розташування асиметричних часток є хаотичним, а під впливом зростаючих зсувних сил частки або молекули починають поступово, своїми більшими осями, орієнтуватися вздовж напрямку потоку.

Унаслідок цього зі збільшенням швидкості зменшується взаємодія між частками і знижується сила тертя. Гадана в'язкість буде



**Рисунок 3.3 – Повна реологічна крива**

зменшуватися зі зростанням швидкості зсуву доти, поки зберігається можливість подальшого орієнтування часток уздовж ліній струму, а потім настає ньютонівський плин за умов постійної в'язкості. Псевдопластичний

плин характерний для різних неньютонівських харчових матеріалів, зокрема томатних концентратів, цукрових розчинів, абрикосового

пюре, хлібопекарського тіста, цукеркових мас, крохмальних суспензій, майонезу, мила тощо.

*Ділатантні рідини.* У ділатантних рідин також відсутня межа плинності, однак їх гадана або ефективна в'язкість підвищується зі зростанням швидкості зсуву. Степеневий закон кривої плину характеризується значенням  $n > 1$ . Такий плин є характерним для суспензій із більшим вмістом твердої фази. Ці суспензії в стані спокою мають мінімальний об'єм прошарків між твердими частками, і рідини вистачає лише для заповнення цих прошарків. Коли такі матеріали піддаються зрушенню з невеликою швидкістю деформації, рідина є мастилом, що зменшує тертя часток одна об одну, і напруги, отже, невеликі. У разі більших зсувів щільне прилягання часток порушується, матеріал розбухає, тобто збільшується в об'ємі, і розміри рідких прошарків зростають. При новій структурі рідини недостатньо для змащення часток, що труться одна об одну, і діючі напруги в'язкісного тертя значно зростають. Процес структуроутворення і є причиною швидкого наростання ефективної в'язкості в разі збільшення швидкості зсуву.

Ділатантні матеріали в інженерній практиці використовуються значно рідше, ніж псевдопластичні. До таких рідин належать згущене молоко, деякі розчини кукурудзяного борошна, цукру, крохмалю, полімерний клей для сигарет тощо.

*Неідеально пластичні рідини.* Криві плину деяких харчових матеріалів описуються рівнянням Гершеля–Балклі, що складається із граничної напруги зсуву й статечного закону:

$$\sigma = \sigma_0 + k\gamma^n, \quad (3.8)$$

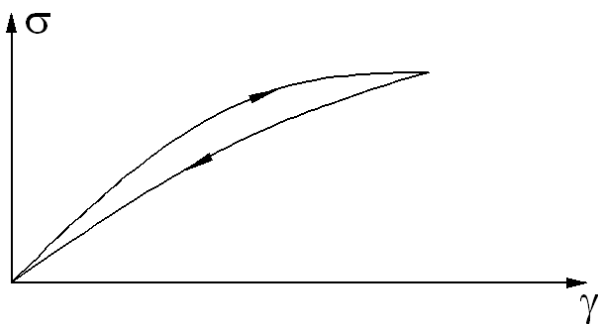
де  $n$  – від  $1/3$  до  $2/3$ .

Пластичний плин, під час якого спостерігається непропорційна залежність між швидкістю зсуву й напругою, називається неідеально пластичним. У разі досягнення межі текучості структура руйнується не відразу, а поступово, у міру збільшення градієнта

швидкості. Для цих матеріалів передбачається, що за рахунок сил взаємодії між частками дисперсної фази утворюються довгі ланцюги у вигляді ниток, які за малих швидкостей зсуву рухаються як єдине ціле. У міру збільшення швидкості відбувається розривання ниток на дрібні частини, а в разі дуже високих швидкостей зсуву вони повністю руйнуються, і в'язкість залежить тільки від взаємодії між окремими частками. До неідеально пластичних рідин належать вершкове масло, вафельне тісто.

### 3.2.3. Неньютонівські рідини з реологічними характеристиками, що залежать від часу

Багато реальних рідин не можуть бути описані простою реологічною залежністю. Ефективна в'язкість таких рідин визначається не тільки швидкістю зсуву, але і його тривалістю.



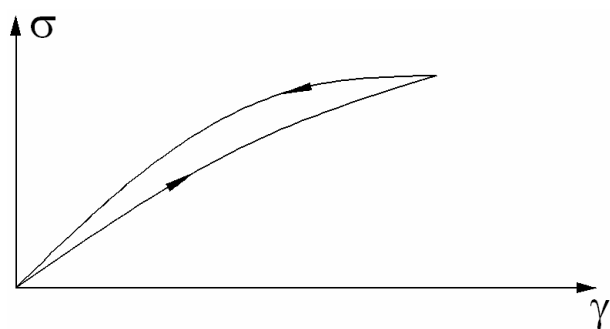
**Рисунок 3.4** – Криві плину тиксотропних рідин

*Тиксотропні рідини.* Якщо тиксотропний матеріал, що перебуває в стані спокою, деформувати з постійною швидкістю зсуву (рис. 3.4), то його структура буде поступово руйнуватися, а ефективна в'язкість згодом зменшиться.

Швидкість руйнування структури за певної швидкості зсуву залежить від кількості зв'язків до початку руйнування структури, і тому з часом має зменшуватися. Одночасно зростатиме швидкість відновлення структури, бо кількість можливих нових зв'язків збільшується. Зрештою, швидкості структуроутворення й руйнування стануть однаковими й настане динамічна рівновага. Стан рівноваги залежить від швидкості зсуву  $\gamma$  і зміщається в бік інтенсивнішої деструкції зі зростанням  $\gamma$ .

Така особливість поведження приводить до гістерезисної петлі кривої плину (рис. 3.4), якщо спочатку нанести значення напруги для рівномірно зростаючої швидкості зсуву, а потім для значень  $\gamma$ , що рівномірно зменшуються. Приклади тиксотропних рідин – бубличне тісто, пралінові й трюфельні цукеркові маси, какао терте, м'ясний фарш.

*Реопектичні рідини.* Для них (рис. 3.5) властиве поступове структуроутворення під час зсуву, хоча для більшості рідин зсув сприяє руйнуванню структури.



**Рисунок 3.5 – Криві плину реопектичних рідин**

Розчин гіпсу твердішає після 40 хв вистоювання після струшування. Однак час затвердіння скорочується до 20 хв, якщо посудину з гіпсом обережно перекочувати. Для таких матеріалів невеликі переміщення зсувного характеру сприяють утворенню в'язкості, у той час як

значні зсуви (струшування) руйнують її. Реопектичні рідини характеризуються тим, що під час плину поступово структура їх стає міцнішою, а в'язкість зростає. Для них також характерний прояв гістерезису на кривих плину.

*В'язкопружні рідини.* Розглядають два загальних види деформації: оборотну (пружну), що зникає після припинення дії сили, і необоротну (в'язку і пластичну), що не зникає після зняття навантаження.

Найбільша група харчових матеріалів належить до так званих в'язкопружних рідин, які проявляють як в'язкі, так і пружні властивості. Якщо в пружному тілі напруга, що відповідає певній деформації, не залежить від часу, то у в'язкопружному тілі напруга постійно падає. З іншого боку, в'язкопружні матеріали течуть подібно суто в'язким рідинам, але частина їхньої деформації після зняття



напруги поступово відновлюється. В'язкопружними рідинами є в'язкі смоли, борошняне тісто. В'язкопружний ефект проявляється в розбуханні (збільшенні поперечних розмірів) джгутів тіста й цукеркових мас при виході з формувальних отворів пресів макаронного й цукеркового виробництв. Це є результатом часткового відновлення матеріалу завдяки пружній післядії. Для в'язкопружних рідин властива запізніла пружна деформація, що триває в часі, тому реологічні властивості таких матеріалів не можуть бути описані тільки співвідношеннями між напругою й швидкістю зсуву, а варто враховувати ще й похідні за часом від обох величин.

Таким чином, у даному розділі розглянуто основні групи неньютонівських рідин, особливості їхнього плину порівняно з рідинами, деформація яких підпорядковується закону Ньютона про тертя.

### **Контрольні запитання**

1. Які особливості ньютонівських рідин?
2. Які особливості неньютонівських рідин?
3. Які групи неньютонівських рідин варто вважати основними?
4. Назвіть відмітні ознаки бінгамівських пластиків?
5. Які відмітні ознаки у псевдопластиків?
6. Які відмітні ознаки в ділатантних рідин?
7. Назвіть відмітні ознаки неідеально пластичних рідин?
8. Які відмітні ознаки в тиксотропних рідин?
9. Які відмітні ознаки в реопектичних рідин?
10. Які відмітні ознаки у в'язкопружних рідин?

## РОЗДІЛ 4

### ЗСУВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Зсувні властивості становлять основну групу фізико-механічних характеристик. Зсувні властивості харчових продуктів проявляються в разі впливу на них робочих органів машин і апаратів, таких як мішалки, ротори, шнеки, різці, ножі, пуансони, матриці, екструдери тощо. Характеристики, що визначають ці властивості, можна використати для різноманітних цілей – від оцінки дисперсності систем і якості продукту до розрахунку трубопроводів, машин і апаратів. У цьому розділі наведено розрахункові залежності, що визначають процес плинущості дисперсних систем з урахуванням зсувних властивостей.

#### **4.1. Загальна характеристика зсувних властивостей харчових продуктів**

Плинущості різних неньютонівських систем, до яких належить більшість продуктів (рис. 4.1), описують безліччю диференціальних і інтегральних залежностей. Найбільш загальним є рівняння Гершеля–Балклі, за яким можна подати дев'ять кривих плинущості:

$$\sigma = \sigma_0 + B_1^* \dot{\gamma}^n, \quad (4.1)$$

де  $\sigma$  – напруження зсуву між шарами продукту, Па;

$\sigma_0$  – гранична напруження зсуву, тобто напруження, після досягнення якої в системі починають розвиватися необоротні деформації, Па;

$k$  – коефіцієнт консистенції, пропорційний ефективній в'язкості, Па·с;

$\dot{\gamma}$  – градієнт швидкості або швидкість зсуву;

$n$  – індекс плинущості.

Як окремий випадок із математичної моделі (4.1) при індексі плинину, що дорівнює одиниці, і граничній напрузі зсуву, що дорівнює нулю, отримуємо модель плинину в'язкої ньютонівської рідини:

$$\sigma = \mu \cdot \gamma, \quad (4.2)$$

або 
$$P_{\text{в'язк}} = \mu \cdot F \cdot \gamma, \quad (4.3)$$

де  $\mu$  – динамічний коефіцієнт в'язкості, Па·с;

$P_{\text{в'язк}}$  – сила протидії між двома елементарними шарами при площі їхнього зіткнення  $F$  (у м<sup>2</sup>), Н.

$$\sigma = P_{\text{в'язк}}/F. \quad (4.4)$$

Під напругою зсуву в реології розуміють опір тіла дії дотичної – складової прикладеної сили. Якщо за всебічного рівномірного тиску змінюється тільки об'єм тіла, а форма залишається незмінною, то в разі зсуву змінюється форма тіла при постійному об'ємі.

Зсув – це важливий вид деформації в реології. Простий зсув розглядають як плоску деформацію, паралельну нерухомій площині внаслідок дії дотичних напружень на гранях елемента. Простий зсув являє собою особливий випадок ламінарного потоку, при якому тіло можна вважати таким, що складається з нескінченних тонких шарів.

Описуючи процеси плинину в диференціальній формі, зазвичай ураховують значення градієнта швидкості для якого-небудь шару, що перебуває на відстані  $r$  від осі ротора віскозиметра або труби. Найбільше значення градієнт швидкості при індексі плинину, що менший за одиницю, здобуває на стінці труби або поверхні обертового ротора. Зі збільшенням індексу плинину значення градієнта швидкості вирівнюються за живим перетином потоку.

У технічних розрахунках і під час узагальнення експериментальних даних градієнт на стінці труби або поверхні

обертового ротора подають в інтегральній формі, тобто у вигляді консистентних змінних, наприклад:

1) за умов ламінарного руху в прямій трубі

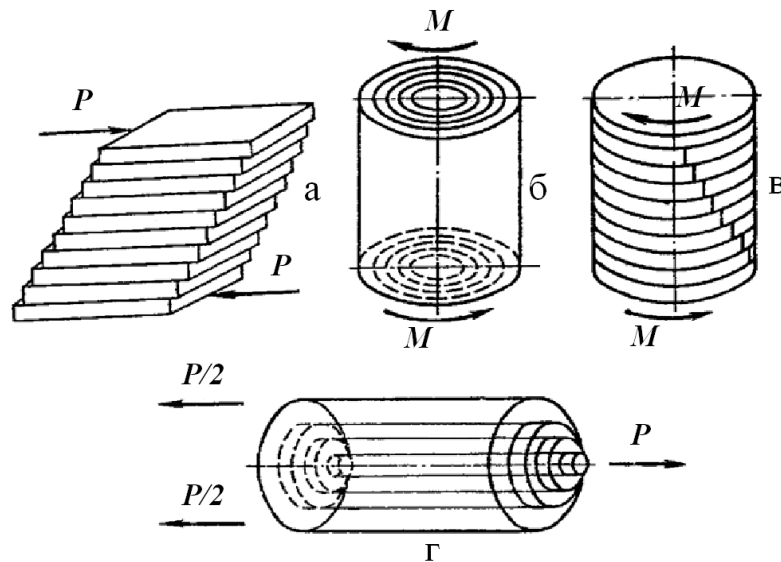
$$\gamma = \frac{8w}{d} = 4 \frac{w}{R} = \frac{32V_c}{\pi d^3} = \frac{4V_c}{\pi R^3}, \quad (4.5)$$

де  $w$  – об’ємна швидкість, м/с;

$d$  – внутрішній діаметр, м;

$R$  – радіус труби, м;

$V_c$  – об’ємна подача рідини через живий перетин труби, м<sup>3</sup>/с;



**Рисунок 4.1 – Види ламінарного зсуву: а – простий зсув; б – обертовий рух; в – крутіння; г – поступальний телескопічний рух**

$$w = \frac{4V_c}{\pi d^2} = \frac{V_c}{\pi R^2}, \quad (4.6)$$

де  $V_c$  – об’ємна подача рідини через живий перетин труби, м<sup>3</sup>/с;

2) за умов ламінарного руху в коаксіальному зазорі ротаційного віскозиметра

$$\gamma = \frac{2\omega}{1 - \left(\frac{R_в}{R_н}\right)^2}, \quad (4.7)$$

$\omega$  – кутова швидкість обертання ротора, рад/с;

$R_в, R_н$  – внутрішній і зовнішній радіуси кільцевого зазору віскозиметра.

$$\omega = w/R_в = 2\pi N,$$

де  $w$  – окружна швидкість ротора віскозиметра, м/с;

$N$  – частота обертання ротора віскозиметра, с<sup>-1</sup>.

У загальному випадку градієнт швидкості й окружна швидкість пов'язані співвідношенням:

$$\gamma = a \cdot w, \quad (4.8)$$

де  $a$  – коефіцієнт, що залежить від товщини градієнтного шару й способу обчислення градієнта швидкості, 1/м.

Аналогічно можна подати напругу зсуву на стінці труби або на бічній поверхні обертового ротора у вигляді змінних:

– під час ламінарного руху в прямій трубі

$$\sigma = \frac{pd}{4l} \text{ або } \sigma_0 = \frac{p_0 d_0}{4l}, \quad (4.9)$$

де  $p$  – тиск на відстані  $l$  від кінця труби, Па;  $p_0$  – тиск, що відповідає початку плинину, Па;

– під час ламінарного руху в коаксіальному зазорі ротаційного віскозиметра

$$\sigma = \frac{M}{2\pi R_в^2 h_{np}}$$

або 
$$\sigma_0 = \frac{M_0}{2\pi R_g^2 h_{np}}, \quad (4.10)$$

де  $M$  – крутний момент, прикладений до ротора віскозиметра, Н·м;

$M_0$  – крутний момент, прикладений до ротора віскозиметра, що відповідає початку плинну, Н·м;

$h_{np}$  – зведена довжина «змоченої» частини ротора віскозиметра.

Коефіцієнту  $B_1^*$  у формулі (4.1) можна надати фізичного значення ефективної в'язкості  $B^*$  (Па·с) при фіксованому градієнті швидкості, наприклад, що дорівнює одиниці, тобто при  $\gamma_1 = 1/\text{с}$ , тоді

$$B^* = B_1^* / \gamma_1^{1-n} = B_1^* \gamma_1^{n-1}, \quad (4.11)$$

або 
$$\sigma - \sigma_0 = B_1^* \cdot \gamma^{n-1} \cdot \gamma \cdot \gamma_1^{n-1} \gamma_1^{1-n} = B_0^* (\gamma / \gamma_1)^{n-1} \cdot \gamma. \quad (4.12)$$

Позначивши  $(m = 1 - n)$  – темп руйнування структури й  $(\gamma / \gamma_1 = \gamma_*)$  – безрозмірний градієнт швидкості, одержимо:

$$\sigma - \sigma_0 = B^* \cdot \gamma_*^{-m} \cdot \gamma = \eta_{ef} \cdot \gamma_*; \quad (4.13)$$

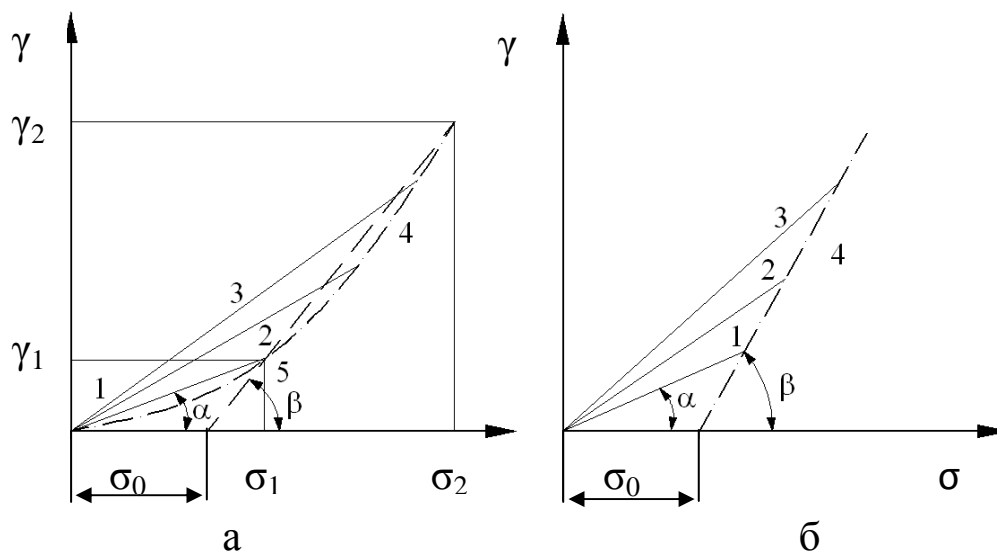
$$\eta_{ef} = B^* \cdot \gamma_*^{-m}, \quad (4.14)$$

де  $\eta_{ef}$  – ефективна в'язкість, Па·с.

#### *4.1.1. В'язкість як основна зсувна характеристика*

В'язкість  $\eta_{ef}$  є підсумковою змінною характеристикою, що описує рівноважний стан між процесами відновлення й руйнування структури в сталому потоці та залежить від змін градієнта швидкості й напруги зсуву. На рис. 4.2а показано плин «степеневий»

псевдопластичної рідини ( $\sigma_{\text{про}} = 0$ ;  $n < 1$ ), на рис. 4.2б – бінгамівського тіла ( $n = 1$ ).



**Рисунок 4.2 – Криві плинущ псевдопластичної (а) і бінгамівської (б) систем: 1, 2, 3 – лінії, що характеризують ефективну в'язкість; 4 – дійсні (реальні) криві плинущ; 5 – апроксимація кривої плинущ псевдопластичної системи до бінгамівської**

Ефективну в'язкість визначають через тангенс кута нахилу ліній псевдоньютонівського плинущ (рис. 4.2):

$$\eta_{\text{еф}} = \frac{\sigma}{\gamma} = 1 / (\gamma / \sigma) = \frac{1}{\tan \alpha}. \quad (4.15)$$

За аналогією можна визначити постійну пластичну в'язкість для кривих 5 і 4:

$$\eta_{\text{еф}} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma} = 1 / (\gamma / \sigma - \sigma_0) = \frac{1}{\tan \beta}. \quad (4.16)$$

Відрізок  $\sigma_0$ , що обмежується на осі абсцис лініями 5 і 4, являє собою динамічну граничну напругу зсуву або динамічну межу текучості.

Дійсна крива плинущ 4 на рис. 4.2 іноді може бути апроксимована лінійною бінгамівською моделлю – прямою 5, якщо реальні процеси

реалізуються в області градієнтів швидкості від  $\gamma_1$  до  $\gamma_2$  і напруг зсуву від  $\sigma_1$  до  $\sigma_2$ . Така апроксимація певною мірою довільна, але може бути припустима, якщо помилки не перевищують заздалегідь заданих значень (наприклад, до 10%).

Для обчислення ефективної в'язкості за результатами вимірів на ротаційному віскозиметрі, якщо невідомий закон зміни градієнта швидкості, використовують залежність

$$\eta_{\text{еф}} = B(w/w_1)^{-m} = B \cdot w_*, \quad (4.17)$$

де  $B$  – ефективна в'язкість при фіксованому значенні окружної швидкості, Па·с;

$w$  – окружна швидкість бічної поверхні ротора коаксіально-циліндричного віскозиметра, м/с;

$w_1$  – фіксоване одиничне значення окружної швидкості, м/с;

$w_*$  – безрозмірна окружна швидкість (її числове значення).

Цю ж саму залежність можна використати для інтерпретації результатів капілярної віскозиметрії, але тоді  $w$  – середньооб'ємна швидкість або консистентна змінна.

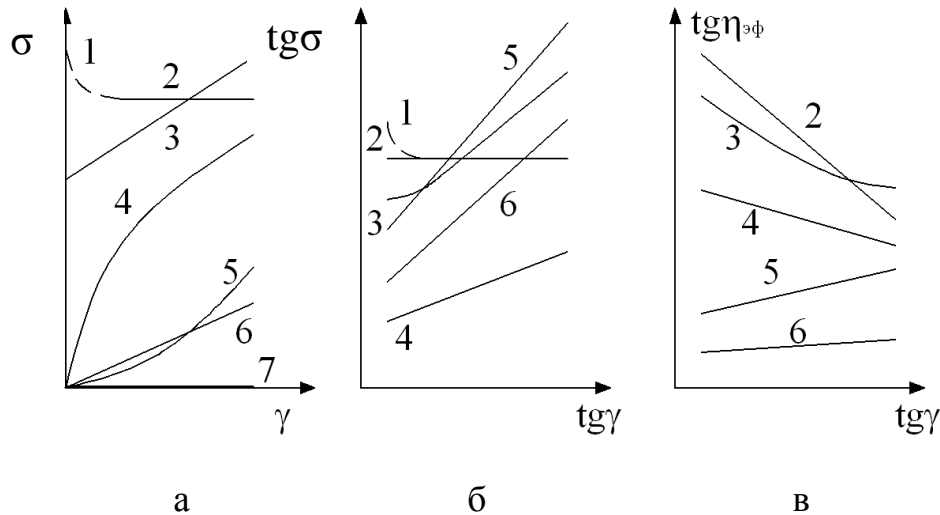
Для взаємного перерахування ефективних в'язкостей за формулами (4.13) і (4.14), отриманими за допомогою ротаційно-циліндричних віскозиметрів, при фіксованих значеннях градієнта швидкості й окружної швидкості використовують формулу

$$B_0^* = B \left\{ \frac{\gamma \cdot R_g \left[ 1 - \frac{R_g}{R_n} \right]^2}{2w_1} \right\}^{-m}. \quad (4.18)$$

На рис. 4.3 наведено криві плинну, які узагальнюються рівнянням (4.1). Якщо в ньому  $\sigma_{\text{про}} = 0$  і  $n = 1$ , то воно описує плин істинно в'язкої ньютонівської рідини. Коефіцієнт  $B^*$  приймає значення ньютонівської в'язкості (кут нахилу прямої б на рис. 4.3б



дорівнює  $45^\circ$ ). При  $\sigma_0 = 0$  і  $n > 1$  рівняння відповідає ділатантним рідинам, при  $\sigma_0 = 0$  і  $n < 1$  – псевдопластичним. Для пластично-в'язких тіл Бінгама  $\sigma_0 > 0$  і  $n = 1$ . У вихідній формі запису рівняння списує поведження «степеневих» рідин, що мають дійсну або уявну граничну напругу зсуву.



**Рисунок 4.3 – Класифікація реологічних тіл за кривими плин:**  
**а** – залежність напруги зсуву від градієнта швидкості в рівномірних шкалах; **б** – залежність напруги зсуву від градієнта швидкості в логарифмічних шкалах; **в** – залежність ефективної в'язкості від градієнта швидкості в логарифмічних шкалах; **1** – пружне (Гуково) тіло; **2** – пластичне (Сен-Венана) тіло; **3** – пластично-в'язке (Бінгама) тіло; **4** – псевдопластичне тіло; **5** – ділатантне тіло; **6** – дійсно в'язке (Ньютона) тіло; **7** – ідеальна рідина (Паскаля)

Крім названих чотирьох видів тіл, на графіку показані пружне тіло, у якого при будь-яких напругах плин відсутній, отже, в'язкість нескінченна; пластичне тіло, ефективна в'язкість якого характеризується лінією з кутом нахилу  $45^\circ$  (рис. 4.3в), й ідеальна рідина, під час плин якої внутрішні опори дорівнюють нулю. Перераховані системи не змінюють своїх властивостей у часі.

Виділяють ще такі групи систем зі змінними в часі властивостями: тиксотропні, у яких напруга зсуву й ефективна в'язкість зменшуються під час зсуву, і реопектичні, у яких напруга

зсуву й ефективна в'язкість збільшуються згодом у разі впливу на систему дотичних напружень при постійному градієнті швидкості.

Криві плинучих названих вище «степеневих» рідин у рівномірних шкалах випрямляються в логарифмічні. Виключення становить крива плинучого тіла Бінгама, що переходить у пряму при високих напругах (градієнтах швидкості), які значно перевищують граничну напругу зсуву. Показник ступеня (індекс плинучого тіла) в рівнянні (4.1) визначають за виразом

$$n = d \lg \sigma / d \lg \dot{\gamma} .$$

Якщо ефективну в'язкість обчислити за рівнянням Ньютона (4.2) для певних напруг і градієнтів швидкості, то темп руйнування структури за рівнянням (4.14), що характеризує кут нахилу лінії ефективної в'язкості на рис. 4.3в, обчислюють за залежністю

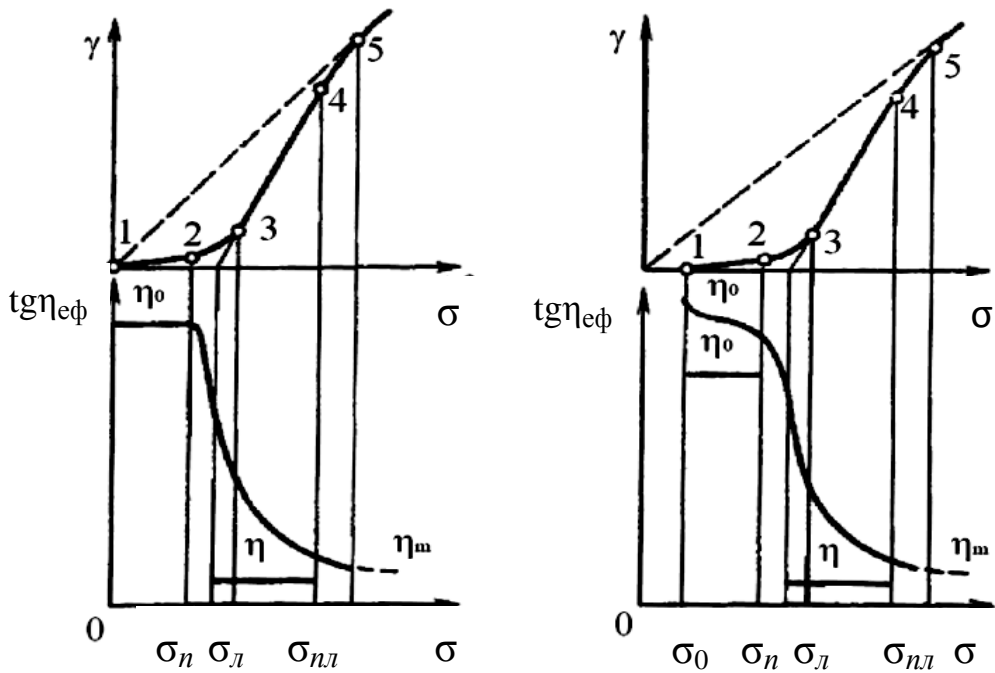
$$m_1 = d \lg \eta_{ef} / d \lg \dot{\gamma} = d(\lg \sigma - \lg \dot{\gamma}) / d \lg \dot{\gamma} = (d \lg \sigma / d \lg \dot{\gamma}) - 1 = n - 1. \quad (4.19)$$

Для псевдопластичних систем  $0 < n < 1$ . Для зручності перетворень позначимо  $m = -m_1$ .

Таким чином, зміна ефективної в'язкості залежно від швидкості деформації в логарифмічних шкалах слідує прямій лінії, кут нахилу якої визначається темпом руйнування структури.

У логарифмічних шкалах нульові значення величин лежать у нескінченності вниз і вліво щодо нанесених осей координат. Логарифми числових значень величин дорівнюють нулю, коли самі величини дорівнюють одиниці.

Ребіндер П.О. і Михайлов Н.В. поділяють реологічні тіла на рідиноподібні й твердоподібні залежно від характеру кривої  $\eta_{ef}(\sigma)$  й періоду релаксації (рис. 4.4).



**Рисунок 4.4 – Реологічні криві для твердоподібних систем:**

**0-1 – зона пружних деформацій; 1-2 – зона деформацій типу повзучості; 2-3 – зона початку лавинного руйнування структури; 3-4 – зона пластично-в'язкого плину; 5 і вище – зона ньютонівського плину з постійною в'язкістю гранично зруйнованої структури**

До рідиноподібних тіл належать ньютонівські рідини й структуровані системи, що не мають статичної граничної напруги зсуву. До твердоподібних тіл належать пружно-пластичні, умовно-пластичні й інші тіла, що мають статичну й динамічну граничні напруги зсуву. Залежність ефективної в'язкості від напруги або швидкості зсуву вважають основною характеристикою структурно-механічних властивостей дисперсних систем, бо ефективна в'язкість є підсумковою характеристикою, що описує рівноважний стан між процесами відновлення й руйнування структури в сталому потоці. У загальному вигляді крива плину ( $\sigma$ ) має S-подібний характер і відтинає на осі абсцис відрізок, у межах якого напруги, що впливають на тіло, викликають тільки пружні або еластичні деформації.

У багатофазній реальній системі одночасно може відбуватись кілька процесів із різними періодами релаксації. Після завершення процесу з найменшим періодом настає неповна статистична

рівновага. Поводження такого тіла можна описати спектром періодів релаксації.

Процеси у твердоподібному середовищі, що релаксує, коли вони викликані зовнішнім впливом деформації, після зняття напруги прагнуть до повного зникнення за часом і описуються рівнянням Фойгта–Кельвіна. Деформації у двох елементах однакові, але напруги різні. Для визначення загальної напруги складають напруги у двох елементах:

$$\sigma = \sigma_{\text{упр}} + \sigma_{\text{в'яз}} = \gamma G + \eta \dot{\gamma} = G \left( \gamma + \frac{\eta}{G} \dot{\gamma} \right). \quad (4.20)$$

У разі зняття напруги ( $\sigma = 0$ ) та інтегрування в межах від  $\gamma_{\text{макс}}$  до  $\gamma$  і від 0 до  $\tau$  одержують експонентну функцію релаксації деформації:

$$\gamma = \gamma_{\text{макс}} \cdot \exp\left(\frac{-G\tau}{\eta}\right). \quad (4.21)$$

Плин пластично-в'язкого твердоподібного середовища описують рівнянням Шведова–Бінгама, де загальна деформація у двох елементах однакова, але напруги різні. Для визначення загальної напруги складають пластичні й в'язкі напруги:

$$\sigma = \sigma_{\text{пл}} + \sigma_{\text{в'яз}} = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma}. \quad (4.22)$$

#### 4.1.2. Основні зсувні характеристики структурованих систем

Найважливішими зсувними характеристиками структурованих систем є пластична й ефективна в'язкості  $\eta_{\text{ef}}(\sigma)$ ; період релаксації  $\tau_p(\sigma)$ , найбільша в'язкість  $\eta_0$  незруйнованої структури за умов «ковзання» місць контакту та в'язкість практично зруйнованої структури  $\eta_m$ ; модулі пружності зсуву  $E_c$ ; межі текучості: умовно-статична та динамічна гранична напруга зсуву  $\sigma_0$ ; міцність структури

за умов пружно-крихкого або еластичного розриву  $\sigma_m$  та пластично-в'язкого руйнування  $\sigma_r$ . У деяких випадках під час дослідження та розрахунку конкретних явищ є можливим ігнорувати одні, менш істотні властивості тіл і, навпаки, ураховувати інші.

Важливу роль для характеристики зсувних властивостей дисперсних систем відіграють модулі пружності й періоди релаксації. Умовно-миттєвий модуль пружності являє собою відношення напруги до миттєвої-пружної складової деформації зсуву. Еластичний модуль – це відношення напруги до пружної (еластичної) деформації за винятком миттєвої-пружної складової. Рівноважний модуль обчислюють як відношення напруги до загальної деформації, коли не можна розмежувати пружну й еластичну деформацію.

Період релаксації  $\tau_p = \eta/G$  зі спектра часу релаксації можна обчислити за рівняннями або виміряти безпосередньо приладом для конкретної величини напруги або деформації. Релаксувати можуть напруги за умов постійної деформації або деформації після зняття напруги.

На величини структурно-механічних характеристик істотно впливають технологічні параметри продуктів, насамперед температура й вологість (вміст сухих речовин).

Збільшення вологості або зменшення концентрації сухих речовин приводить до плавного зменшення зсувних властивостей. Ці зміни можна описати експонентними, степеневими або лінійними залежностями. Для продуктів, що містять білок, зі збільшенням концентрації в'язкість найчастіше збільшується за експонентною залежністю.

Значний інтерес викликають формули Ейнштейна – Гатчека:

$$\eta = \eta_{d.c} \cdot (1 + 4,5V_{d.\phi}), \quad (4.23)$$

$$\eta = \eta_{d.c} \cdot (1/V_{d.\phi})^{1/3} / (1/V_{d.\phi} - 1)^{1/3} = \eta_{d.c} / (1 - V_{d.\phi})^{1/3},$$

де  $\eta_{d.c}$  – в'язкість дисперсійного середовища, Па·с;

$V_{d.\phi}$  – об'ємна концентрація дисперсної фази в системі.

$$V_{d.\phi} = V_{\phi}/V,$$

де  $V_{\phi}$  – об'єм дисперсної фази, включаючи об'єм сольватних оболонок, м<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм системи, м<sup>3</sup>.

Застосовність формул для певного продукту вирішується експериментально. Наприклад, формула (4.23) описує залежність в'язкості молока від кількості дисперсної білково-жирової фази.

Зсувні властивості продуктів уважаються основними серед інших реологічних властивостей. Вони найбільш яскраво виявляють внутрішню суть об'єкта дослідження. Їх можна використати як для контролю якості продукту, так і для розрахунку руху в робочих органах машини. Так, наприклад, криві плинину, що являють собою залежності між швидкістю зсуву й напругою зсуву, можуть бути використані для вирішення питань, пов'язаних із конструюванням нових машин і модернізацією старих. Швидкість зсуву пов'язана з продуктивністю машин, а напруга зсуву – з тиском. Отже, за кривими плинину можна розрахувати тиск, необхідний для створення плинину матеріалу через формуючі органи із заданою швидкістю, а знаючи робочий тиск, можна обчислити навантаження на деталі приводу машини.

Знання реологічних властивостей продукту можуть бути використані для розробки нових ресурсозберіжних процесів і встаткування, що дозволить одержувати продукти із заздальгідь заданими властивостями шляхом спрямованого регулювання їх реологічних параметрів, а також для розрахунку й проектування енерго- й матеріалозберіжного встаткування, вибору його оптимальних параметрів.

Найбільш повне уявлення про деформаційні зміни продукту в разі механічного впливу можна одержати за допомогою об'єктивних реологічних методів, які в цей час міцно ввійшли в техніку й використовуються в ході дослідження різноманітних продуктів.

Під час дослідження реологічних характеристик дисперсних систем і розрахунку їх переміщення в робочих органах машин і приладів виходять із гіпотези суцільності середовища й безперервності розподілу деформації та фізичних властивостей. Це дає можливість використати апарат математичного аналізу, застосовного до безперервних функцій. Оскільки реологія базується на теоріях пружності, пластичності й гідродинаміки, то в ній широко використовуються в теоретичному й експериментальному аспектах методи дослідження цих наук: диференціальний, інтегральний, моделей і аналогій, аналізу розмірностей, експериментальний з дотриманням принципу подібності. Останній є основним методом перевірки теоретичних рівнянь і знаходження емпіричних залежностей.

Структурно-механічні властивості, які є зовнішніми проявами природи матеріалів, дозволяють поновити зв'язок між напругами, деформаціями й швидкістю деформації в реологічних рівняннях.

Вплив напруги викликає прояв пружних і в'язких властивостей продуктів, що переробляються, які вони в різній мірі мають, як і всі інші реальні тіла.

Пружність – це здатність тіла відновлювати початкову форму після припинення дії зовнішніх напруг, що викликають деформацію. Пружність тіл характеризується модулем пружності  $E$  (для стискання) або  $E'$  другого роду (для розтягання), що пов'язує напругу  $\sigma$  й деформацію  $\varepsilon$  в законі Гука  $\sigma = E \varepsilon$ .

Закон Гука описує поведження ідеально пружних тіл.

В'язкість – це міра опору руху шарів або частинок рідини один відносно одного.

Додавання навіть невеликих за величиною напруг зсуву викликає плин істинно в'язких, ньютонівських рідин, які описує рівняння Ньютона

$$\sigma = \mu \cdot \gamma, \quad (4.24)$$

де  $\mu$  – коефіцієнт динамічної (абсолютної) в'язкості.

Пластичний плин ідеально пластичного тіла має місце в разі досягнення напруги, що дорівнює межі текучості  $\sigma_0$ , Па

$$\sigma = \sigma_0. \quad (4.25)$$

Для реологічних тіл за умов зсувних деформацій поняття межі текучості ототожнюється з поняттям граничної напруги зсуву, що позначається  $\sigma_0$ , Па.

Комбінуючи в різних сполученнях три основних ідеальних тіла, можна змоделювати інші реальні тіла й вивести для них рівняння напруг і деформацій.

Підсумовуючи пружну  $\left(\frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dr}\right)$  і в'язку  $\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)$  складові деформацій, одержують рівняння Максвелла

$$\frac{d\varepsilon}{dr} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dr} + \frac{\sigma}{\mu}. \quad (4.26)$$

Для пружно-пластичного середовища замість в'язкої складової вводять швидкість деформації повзучості  $\left(\frac{d\varepsilon}{dr}\right) = B\sigma^m$  і додають до швидкості пружної  $\frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dr}$  таким чином:

$$\frac{d\varepsilon}{dr} = \frac{1}{E} \cdot \frac{d\sigma}{dr} + B\sigma^m, \quad (4.27)$$



де  $B$  та  $m$  – дослідні коефіцієнти.

Для пружно-в'язкого тіла Фойгта–Кельвіна складають пружну й в'язку складові напруг.

$$\sigma = \varepsilon E + \eta \frac{d\varepsilon}{d\tau}. \quad (4.28)$$

У разі додавання пластичної  $\sigma_0$  й в'язкої  $\eta \frac{d\varepsilon}{d\tau}$  складових напруг одержимо рівняння для пластично-в'язкого середовища (рівняння Шведова–Бінгама)

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \frac{d\varepsilon}{d\tau}. \quad (4.29)$$

Величина періоду релаксації  $\tau_p$  має велике значення для дослідження механічних властивостей, особливо малих напруг і тривалості напруги того ж порядку, як і період релаксації. Якщо тривалість дії сили менша за період релаксації, то енергія, що підводиться до системи, викликає пружні деформації по всьому тілу. Якщо тривалість дії сили більша, ніж період, релаксації, то перебіг процесу з нагромадженням енергії спричиняє залишкові деформації.

#### *4.1.3. Аналітичні й графічні залежності реологічних характеристик харчових продуктів*

З рівняння релаксації, запропонованого Ф.Н. Шведовим (рівняння для пружно-в'язко-пластичної моделі тіла), випливає, що напруга не релаксує до нуля: разом з оборотною пружною деформацією  $d\varepsilon_y$  в тілі з'являється й залишкова деформація  $d\varepsilon_{in0}$ :

$$\sigma = E\varepsilon_{y.макс} + \left(\varepsilon - \varepsilon_{y.макс}\right)E\varepsilon - \frac{\tau}{\tau_p}, \quad (4.30)$$

де  $\varepsilon_{\delta, \dot{\delta} \dot{\delta} \dot{\delta}}$  – максимальне значення пружної деформації;

$(\varepsilon - \varepsilon_{y, макс})$  – залишкова деформація.

За допомогою рівнянь для класичних реологічних моделей не завжди вдається описати криву плинину з необхідною точністю, що веде до необхідності використання емпіричних залежностей.

Для опису плинину рідиноподібних продуктів, що не мають граничної напруги зсуву, використовуються такі рівняння:

Оствальда 
$$\eta_{ef} = B_0^* \left( \frac{\gamma}{\gamma_1} \right)^{-m} = B_0^* \gamma_*^{-m}, \quad (4.31)$$

$$\sigma = B_0^* \gamma^{n-1} \gamma^{-n} = \eta_{ef} \gamma^{-n}, \quad n < 1; \quad (4.32)$$

$$\eta_{ef} = B_0^* \gamma^{n-1} \text{ або } \eta_{ef} = B_0^* \left( \frac{\gamma}{\gamma_1} \right)^{n-1}, \quad (4.33)$$

Сіско 
$$\sigma = (A + B \gamma^{n-1}) \gamma, \quad n > 0; \quad (4.34)$$

Де Хавена 
$$\sigma = \frac{\eta_0}{1 + C \sigma^n} \gamma, \quad n > 0; \quad (4.35)$$

Пауля–Ейринга 
$$\sigma = \left[ \eta + \frac{1}{B \gamma} \operatorname{arsh} \left( \frac{\gamma}{A} \right) \gamma \right]; \quad (4.36)$$

Бартенева–Єрмілової 
$$\sigma = [\eta + AB(2\tau_p \gamma) / 2\tau_p \gamma] E. \quad (4.37)$$

За умов плинину твердоподібних матеріалів із граничною напругою зсуву можуть бути використані рівняння

Шведова–Бінгама 
$$\sigma - \sigma_0 = \eta \gamma; \quad (4.38)$$

Михайлова–Ліхтгейма 
$$\sigma = \left[ \eta_m (\eta_0 - \eta_m) \frac{\sigma - \sigma_0}{sh(\sigma - \sigma_0)} \right] \gamma, \quad (4.39)$$

де  $\eta_0$  – в'язкість незруйнованої структури, Па·с;

$\eta_m$  – в'язкість гранично зруйнованої структури, Па·с.

Структуровані рідини характеризуються залежністю ефективної в'язкості від діючої напруги  $\eta_{ef}(\sigma)$  і, крім того, за Філіпповим, двома областями напруг із постійними значеннями в'язкості: найбільшою

граничною в'язкістю  $\eta_0$  практично незруйнованої структури (з відповідними цій структурі модулями  $E_1, E_2$ ) і в'язкістю пружної післядії  $\eta(\gamma)$  і найменшою в'язкістю гранично зруйнованої структури  $\eta_m$  з відповідними цій структурі характеристиками.

Характерними для цих систем є критичні напруження зсуву, що визначають умовні межі характерних станів системи: межу міцності  $\sigma_0$  для області практично незруйнованої структури, і межу граничного руйнування структури  $\sigma_m$ .

У ці системи для практичних розрахунків можна ввести ще дві величини: умовну динамічну межу текучості  $\sigma_\delta$  і найменшу пластичну в'язкість  $\eta_{nl}$  за Бінгамом, що дорівнює

$$\eta_{nl} = \frac{\sigma - \sigma_\delta}{d\varepsilon / d\tau}. \quad (4.40)$$

Вивчення пружних властивостей, міцності й адгезії є необхідним для розуміння структурних особливостей системи, бо розвиток технології й процесів виробництва харчових продуктів, удосконалення процесів виробництва, упровадження автоматизації технологічних процесів, суворе дотримання вимог до якості продукції робить потребу проведення подібних досліджень актуальною.

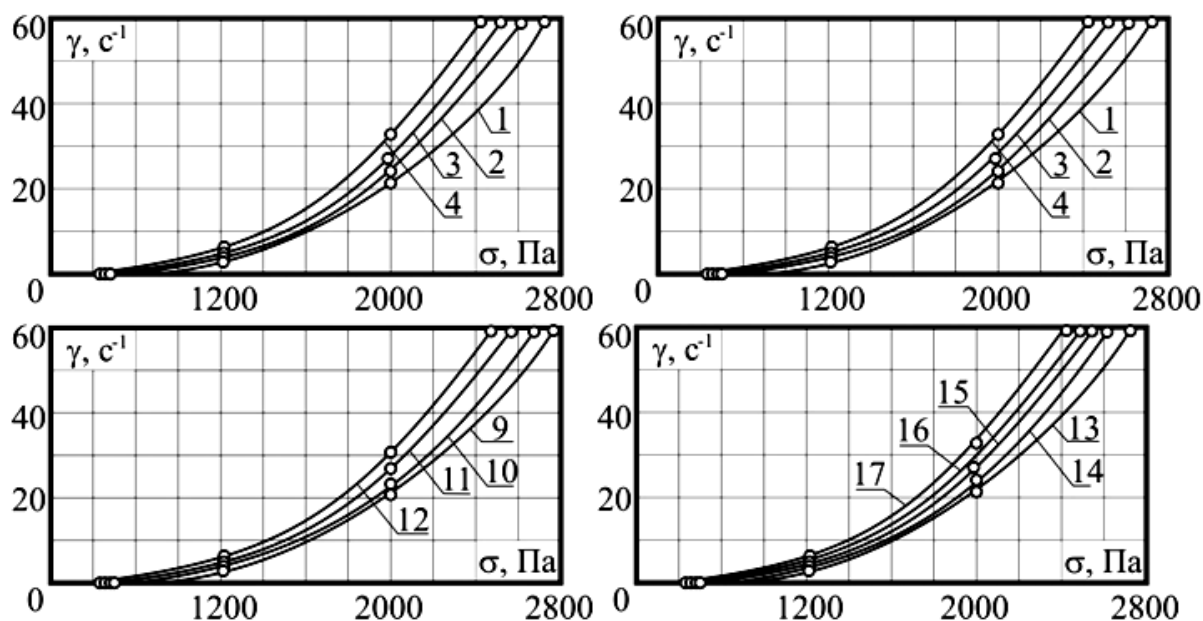
У Харківському державному університеті харчування та торгівлі (ХДУХТ) були розроблені нові високов'язкі продукти на основі плодоовочевої сировини: пастоподібні концентрати напоїв (ПКН) і цукати. Відповідно до розробленої технології ПКН і цукати одержують, концентруючи під вакуумом плодове, ягідне або овочеve пюре при низькій температурі (не вище  $50...55^\circ \text{C}$ ) з додаванням цукру. Така технологія дозволила одержати продукти з високим вмістом біологічно активних компонентів: вітамінів, мікроелементів та ін. Пастоподібні концентрати напоїв використовують, розводячи їх водою у пропорції 1:7. При цьому одержують напій, аналогічний фруктово-ягідним нектарам. ПКН і цукати – це високов'язкі

продукти, що є неньютонівськими рідинами й проявляють реологічні властивості, характерні й для інших високов'язких харчових продуктів. Із цієї причини результати досліджень зазначених продуктів були взяті для демонстрації й опису реологічних (структурно-механічних) характеристик харчових продуктів.

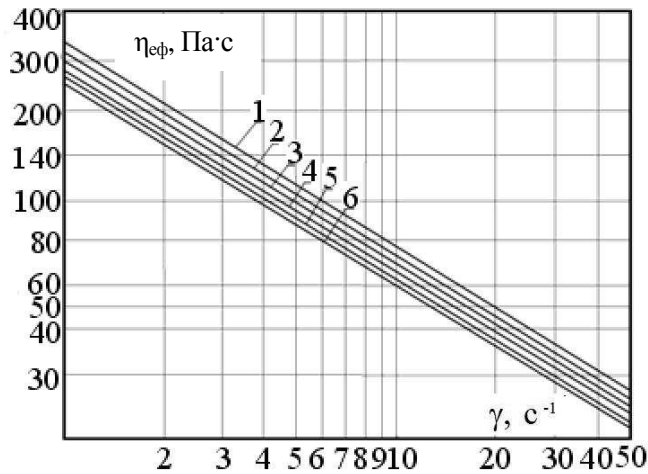
Для визначення значень структурно-механічних характеристик за результатами експериментів побудовано реограми (рис. 4.5).

За реограмами визначають значення граничної напруги зсуву  $\sigma_0$ , динамічної граничної напруги  $\sigma_d$ , пластичної в'язкості  $\eta_{пл}$ .

Залежності ефективної в'язкості від швидкості зсуву для ПКН, як і у всіх неньютонівських рідин, що підпорядковуються степеневому закону, у логарифмічних координатах являють собою прямі лінії з негативним нахилом (рис. 4.6). За цими графіками й отримують значення  $B_0^*$  і  $m$ .



**Рисунок 4.5 – Залежність швидкості зсуву від напруги зсуву для цукатів: 1 – «Айва»; 2 – «Агрис»; 3 – «Малина»; 4 – «Гарбуз»; 5 – «Буряк»; 6 – «Полуниця»; 7 – «Мандарин»; 8 – «Апельсин»; 9 – «Диня»; 10 – «Кабачок»; 11 – «Яблуко»; 12 – «Смородина червона»; 13 – «Чорна смородина»; 14 – «Абрикос»; 15 – «Кавун»; 16 – «Інжир»; 17 – «Виноград»**



**Рисунок 4.6 – Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву для ПКН: 1 – «Чорносмородиновий»; 2 – «Сливовий»; 3 – «Мрія»; 4 – «Калина»; 5 – «Мандариновий»; 6 – «Виноградний»**

Під час віскозиметричних досліджень на одному приладі через неможливість використання досить великого діапазону швидкостей зсуву, як правило, не вдається одержати повну криву плинину. Чим вище молекулярна вага й гнучкість макромолекул полімерів, тим меншу частину повної кривої плинину вдається одержати. Надійніше за все реєструється нижня частина кривої плинину, близька до області найбільшої ньютонівської в'язкості.

Для структурованих твердоподібних систем, крім ефективної в'язкості, найважливішими зсувними властивостями є такі: період релаксації  $T$  як функція напруги зсуву; модулі пружності зсуву  $E$  та  $E_c$ ; межі текучості: умовно статична  $\sigma_{ст}$  і динамічна (гранична напруга зсуву) –  $\sigma_0$ ; міцність структури при пружно-крихкому або еластичному розриві  $\sigma_m$  і пластично-в'язкому руйнуванні  $\sigma_p$ . Рідиноподібні системи мають аналогічні властивості з тією різницею, що  $\sigma_{ст} = 0$  і  $\sigma_0 \neq 0$ .

Для обчислення перерахованих величин за експериментальними даними будують основну реологічну залежність градієнта швидкості зсуву  $\gamma$  і напруги зсуву  $\sigma$ . Ефективну в'язкість обчислюють відповідно до математичних виразів гіпотези Ньютона:

$$\eta_{эф} = \frac{\sigma}{\gamma}. \quad (4.41)$$

Графік залежності напруги зсуву  $\sigma$  від швидкості зсуву  $\gamma$  називають кривою плинину. У ході обробки експериментальних даних

окремі ділянки кривої плинину прийнято апроксимувати прямолінійними відрізками. Метод апроксимації диференціальної кривої плинину полегшує обчислення. Період релаксації можна виміряти безпосередньо або обчислити за рівнянням

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right), \quad (4.42)$$

де  $\tau_p$  – період релаксації;

$\sigma_1$  – початкова напруга при  $\tau = 0$ ;

$\sigma$  – кінцева напруга при кінцевому часі  $\tau$ ;

$\tau$  – час, протягом якого напруга змінилася від  $\sigma_1$  до  $\sigma$ .

Умовно-миттєвий модуль пружності являє собою відношення напруги до миттєво-пружної складової деформації зсуву. Рівноважний модуль обчислюють як відношення напруги до загальної деформації, якщо не можна розмежувати пружну й еластичну деформації. Еластичний модуль – це відношення напруги до пружної (еластичної) деформації за винятком миттєво-пружної складової.

У структурі коагуляційного типу ефективна в'язкість зменшується зі збільшенням напруги, і за напруг, що перевищують граничні, характер кривої може бути описаний простим математичним рівнянням. У зоні лавинного руйнування структура зміни ефективної в'язкості описується такою статичною залежністю:

$$\eta_{ef} = B_0^* \dot{\gamma}^n$$

або 
$$\eta_{ef} = B_0^* w^{-m}, \quad (4.43)$$

де  $B_0^*$  – в'язкість за одиничного значення градієнта швидкості деформації або одиничної швидкості деформації, Н·с/м<sup>2</sup>;

$\dot{\gamma}$  – швидкість деформації, с<sup>-1</sup>;

$w$  – швидкість бічної поверхні ротора віскозиметра, м/с;

$m$  – темп руйнування структури.

Структуровані (неньютонівські) рідини визначаються залежністю ефективної в'язкості від діючої напруги й двома областями напруг із постійними значеннями в'язкості: найбільшою граничною в'язкістю  $\eta_0$  практично незруйнованої структури й найменшою в'язкістю  $\eta_m$  гранично зруйнованої структури. Руйнування характеризується ступенем руйнування структури  $\alpha$ , що показує, яка частина структурної сітки від початкового стану зруйнувалася при даній нарузі зсуву. Для обчислення цієї величини П.О. Ребіндер пропонує таку залежність:

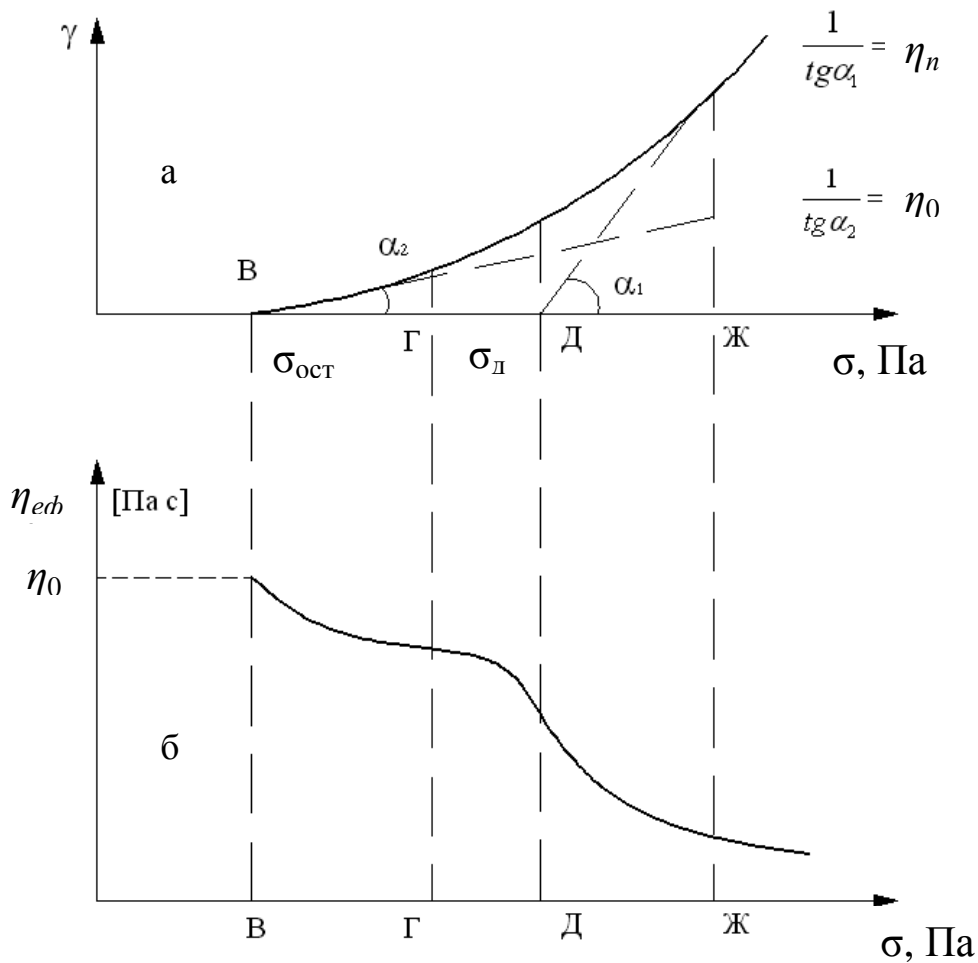
$$\alpha = \frac{\eta_0 - \eta_{ef}}{\eta_0 - \eta_m}. \quad (4.44)$$

Твердоподібність тіла виражається тим чіткіше, чим більша різниця між  $\eta_0$  і  $\eta_m$ . Перехідними між  $\eta_0$  і  $\eta_m$  є значення ефективної в'язкості  $\eta_{ef}$ , зменшується зі зростанням напруги (рис. 4.7б).

Для практичних розрахунків вводяться поняття «умовна статична межа текучості» або «статична гранична напруга зсуву». На рис. 4.7  $\sigma_{\text{тб}}$  відповідає відрізу, що відтинається на осі абсцис початковою точкою кривої плинину.

Інше поняття – «умовна динамічна межа текучості», тобто динамічна гранична напруга зсуву  $\sigma_a$ . На рис. 4.7  $\sigma_a$  – відрізок осі абсцис, що відтинається лінією, яка є продовженням ділянки кривої плинину, що є практично лінійним і відповідає найбільшому куту нахилу кривої плинину до осі абсцис.

Умовна динамічна межа текучості є додатковою структурно-механічною характеристикою реологічних тіл. Вона характеризує наявність у системі твердоподібних властивостей. Чим більшу ділянку на осі абсцис відтинає дотична до кривої плинину, тим більш виражені твердоподібні властивості має система.



**Рисунок 4.7 – Графічне зображення процесу деформації тіла: а – крива плинущ; б – повна реологічна крива; а-в – зона пружних деформацій; в-г – зона деформації типу повзучості; г-д – зона лавинного руйнування структури; д-ж – зона в'язкопластичного плинущ; ж і вище – ньютонівський плинщ**

Для цієї ж ділянки кривої плинущ обчислюється й найменша пластична в'язкість  $\eta_m$  за Бінгамом:

$$\eta_m = \frac{\sigma - \sigma_\partial}{\gamma}. \quad (4.45)$$

Якщо  $\eta_m$  виявиться значно менше, ніж  $\eta_0$ , то крива плинущ апроксимується прямою Бінгама.

Для області трохи вище умовної статичної межі текучості  $\sigma_{\partial}$  за наявності прямолінійної початкової ділянки кривої плинущ може



бути введена величина найбільшої пластичної в'язкості (за Шведовим).

Істинно пластичні тіла характеризуються наявністю умовної статичної межі текучості, що збігається з межею текучості, тобто такою граничною напругою зсуву, нижче якої експериментально жодного плину не виявляється.

Рідиноподібні системи (рис. 4.7) характеризуються такими значеннями:

$$\sigma_o = 0, \sigma_\partial \neq 0. \quad (4.46)$$

Для твердоподібних систем  $\sigma_i \neq 0, \sigma_a \neq 0$ .

Таким чином, межа текучості є тільки у твердоподібних систем. Умовна динамічна межа текучості наявна як у рідиноподібних, так і у твердоподібних систем.

Під час вимірювання в'язкості матеріалів часто спостерігаються гістерезисні явища. У матеріалів, що виявляють в'язкопружність, вихід на режим сталого плину відбувається з кінцевою швидкістю навіть у тих випадках, коли ці режими характеризуються постійною в'язкістю, що не залежить від умов деформування. Для неньютонівського матеріалу кожному режиму плину відповідає свій стан структури. Перехід від одного стану до іншого в загальному випадку також відбувається з кінцевою швидкістю. Крім того, деформування може викликати необоротне руйнування структури, а отже, і необоротну зміну реологічних властивостей. Ці причини й приводять до гістерезисних явищ.

Досягнення сталих режимів плину у випадку пластичних дисперсних систем може бути дуже тривалим процесом, тому в працях, що мають практичні цілі, досліди часто проводять у нерівноважних умовах, і певний відрізок кривої плину проходять за обмежений період часу. Очевидно, що одержана в таких умовах характеристика в'язкісних властивостей матеріалів, що руйнуються оборотно й необоротно, й оцінка глибини цього руйнування на підставі виміру петель гістерезису є нестрогими.

Певне уявлення про те, як для практичних цілей використати вимірення гістерезисних петель, можна одержати з наукових праць М.П. Воларовича й Р. Вельтмана.

Для пружно-пластично-в'язких тіл руйнування структурного каркаса може й не привести до втрати ними цілісності внаслідок наявності в них рідкого дисперсного середовища й нещільного прилягання часток дисперсної фази, що перебувають під впливом броунівського руху. Під час переходу через межу міцності відбувається перетворення такого роду систем із твердих тіл на рідини, здатні деформуватися необмежено довго без втрати ними цілісності навіть за високих напруг зсуву.

Процес зміни структури пластичних систем, що супроводжується більш-менш різким зниженням опору під час переходу через максимум на кривій  $\sigma(\varepsilon)$  (напруга зсуву від деформації), Г.В. Виноградов запропонував називати переходом через межу зсувної міцності.

Поняття межі зсувної міцності приходить на зміну поняттю граничної напруги зсуву, що було введене в реологію Бінгамом, хоча вже наприкінці минулого сторіччя Шведовим була доведена доцільність використання величини, що має значення граничної напруги зсуву. Характеристика матеріалів за граничною напругою зсуву доцільна, якщо їхнє поведіння за сталого режиму плинину описується рівнянням Бінгама–Шведова.

Для опису реологічних властивостей різних матеріалів, що легко деформуються, М.П. Воларович у великій кількості праць з успіхом використав поняття граничної напруги зсуву, пластичної (бінгамівської) в'язкості пластичності.

За постійних і малих напруг і градієнтів швидкості під час деформації структури в ній, імовірно, має місце ефект орієнтації часток у площинах зсуву, що зближує частки, збільшує сили міжмолекулярних зв'язків і зміцнює структуру. У разі подальшого збільшення діючих напруг і швидкостей деформації відбувається

часткове руйнування зв'язків і ослаблення структури, що легко досягається в полярних структур. Структури, що мають полярні й водневі зв'язки, а також високу еластичність, наприклад білки, руйнуються складніше. Еластичні структури здатні компенсувати напругу, яка виникає в них під час деформацій. Деякі структури мають властивість ділатенції, тобто здатність зміцнюватися в досить великих межах зростаючої зовнішньої напруги. У цьому випадку розвивається внутрішня поверхня часток структури шляхом деформування. Витримування більшості структур після їхньої обробки супроводжується відновленням зруйнованих зв'язків з утворенням нової рекомбінованої або вторинної структури.

Вторинні структури, отримані з «укорочених» часток полімеру, можуть бути більш щільними й міцними, ніж первинні. Зміцнення деформацією легко спостерігається в результаті багаторазових випробувань зсувом того самого зразка структури.

Однією з основних вимог під час виробництва багатьох продуктів є забезпечення заданої консистенції. Консистенція є складним показником, що входить у систему органолептичної оцінки якості харчових виробів. Вона визначається комплексом об'єктивних структурно-механічних характеристик продуктів – граничною напругою зсуву, ефективною в'язкістю (за певної швидкості зсувної деформації), адгезійною здатністю (липкістю) тощо. Отже, для забезпечення технологічно прийнятних споживчих властивостей розроблюваних харчових виробів необхідно домагатися того, щоб значення наведених вище структурно-механічних характеристик потрапляли в задані заздалегідь інтервали. Цього можна досягти двома основними шляхами: підбиранням відповідного компонентного складу (рецептури) виробів і належним вибором режимних параметрів технологічних процесів готування виробів. У науковій літературі містяться результати досліджень різних авторів з кожного із цих перспективних напрямів.

## 4.2. Вплив розміру часток дисперсної фази на структурно-механічні властивості харчових продуктів

Під час утворення коагуляційної сітки й окремих її елементів (агрегатів або ланцюжків) у контакті між частками залишається досить тонкий рівноважний прошарок рідкого дисперсійного середовища, товщина якого відповідає мінімуму вільної енергії системи. Саме завдяки наявності тонких стійких прошарків рідкого середовища в ділянках коагуляційного зчеплення, що перешкоджають подальшому зближенню часток, коагуляційні структури мають характерні механічні властивості. Ці властивості значною мірою залежать від розміру часток дисперсної фази, що впливає на товщину й стійкість утворених рідких прошарків.

Найбільший розвиток коагуляційних структур відповідає достатній ліофільності, тобто малому середньому значенню міжфазної питомої вільної енергії. Значення величини цієї енергії залежить, разом з іншими параметрами, і від розміру часток дисперсної фази пастоподібних концентратів напоїв (ПКН).

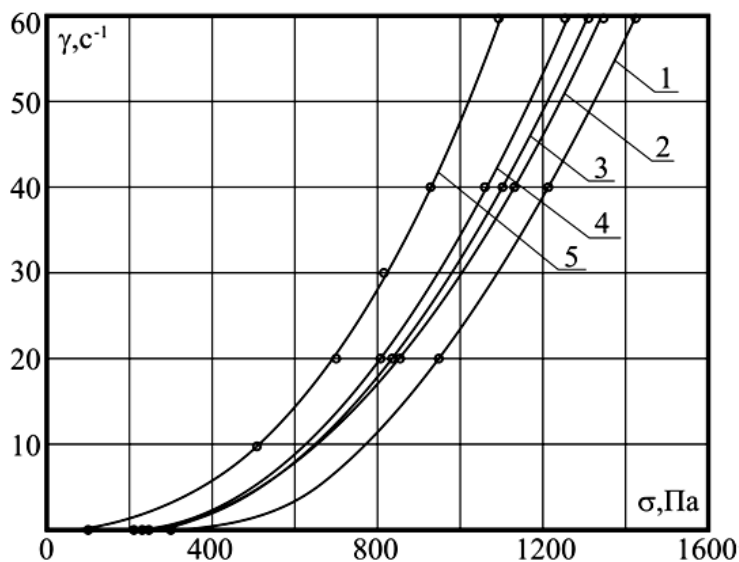


Рисунок 4.8 – Залежність швидкості зсуву ПКН від напруження зсуву за різного розміру часток, мм: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4

Розмір твердих часток високов'язких продуктів, зокрема ПКН, впливає на витрати енергії та ефективність процесів їх виробництва, таких як перемішування, теплообмін, транспортування трубами й плин у нагнітачах.

У результаті досліджень були отримані залежності напруження зсуву  $\sigma$ , Па, й ефективної в'язкості  $\eta_{ef}$ , Па·с, від швидкості

зсуву  $\gamma, c^{-1}$  (рис. 4.8). За різного розміру часток кожна точка експериментальних кривих становила параметр, узятий як середнє арифметичне вимірів для даного ПКН. Отримані реограми дозволили розрахувати основні характеристики ПКН: граничну напругу зсуву ( $\sigma_0, \text{Па}$ ), в'язкість при одиничній швидкості зсуву  $V$ , динамічну напругу зсуву ( $\sigma_\partial, \text{Па}$ ) і пластичну в'язкість ( $\eta_{пл}, \text{Па}\cdot\text{с}$ ). Визначення граничної напруги зсуву  $\sigma_0$  дублювали замірами на конічному пластометрі КП-3.

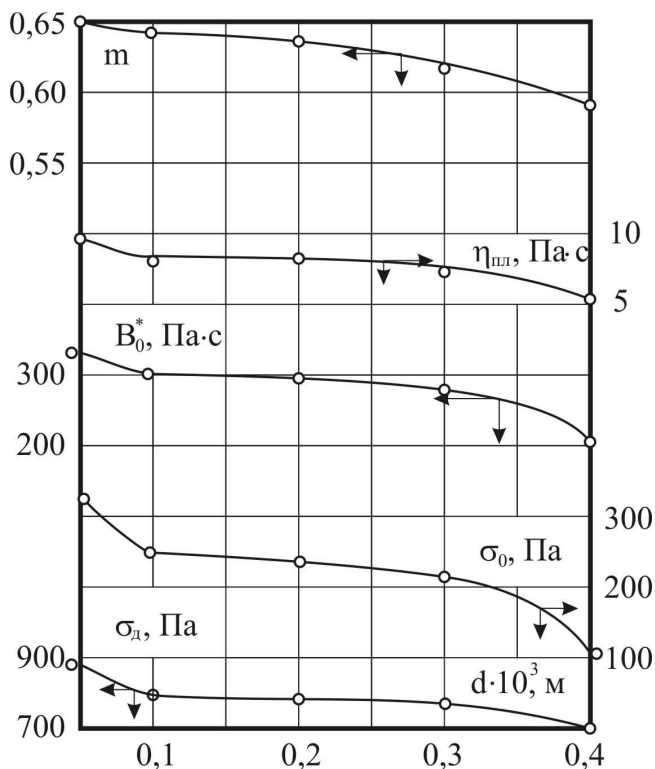
Зменшення розміру часток дисперсної фази в коагуляційних структурах приводить до збільшення контактів часток і підвищення міцності цих контактів. Крім того, під час здрібнення часток пастоподібного концентрату змінюються форма часток (співвідношення діаметра й довжини), їхня питома поверхня й товщина рідинних прошарків.

На початку здрібнення в масі пастоподібного концентрату переважають частки складної витягнутої форми, діаметр яких є малим порівняно з довжиною. Хаотичне розташування таких часток у масі матеріалу створює значні проміжки між ними, частково заповнені рідким дисперсійним середовищем.

У разі зменшення розміру часток під час здрібнювання, зменшується відношення довжини частки до її діаметра, що приводить до зменшення проміжків між ними й більш повного заповнення їх дисперсійним середовищем. При цьому товщина прошарків зменшується, але збільшується кількість контактів між частками коагуляційної структури й сила їхньої взаємодії, що підвищує в'язкість і міцність ПКН.

Як видно з графіків (рис. 4.9) усі структурно-механічні характеристики ПКН зростають зі зменшенням розміру твердих часток від 0,4 до 0,05 мм. Темп руйнування структури  $m$  змінюється від 0,58 до 0,65, тобто на 12%.

Пластична в'язкість  $\eta_{пл}$  збільшилася з 5,1 до 10 Па·с, а динамічна межа текучості  $\sigma_\partial$  з 700 до 880 Па.



**Рисунок 4.9** – Залежність структурно-механічних характеристик ПКН від розміру часток

вання напою, варто прагнути до максимально можливого зменшення його значень, тому що зі збільшенням розміру твердих часток напій швидше втрачає однорідність структури й розшаровується. Однак слід ураховувати, що витрата енергії в разі збільшення ступеня здрібнювання різко зростає.

Збільшення в'язкісних характеристик ПКН, особливо з розміром часток менш ніж 0,1 мм, приведе до зростання енерговитрат на подальшу переробку пастоподібного концентрату. Витрати потужності на перемішування й втрати тиску на тертя під час транспортування продукту, витрати енергії на приготування напою із ПКН є пропорційними в'язкості продукту. Керуючись принципом енергозбереження, за раціональний розмір твердих часток ПКН варто взяти  $0,1 \pm 0,01$  мм, бо подальше зменшення діаметра часток пов'язане зі значним збільшенням енергетичних витрат і собівартості продукту без будь-якого поліпшення його якості.

Межа текучості  $\sigma_0$  зростає більш ніж у три рази, ефективна в'язкість при одиничній швидкості  $B_0^*$  – на 39%. Збільшення темпу руйнування структури  $m$  свідчить про зміцнення неньютонівських властивостей.

Із графіків видно, що в'язкість структури ( $B_0^*$ ,  $\eta_{пл}$ ) зі зміною розміру часток від 0,3 до 0,1 мм змінюється мало, але різко зростає при розмірах часток менше 0,1 мм. Під час вибору раціонального розміру часток ПКН, що використовується для приготу-

Одним із завдань, які необхідно вирішити в ході розрахунку діючого й проектування нового обладнання для виробництва харчових продуктів, у тому числі цукатів, є встановлення механізму й закономірностей процесів деформації, утворення, розвитку й руйнування дисперсних структур того або іншого типу. Це дозволяє здійснювати спрямоване регулювання структурно-механічних властивостей цукатів у процесі їхнього виробництва. Крім того, такий підхід створює можливість одержувати кінцевий продукт із заздалегідь заданими властивостями.

Як показали експерименти, цукати, отримані за розробленими технологіями на основі здрібненої плодоовочевої сировини (ПОС), мають у більшості випадків коагуляційну структуру. Тільки в деяких випадках (при максимальних значеннях відсоткового вмісту твердої фази) формується конденсаційно-кристалізаційна структура, що характеризується зниженням пластичності й тиксотропного відновлення структури.

Під час утворення коагуляційної сітки в контактi між частками дисперсної фази залишається тонкий рівноважний прошарок рідкої дисперсійної фази. Її товщина відповідає мінімуму вільної енергії системи. При великій товщині рідкого прошарку спостерігається слабке коагуляційне зчеплення часток, міцніше – при найменшій її товщині.

Наявність тонких стійких прошарків рідкої фази в ділянках коагуляційного зчеплення часток, властивого цукатовим масам, що мають високий вміст твердої фази, визначає характерні механічні властивості цукатів, зокрема здатність до вповільненої пружності та яскраво вираженого пружного наслідку.

Важливу роль у формуванні зсувної еластичності коагуляційної структури й інших механічних властивостей цукатів відіграє розмір твердих часток дисперсної фази. Зі збільшенням цього параметра зменшується питома поверхня контакту фаз і одночасно зростає товщина рідинних прошарків між частками. Розмір часток впливає на пластичність, в'язкість і міцність структури цукатової маси. У

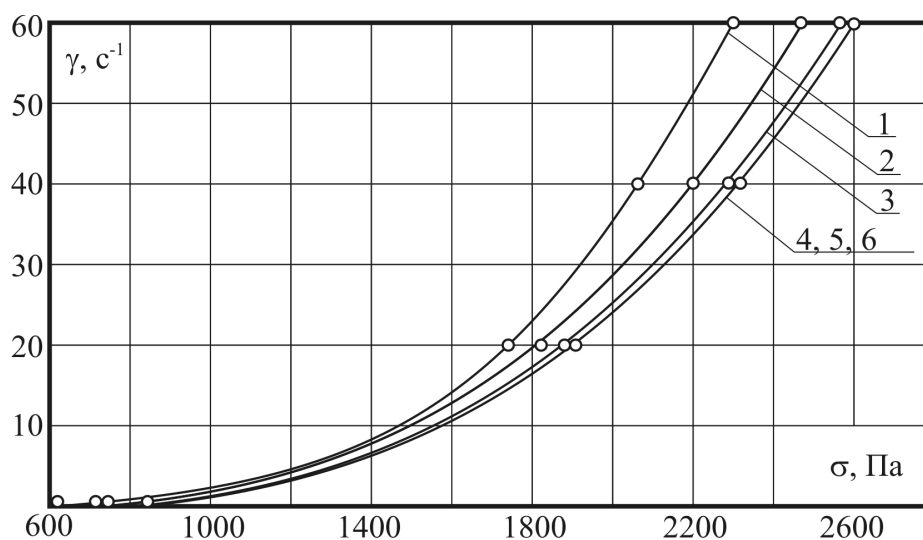
висококонцентрованих коагуляційних структурах (цукатах) залежно від розміру часток формуються фазові або точкові контакти. Від цього залежать розмір площі контактів, їхня якість і, таким чином в'язкість, міцність і еластичність структури. У свою чергу, дисперсність структури цукатової маси можна змінювати в процесах переробки, а отже, можна управляти структурно-механічними характеристиками продукту й прогнозувати задані споживні властивості цукатів.

Для підтвердження висловленого припущення були проведені дослідження із впливу розміру часток дисперсної фази на формування структури й властивості цукатів, виготовлених на основі дробленої плодоовочевої маси.

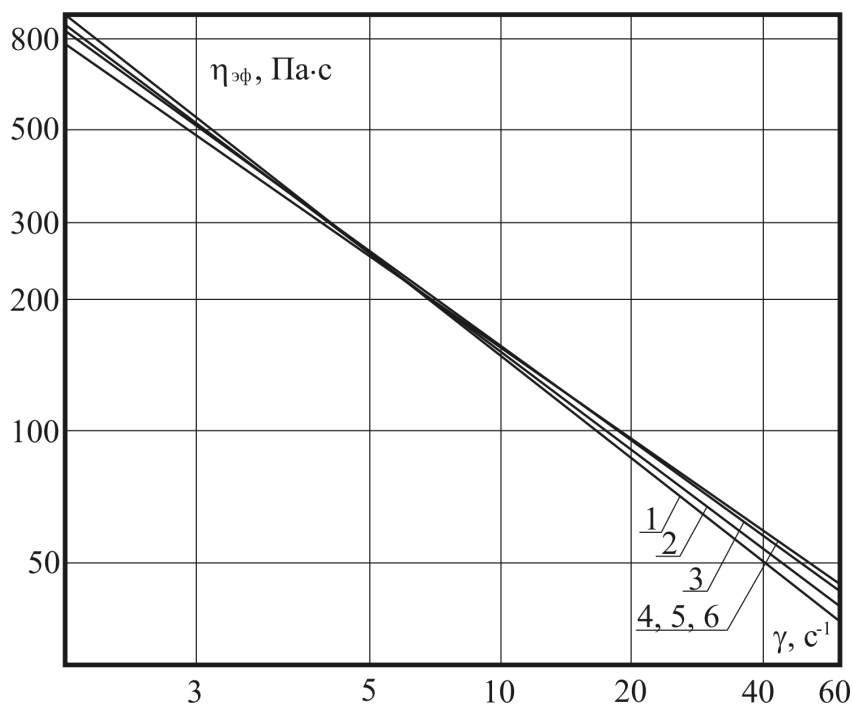
Формування структури й властивості цукатової маси можна проаналізувати за допомогою основних структурно-механічних характеристик. У результаті проведених експериментів були отримані початкові дані, за допомогою яких були побудовані графічні залежності напруги зсуву  $\sigma$  (Па) й ефективної в'язкості  $\eta_{\dot{\gamma}_0}$  (Па·с) від швидкості зсуву  $\dot{\gamma}$  ( $\text{с}^{-1}$ ) для цукатової маси з різним розміром часток дисперсної фази (рис. 4.10, 4.11). У результаті проведених розрахунків були побудовані графічні залежності основних структурно-механічних характеристик цукатів залежно від розміру твердих часток дисперсної фази (рис. 4.12).

Із графіків (рис. 4.10–4.12) видно, що темп руйнування структури  $m$  в разі збільшення розміру часток зменшується від 0,76 до 0,70, що свідчить про зменшення аномальності властивостей ПКН і наближення їх до ньютонівського плинину.

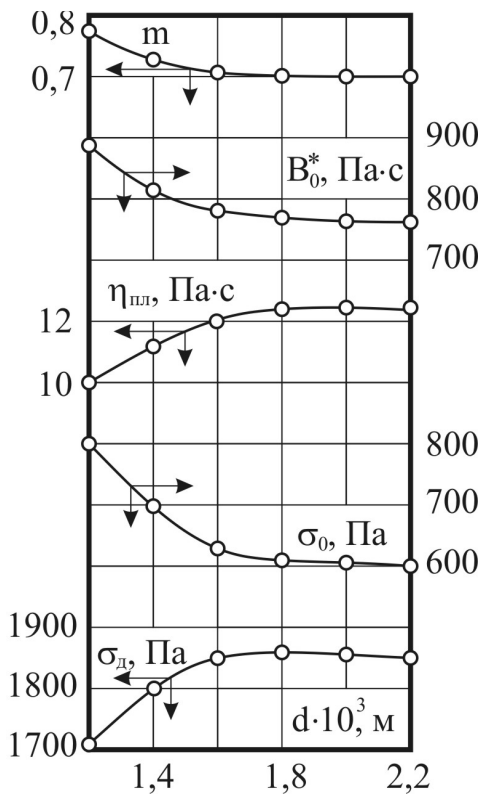




**Рисунок 4.10 – Залежність швидкості зсуву цукатів від напруги зсуву за різного розміру часток  $d_u$ , мм: 1 – 1,2; 2 – 1,4; 3 – 1,6; 4 – 1,8; 5 – 2,0; 6 – 2,2**



**Рисунок 4.11 – Залежність ефективної в'язкості цукатів від швидкості зсуву за різного розміру часток  $d_u$ , мм: 1 – 1,2; 2 – 1,4; 3 – 1,6; 4 – 1,8; 5 – 2,0; 6 – 2,2**



**Рисунок 4.12 – Структурно-механічні характеристики цукатів за різного розміру часток**

зменшується від 720 до 600 Па, а далі, до значення 2,2 мм, залишається постійним.

Характер зміни значень основних структурно-механічних характеристик цукатової маси, як і інших високов'язких неньютонівських рідин, залежно від розміру часток твердої фази варто пояснити особливостями формування висококонцентрованих коагуляційних структур, до яких вони належать. Зазначена зміна структурно-механічних характеристик відбувається залежно від співвідношення фазових і точкових контактів високов'язкої маси, що формуються. У разі зменшення розміру твердих часток і, відповідно, збільшення кількості фазових контактів структура в'язкої неньютонівської рідини стає міцнішою, енергія зв'язку в контактах зростає, а тиксотропне відновлення структури зменшується.

В'язкість цукатів при одиничній швидкості зсуву ( $B_0^*$ , Па·с) у разі збільшення розміру твердих часток зменшується з 830 до 770 Па·с, а потім, під час подальшого збільшення розміру часток до 2,2 мм, залишається практично незмінною. Значення пластичної в'язкості  $\eta_{\text{пл}}$ , Па·с, також зменшується. Динамічна межа текучості  $\sigma_0$ , Па, плавно зменшується в розглянутому діапазоні зміни розміру часток від 1,2 до 2,2 мм. Із точки зору вад міцності цукатової маси найбільш характерними параметрами є межа текучості  $\sigma_0$  та одинична в'язкість  $B_0^*$ .

Так само, як і під час зміни в'язкості, значення  $\sigma_0$  в разі збільшення розміру часток від 1,2 до 1,8 мм різко

Просторові дисперсні структури різних типів дуже розрізняються за своїми термодинамічними властивостями.

Коагуляційні структури мають відносний мінімум вільної енергії, тобто є найбільш стійкими за умов найбільшої механічної міцності – найменшого тиксотропного зміцнення. Конденсаційно-кристалізаційні структури, що утворюються в умовах досить високого перенасичення, наприклад унаслідок зрощення твердих часток (кристалів), можуть виявити досить високу механічну міцність, але є термодинамічно нестійкими.

Багато цукеркових і цукатових мас мають коагуляційну структуру, але можуть за певного ступеня концентрації виявляти й властивості конденсаційно-кристалізаційних систем. Для коагуляційних структур зсувна висока еластичність спостерігається навіть при зовсім твердих частках дисперсної фази, що утворюють просторову сітку. Високоеластична властивість коагуляційних структур пов'язана із взаємною орієнтацією анізотричних часток – паличок, пластинок або ланцюжків, утворених ізометричними частками в напрямку зсуву.

На властивості міцності й високої еластичності високов'язких неньютонівських рідин у разі зміни розміру часток дисперсної фази впливає насамперед товщина утворюваного прошарку дисперсної фази. Чим менший розмір часток, тим товщина прошарку менша, а в'язкість і міцність структури більші. Вибір раціонального розміру твердих часток високов'язких неньютонівських рідин пов'язаний із двома чинниками: енерговитратним і органолептичним. Органолептичні властивості трохи зростають зі зменшенням розміру часток, бо при цьому структура продукту стає більш однорідною. Проте в разі зменшення розміру часток у процесі здрібнення значно збільшуються витрати енергії. Зі зменшенням часток дисперсної фази, як показав аналіз експериментальних даних (рис. 4.12), починаючи з діаметра 1,8 мм, різко зростають в'язкість, і характеристики міцності цукатової маси, що приводить до

збільшення енерговитрат у процесах перемішування, транспортування по трубах і формування. Отже, грунтуючись на результатах експериментів, раціональним розміром твердих часток цукатової маси слід вважати  $1,8 \pm 0,1$  мм.

### **4.3. Вплив вологовмісту на структурно-механічні властивості харчових продуктів**

Одним із найважливіших параметрів, що впливають на технологічні особливості виробництва високов'язких неньютонівських рідин, отриманих на основі плодово-ягідного пюре, а також на їхні споживні властивості, є відсотковий вміст сухих речовин. Вплив вмісту вологи в продукті проявляється через зміну структурно-механічних характеристик даного матеріалу. У ході виробництва цукатів за розробленою технологією прийнятний вміст сухих речовин може коливатися від 84 до 88%. За меншого вмісту сухих речовин сформовані брикети або цукерки із цукатової маси погано зберігають форму. Якщо вміст сухих речовин перевищує 88%, то явно якісно змінюється структура цукатової маси: різко знижується еластичність продукту, зникає тиксотропне відновлення структури, з'являються тріщини внаслідок виникнення небезпечних внутрішніх напружень. Характер зв'язків змінюється й, відповідно до теорії П.О. Ребіндера, формується конденсаційно-кристалізаційна структура високов'язких неньютонівських рідин.

Зі збільшенням об'ємного вмісту дисперсної фази, а отже, в'язкості й міцності коагуляційної структури вище певної межі, механічне руйнування цієї структури перестає бути оборотним – тиксотропним. Поки розриви просторової сітки відбуваються в пластично-в'язкому середовищі, без порушення суцільності, спонтанна тиксотропна структури ще зберігається. У разі подальшого зниження вмісту рідкого середовища міцність дисперсної структури може відновлюватися після руйнування тільки під напругою, в

умовах пластичної деформації, що забезпечує повний контакт по всій поверхні розриву.

У ході подальшого ущільнення системи й видалення рідкого дисперсійного середовища випарюванням – при збільшенні кількості зв'язків у одиниці об'єму й зменшенні товщини прошарків між частками – зникає високоеластичність, а потім уже не тільки тиксотропно-кристалізаційні, а й пластичність.

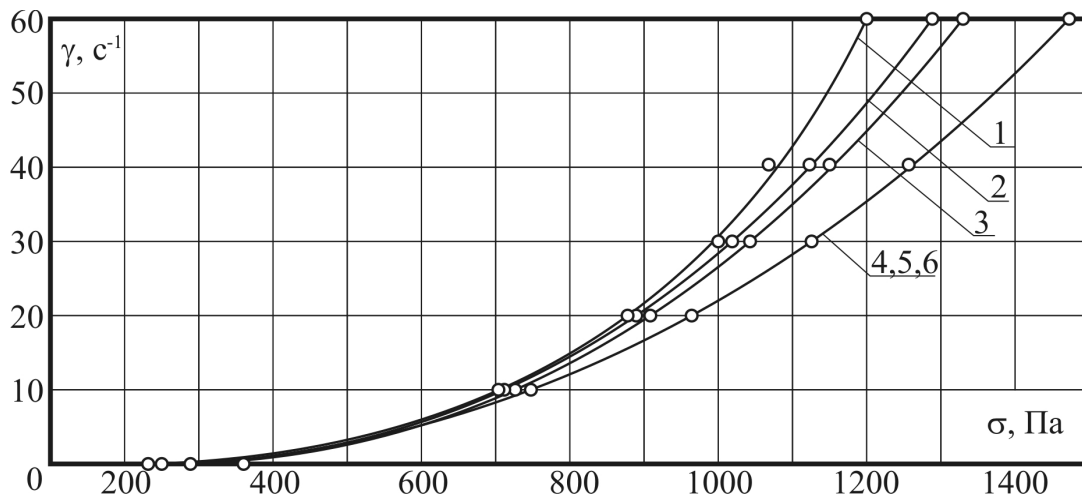
У виробництві високов'язких неньютонівських рідин, зокрема ПКН, велике значення має кінцевий вміст сухих речовин у продукті. Величина цього параметра для ПКН може коливатися в межах від 60 до 80% маси.

Зазначений діапазон вмісту сухих речовин у ПКН обумовлений наступним. Якщо значення цього параметра менше 60%, отриманий продукт ПКН вимагає додаткової теплової обробки й герметичного впакування для забезпечення необхідного строку зберігання. За вмісту сухих речовин у ПКН більше 80% погіршуються технологічні властивості концентрату під час приготування з нього напою. У цьому випадку різко зростають час і витрати енергії на розчинення ПКН у воді.

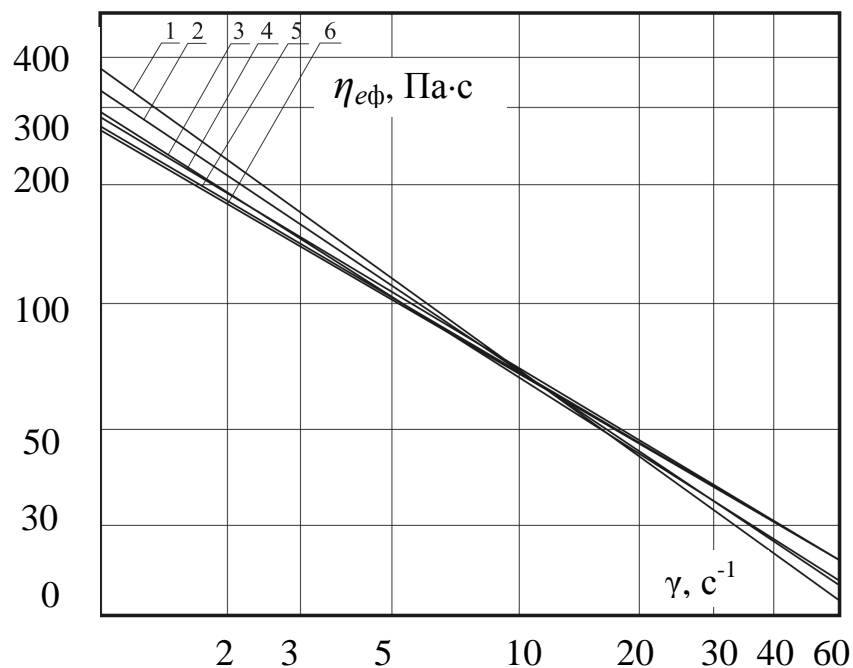
Структурно-механічні властивості об'єктивно характеризують якісний стан ПКН, що залежить від вмісту сухих речовин, температури й розміру часток. За результатами досліджень були розраховані основні реологічні параметри залежно від вмісту сухих речовин ПКН (рис. 4.13 – 4.15).

Аналіз результатів експериментів (рис. 4.15) показав, що зі збільшенням відсоткового вмісту сухих речовин у ПКН, як і в інших високов'язких неньютонівських рідин, усі основні параметри структурно-механічних властивостей продукту змінюються. Однак у діапазоні зміни вмісту сухих речовин 60...70%, значення структурно-механічних властивостей змінюються незначно й плавно. Темп руйнування структури  $t$  зростає, що свідчить про зміцнення структури, посилення твердоподібності ПКН. Пластична в'язкість  $\eta_{пл}$  зменшувалася. Ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву

$B^*$  зросла лише на 8%. Динамічна межа текучості  $\sigma_d$  залишалася практично постійною, близько 800 Па.



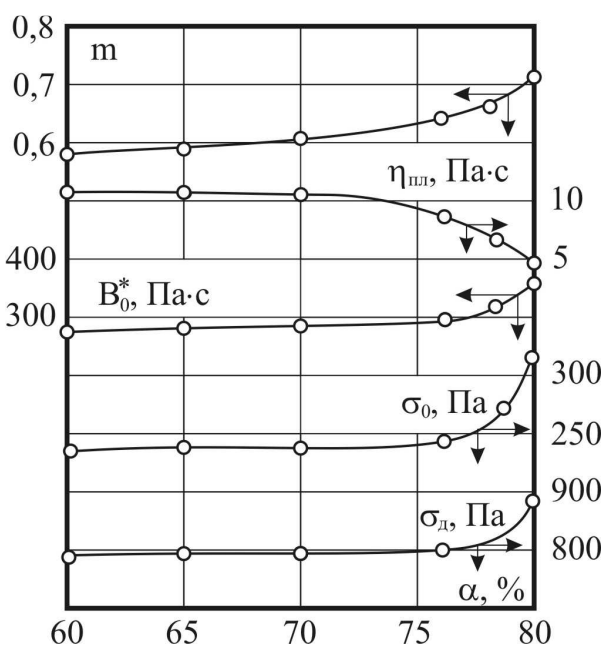
**Рисунок 4.13 – Залежність швидкості зсуву від напруги зсуву ПКН за різного вмісту сухих речовин  $\alpha$ , %: 1 – 80; 2 – 78; 3 – 76; 4 – 70; 5 – 65; 6 – 60**



**Рисунок 4.14 – Залежність ефективної в'язкості від швидкості зсуву ПКН за різного вмісту сухих речовин  $\alpha$ , %: 1 – 80; 2 – 76,5; 3 – 76; 4 – 70; 5 – 65; 6 – 60**

Межа текучості  $\sigma_0$  збільшилася в цьому діапазоні лише на 3%. У діапазоні від 76 до 80% сухих речовин спостерігалася значна зміна всіх структурно-механічних характеристик ПКН. Темп руйнування структури збільшився на 28%.

Пластична в'язкість зменшилася, у той час як динамічна межа текучості збільшилась. Найбільше зросли значення параметрів  $B_0^*$  і  $\sigma_0$ . Таким чином, результати експериментів показали, що в діапазоні 60...70% сухих речовин в'язкісні та міцнісні характеристики ПКН змінюються мало, а в інтервалі 76...80% сухих речовин в'язкість



**Рисунок 4.15 – Структурно-механічні характеристики ПКН із різним вмістом сухих речовин**

$B_0^*$  і міцність структури  $\sigma_0$  різко зростають. Зі збільшенням в'язкості енергетичні витрати під час переробки продукту (транспортування, перемішування, дозування) зростають, крім того, при більших значеннях цього параметра у 2–3 рази збільшуються час і витрати енергії на приготування напою із ПКН. Таким чином, ураховуючи принцип енергозбереження, за раціональне значення цього параметра беремо  $76 \pm 1\%$ .

#### **4.4. Вплив тривалості зберігання на структурно-механічні властивості харчових продуктів**

Під час розробки технологічних процесів виробництва ПКН і цукатів необхідно було визначити, як змінюються органолептичні й пов'язані з ними структурно-механічні властивості цукатів протягом тривалого часу зберігання. Структура цукатової маси й ПКН, як і

інших продуктів, із часом зазнає змін, які можуть бути позитивними або негативними. Ці зміни можна аналізувати і, що важливіше, прогнозувати за допомогою основних структурно-механічних параметрів.

Вивчення основних закономірностей процесів структуроутворення в дисперсних системах, до яких належать цукати й ПКН, кінетики й механізму цих процесів дозволяє, змінюючи інтенсивність і тривалість перемішування й концентрування, ущільнення й формування продукту, цілеспрямовано регулювати його структурно-механічні властивості й одержувати продукт із заздалегідь заданими, прогнозованими властивостями.

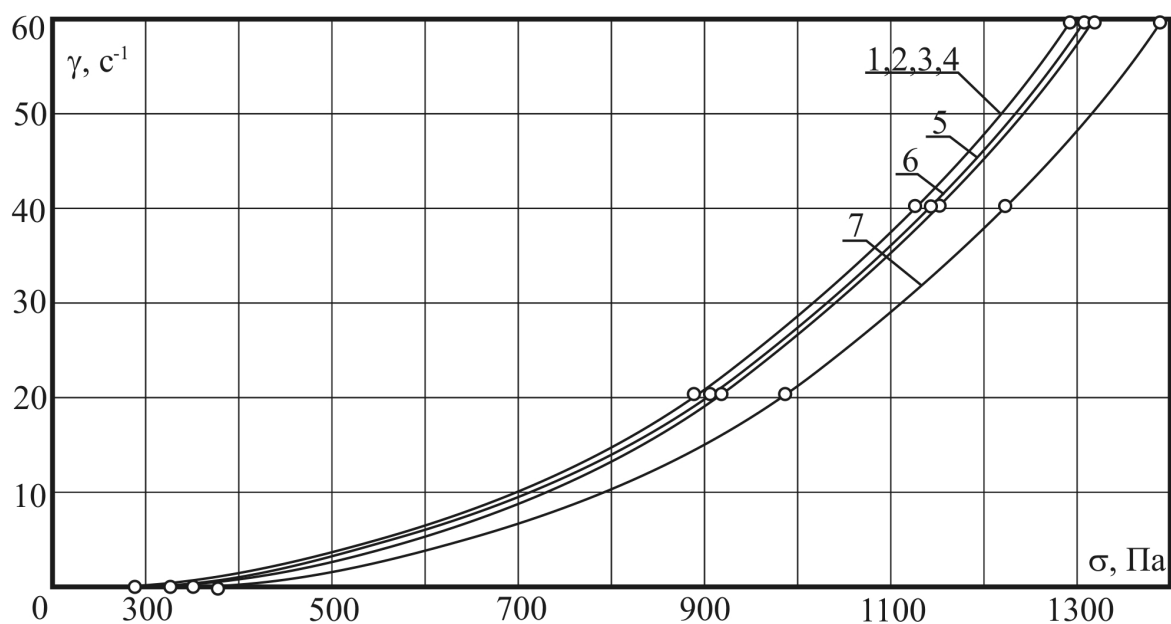
За результатами експериментів будували реограми (рис. 4.16) за середніми значеннями точок для одинадцяти ПКН. За реограмами ПКН були визначені значення граничної напруги зсуву  $\sigma_0$ , динамічної граничної напруги  $\sigma_\delta$ , пластичної в'язкості  $\eta_{пл}$ .

Залежності ефективної в'язкості від швидкості зсуву ПКН, як і інших високов'язких неньютонівських рідин, що підпорядковуються степеневій залежності, у логарифмічних координатах становлять прямі лінії з від'ємним нахилом (рис. 4.17). За цими графіками й були визначені значення  $B_0^*$  і  $m$ .

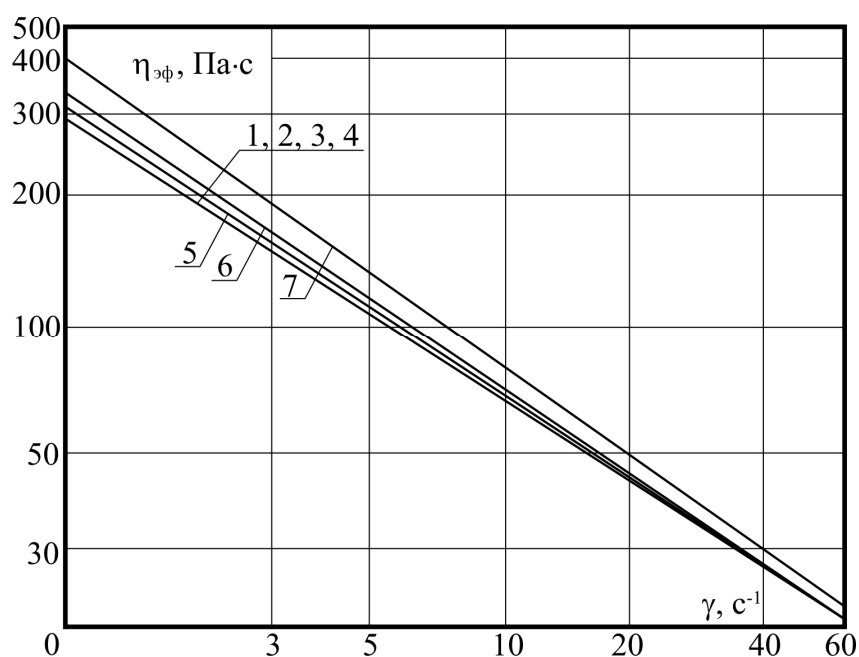
За період тривалості зберігання від 0 до 30 тижнів простежувалася зміна значень основних реологічних характеристик. Результати експериментів наведено на графіках (рис. 4.18).

На графіках (рис. 4.16, 4.17) чітко простежуються два основних періоди зміни характеристик ПКН. Перший період тривалості зберігання становить 15 місяців. Протягом нього всі структурно-механічні властивості ПКН залишаються без змін. Так, темп руйнування структури  $m=0,64$ , пластична в'язкість  $\eta_{пл}=7,74$  Па·с, ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву  $B_0^*=295$  Па·с, гранична напруга зсуву  $\sigma_0=243$  Па, динамічна гранична напруга зсуву  $\sigma_\delta=835$  Па.

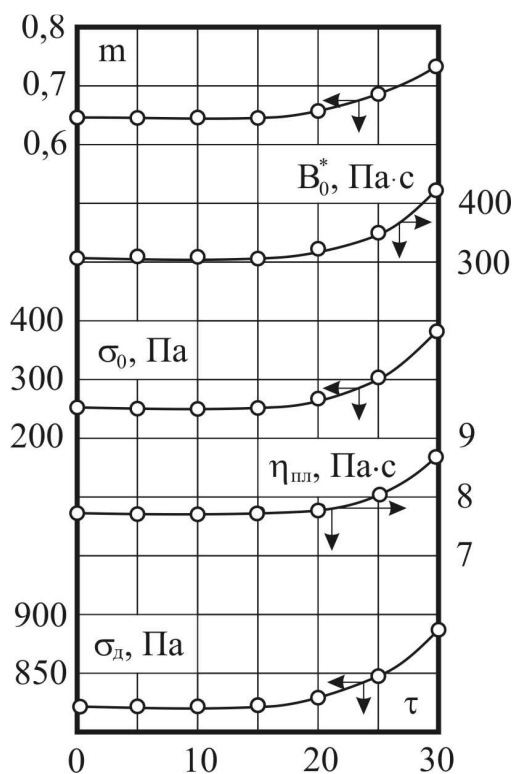




**Рисунок 4.16 – Залежність швидкості зсуву від напруги зсуву ПКН за різної тривалості зберігання  $\tau$  (місяців): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25; 7 – 30**



**Рисунок 4.17 – Залежність ефективної в'язкості ПКН від швидкості зсуву за різної тривалості зберігання  $\tau$  (місяців): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25; 7 – 30**



**Рисунок 4.18 – Структурно-механічні характеристики ПКН за різної тривалості зберігання  $\tau$ , місяців**

Від шістнадцятого місяця зберігання розпочинається другий період, коли значення всіх основних структурно-механічних характеристик ПКН починають зростати. За досліджений період часу, від 15 до 30 місяців, темп руйнування структури  $m$  збільшився від 0,64 до 0,72. Таке збільшення характеризує посилення аномальних, неньютонівських властивостей ПКН. Пластична в'язкість  $\eta_{пл}$  зросла на 12,4%, ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву  $B^*_0$  збільшилась на 29,8%. Другий період зберігання характеризується ознаками «старіння» структури ПКН. На графіках (рис. 4.16–4.18)

спостерігається значне зростання динамічної межі текучості  $\sigma_0$ , яка збільшила своє значення на 5%. Найбільш значущою характеристикою в'язкісних властивостей структурованих продуктів є ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву  $B^*_0$ . Її величина у другому періоді значно збільшилась, при цьому процес розчинення концентрату під час виготовлення напою займає в 2–3 рази більше часу, що приводить до додаткових витрат енергії. Таким чином, раціональним граничним терміном зберігання ПКН варто обрати  $15 \pm 0,5$  місяців.

Подібні дослідження були проведені й для інших високов'язких неньютонівських рідин.

Такі зміни основних реологічних характеристик цукатів під час тривалого зберігання свідчать про значні зміни в структурі продукту. Твердоподібність і в'язкість збільшилися, підвищилася крихкість

цукатової маси. За цих умов відбувається перехід від одного реологічного типу структури до іншого. Ребіндер П.О. показав здійсненність безперервного переходу від коагуляційних до конденсаційно-кристалізаційних структур.

Конденсаційно-кристалізаційні структури, на відміну від коагуляційних, утворюються хімічними силами головних валентностей під час безпосереднього зрощення кристалів нової фази, що виникає. Зрощені кристали утворюються з перенасичених розчинів тільки в разі досить високих перенасичувань і є термодинамічно нестійкими внаслідок нерівномірності ділянок зрощення кристалів.

Під час зберігання цукатів унаслідок перенасичування рідкого прошарку, що зв'язує тверді частки клітковини, відбувається кристалізація з виділенням кристалів цукру у вигляді нової фази. У процесі зберігання фасованих цукатів товщина рідких прошарків між частками дисперсної фази зменшується. Унаслідок поступового зневоднення цукатової маси спостерігається безперервний перехід від м'якої високоеластичної коагуляційної структури до високоміцної крихкої структури, з'являються тріщини в продукті.

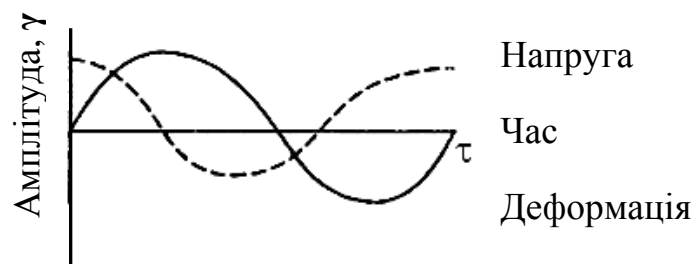
Дослідження впливу терміну зберігання на структурно-механічні властивості цукатів, отриманих за новою технологією, тривало 10 років. Наприкінці цього строку цукати набули конденсаційно-кристалізаційної структури. Вони стали досить крихкими, втратили еластичність. Межа текучості  $\sigma_0$  досягла значення 2500 Па. Цукати до цього часу втратили більшу частину вітамінів і органолептичних властивостей. Таким чином, рекомендований термін зберігання ПКН і цукатів становить  $15 \pm 0,5$  місяців.

#### **4.5. Динамічні властивості харчових продуктів**

В усіх раніше розглянутих способах досліджень харчові продукти піддавалися покроковим змінам  $\gamma$  (або  $\tau$ ) і вимірам напруг (або

деформацій) як функції від часу. У вивченні реології харчових продуктів корисною процедурою є випробування на періодичне деформування.

Якщо реологічне поведіння вивчається в динаміці, то напруга або деформація змінюються згодом синусоїдально, із заданою частотою  $\omega$ . Використання подібних динамічних тестів харчових продуктів супроводжується розробкою дешевих динамічних реометрів. Осциляція – це неруйнівний метод дослідження структури харчових продуктів, що ідеально підходить для виміру структурних змін (наприклад, утворення гелю або тиксотропного відновлення). Подібно повзучості, вона дає інформацію й про в'язкопружне поведіння. Завдяки застосуванню таких методів, особливо корисних для малих значень часу, були визначені деякі реологічні властивості харчових продуктів. На рис. 4.19 наведено типові синусоїдальні зміни напруги й деформації.



**Рисунок 4.19 – Реакція харчових продуктів на динамічний тест**

$$\gamma^* = \gamma_0 \sin(\omega t), \quad (4.47)$$

де  $\gamma^*$  – комплексна деформація.

Якщо амплітуда цієї комплексної деформації  $\gamma_0$  досить мала, то напруга зсуву може бути записана як

$$\sigma^* = \gamma_0 \sin(\omega t + \alpha), \quad (4.48)$$

де  $\sigma^*$  – комплексна напруга;

$\gamma_0$  – амплітуда напруги зсуву;

$\alpha$  – фазовий зсув деформації.

Рівняння (4.47) і (4.48) можуть бути перетворені на функції, що мають точне фізичне значення. Таким чином,  $\sigma^*$  може бути записана як сума доданків, що перебувають у фазі й поза фазою, деформації:

$$\sigma = \gamma_0 [E_c' \cdot \sin(\omega t) + E_c'' \cdot \cos(\omega t)], \quad (4.49)$$

$$\sigma = \gamma_0 [\eta' \cdot \sin(\omega t) + \eta'' \cdot \cos(\omega t)], \quad (4.50)$$

де  $E_c'$  і  $E_c''$  – відповідно модулі збереження й втрати зсуву;

$\eta' = E'/\omega$  – відношення внутрішньофазової напруги з даною деформацією до швидкості деформації;

$\eta'' = E''/\omega$  – відношення позафазової напруги під кутом  $90^\circ$  із даною деформацією, поділене на швидкість деформації.

Абсолютна амплітуда комплексної в'язкості дорівнює

$$\eta^* = (\eta' + \eta'')^{1/2}. \quad (4.51)$$

Рівняння (4.49) і (4.50) можуть бути зведені до системи

$$E_c'(\omega) = (\tau_0/\gamma_0) \cos \alpha, \quad (4.52)$$

$$E_c''(\omega) = (\sigma_0/\gamma_0) \sin \alpha. \quad (4.53)$$

Можна знайти також комплексний модуль:

$$|E_c^*| = (E_c'^2 + E_c''^2)^{1/2}. \quad (4.54)$$

І, нарешті, комплексний модуль повзучості визначається таким чином:

$$J^* = J' - i'' , \quad (4.55)$$

де  $J'$  – повзучість збереження, що є мірою збереженої й відновленої енергії в кожному циклі;

$J''$  – втрата повзучості, що є мірою енергії, яка виділилася як тепло за кожен цикл.

Зміни  $E_c'$  і  $E_c''$  зі зміною вмісту вологи використовувалися для вивчення характеристик гелю. Якщо  $E_c' \gg E_c''$ , то харчовий продукт поводить себе як тверде тіло; якщо ж  $E_c' \ll E_c''$ , то енергія, що використовується на деформування харчового продукту, витрачається на його плин.

#### **4.6. Вплив температури на реологічні властивості харчових продуктів**

Добре відомо, що температура значною мірою впливає на реологічні властивості матеріалів. Зі збільшенням температури в'язкість дисперсних систем зменшується. Це відзначено в багатьох дослідженнях щодо температурних залежностей в'язкості рідиноподібних речовин. Оскільки механізм прояву в'язкості молекулярний, а енергія молекул пропорційна абсолютній температурі, то витрати енергії на подолання молекулами потенційного бар'єра зменшуються й, отже, в'язкість теж зменшується.

Запропоновано велику кількість теоретичних і експериментальних рівнянь, що описують температурні залежності в'язкості. Найбільш використовуваним є рівняння Френкеля–Ейринга, що пов'язує в'язкість із абсолютною температурою:

$$\eta = A_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4.56)$$

де  $R$  – універсальна газова постійна;

$E_a$  – енергія активації для всіх молекул, що містяться в 1 молі;

$A_0$  – постійна, відповідна теоретичній в'язкості при нескінченно високій температурі.

Для рідких систем у широкій області температур залежність  $\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  є нелінійною. Чим вища температура, тим менше в'язкість залежить від неї. За досить високих температур в'язкість стає практично незалежною від них. Можна припустити, що при цьому енергія активація дорівнює нулю. Тоді відповідно до рівняння  $\eta = A_0$ . Отже, фізичне значення передекспонентного множника  $A_0$  полягає в тому, що він являє собою граничне значення в'язкості при досить високій температурі.

Якщо побудувати залежність логарифма в'язкості від зворотної температури, то в певних температурних межах графік виявиться прямою лінією. Використовуючи цю графічну залежність для більшості рідин, можна одержати прямолінійну залежність.

Дослідження Архарова й Шишкіна показують, що, незважаючи на складні закономірності прояву кінетичних властивостей рідин, їхнє поведження можна описувати експонентними рівняннями. Застосування цих формул до рідин дозволяє розглянути характер зміни енергії активації залежно від зовнішніх умов і пов'язати енергію активації зі зміною міжмолекулярної взаємодії. Великий внесок у теорію в'язкого стану зроблено Г.М. Панченковим.

Значення міжмолекулярної взаємодії та структуроутворення рідин підкреслювалося Ейрингом та ін. Дуже великі значення енергії активації асоційованих рідин і її швидке зменшення зі збільшенням температури вони пояснювали необхідністю в додатковій енергії, що потрібна для утворення «дірки» (для досягнення активованого стану). Ця енергія витрачається для розриву сильних міжмолекулярних зв'язків. Отже, крім нормальної енергії, має бути витрачена додаткова, яку було запропоновано називати «структурною енергією активації». Ця структурна складова енергії активації в'язкого плинду дуже велика в дисперсних колоїдних систем полімерів і їхніх

концентрованих розчинів. Для колоїдних систем ці питання докладно розглянуто Ребіндером і його співробітниками.

Оскільки температура впливає на в'язкість речовин, то під час віскозиметричних досліджень необхідне гарне термостатування продукту, що досліджується, бо в результаті тертя відбувається нагрівання речовини. У фаховій літературі є дані про значний вплив такого нагрівання на в'язкість речовини, що досліджується.

Зсувні властивості продуктів уважаються основними серед інших реологічних характеристик. Вони найбільш яскраво виявляють внутрішню суть об'єкта дослідження. Їх можна використовувати як для контролю якості продукту, так і для розрахунку руху в робочих органах машини. Наприклад, криві плинності, що являють собою залежності між швидкістю зсуву й напругою зсуву, можуть бути використані для вирішення питань, пов'язаних із конструюванням нових машин і модернізацією старих. Швидкість зсуву пов'язана із продуктивністю машин, а напруга зсуву – із тиском. Таким чином, за кривими текучості можна розрахувати тиск, необхідний для створення плинну матеріалу через формувальні органи із заданою швидкістю, а знаючи робочий тиск, можна обчислити навантаження на деталі приводу машини.

Технологія виробництва цукатів передбачає сушіння плодово-ягідної сировини при температурі 40...45° С, здрібнення, з'єднання його із цукровою пудрою, іншими компонентами при тій самій температурі та транспортування цукатової маси для формування й пакування. При цьому зміна температури, як виявилось, істотно впливає на всі процеси виробництва цукатів та інших високов'язких неньютонівських продуктів і в першу чергу на значення структурно-механічних характеристик.

Цукати, отримані за новою технологією ХДУХТ, являють собою складну дисперсну систему. Рідкою фазою є насичений цукровий розчин, у якому природні кислоти й добавлена лимонна кислота визначають  $pH = 3 \div 4$ . Дисперсною фазою є рослинна клітковина й



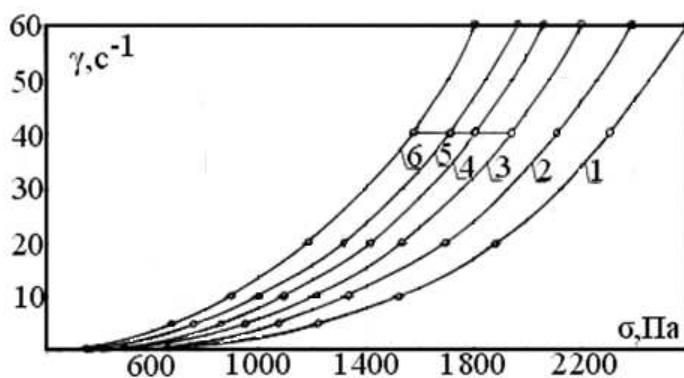
кристали цукру, кількість і розмір яких залежать від температури системи.

Зміна температури значною мірою впливає на структуроутворення коагуляційних систем. З'являється об'ємна структура, що характеризується певними твердоподібними механічними властивостями.

Із літературних даних випливає, що для коагуляційних структур, таких як цукати, збільшення температури приводить до підвищення електроенергетичного потенціалу молекул системи. У цьому випадку має місце порушення енергетичної рівноваги системи, що сприяє ослабленню структурних зв'язків системи й, як наслідок, зменшенню значень структурно-механічних характеристик.

Хоча основні процеси виробництва цукатів здійснюються при температурі до  $45^{\circ}\text{C}$ , у процесі транспортування цукатової маси за допомогою шнекового нагнітача можливе місцеве нагрівання продукту в зоні шнека до  $70^{\circ}\text{C}$ . Цим і пояснюється вибір верхньої температурної межі, прийнятої в дослідженнях. Досліджені цукати мали середній розмір твердих часток  $1,8\text{ мм}$  і вміст сухих речовин  $86\%$  по масі.

На основі отриманих первинних даних були побудовані графічні залежності напруги зсуву й ефективної в'язкості від швидкості зсуву за різних температур. Отримані графічні залежності кривих плинності



**Рисунок 4.20** – Залежність швидкості зсуву від напруги зсуву цукатів за різних температур, К: 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323; 5 – 333; 6 – 343

повних реологічних кривих подано на рис. 4.20, 4.21.

Аналіз графіків (рис. 4.21) показав, що зі збільшенням температури ефективна в'язкість  $\eta_{\text{еф}}$  зменшується. Це пояснюється тим, що кінетична енергія молекули, пропорційна абсолютній температурі  $T$ ,

збільшується, а витрати енергії на одну молекулу знижуються.

Криві залежності  $\eta_{\text{эф}}(\gamma)$  мають досить важливе практичне значення, оскільки визначають раціональні параметри процесів обробки, установлюючи безпосередній зв'язок між характером плинину, ступенем руйнування структури й напругою зсуву.

Зі збільшенням температури для високо-в'язких неньютонівських рідин, таких як цукати, напруга зсуву помітно зменшується (рис. 4.21). Так, при швидкості зсуву  $\gamma=2 \text{ c}^{-1}$  напруга зсуву зменшується на 50%.

Якщо швидкість зсуву  $\gamma=10 \text{ c}^{-1}$  у тому самому діапазоні температур, то напруга зсуву зменшується на 41%. При швидкості зсуву  $\gamma=30 \text{ c}^{-1}$ , за тих самих умов, напруга зсуву, зменшується на 34%.

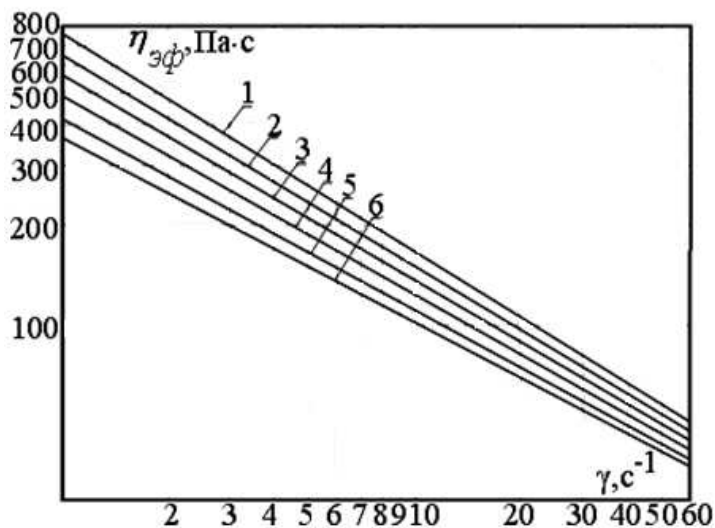


Рисунок 4.21 – Залежність ефективного в'язкості цукатів від швидкості зсуву за різних температур, К: 1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 323; 5 – 333; 6 – 343

Таким чином, найменший ступінь зміни напруги зсуву цукатової маси спостерігається при швидкостях зсуву  $\gamma > 30 \text{ c}^{-1}$ . Аналіз графічних залежностей рис. (4.22, 4.23) показав, що зі збільшенням температури всі структурно-механічні характеристики цукатової маси зменшуються. Це характерно й для інших високов'язких неньютонівських рідин.

Темп руйнування структури  $m$  у діапазоні температур від 293 до 343 К зменшується з 0,7 до 0,6 (рис. 4.22). Характер зміни величини  $m$  лінійний. Така зміна дозволяє зробити висновок про те, що зі збільшенням температури цукатова маса втрачає аномальні

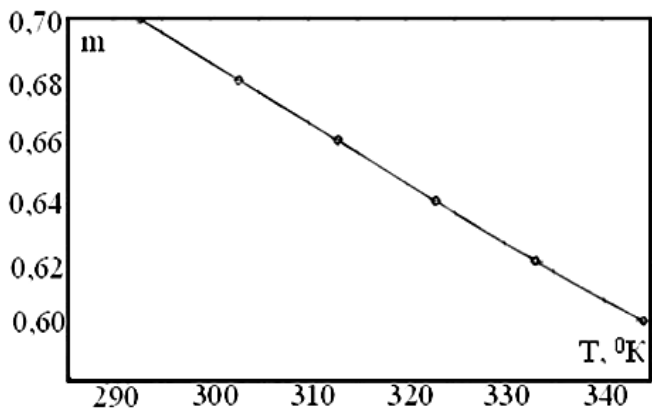


Рисунок 4.22 – Залежність темпу руйнування структури цукатів  $m$  від температури  $T$ , К

властивості й наближається до ньютонівської рідини. Відзначену зміну  $m$  у дослідженнях слід ураховувати. Математична обробка експериментальних даних дозволила апроксимувати залежність  $m$  такою формулою:

$$m = \frac{1,735}{e^{0,0031T}}. \quad (4.57)$$

Іншим важливим структурно-механічним параметром є ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву, яка зі збільшенням температури зменшилася (рис. 4.21) у два рази.

Обробка результатів експериментів дозволила апроксимувати залежність  $B^*$  від абсолютної температури  $T$  таким рівнянням:

$$\frac{B_0^*}{B_{0_{np}}^*} = 0,013 e^{1,5 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (4.58)$$

де  $B_{0_{np}}^*$  – ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву й температурі 343° К.

Зі зміною температури від 293 до 343 К пластична в'язкість  $\eta_{пл}$  цукатів зменшується значно менше, ніж одинична в'язкість  $B_0^*$ , усього на 25%. Це можна пояснити тим, що за підвищеної температури прискорюється розчинення кристалів цукру, наявних у дисперсній фазі.

Температура впливає на граничну напругу зсуву  $\sigma_0$ . Із підвищенням температури на 40 К значення  $\sigma_0$  зменшилося майже у два рази. Темп зміни  $\sigma_0$  у всьому дослідженому діапазоні температур практично однаковий.

Згідно з теорією в'язкопластичних твердоподібних систем гранична напруга зсуву  $\sigma_0$  відповідає напрузі зсуву  $\sigma$ , при якій відбувається різка зміна в'язкості, і є межею переходу від пружних деформацій до процесу плину. Наприклад, якщо температура дорівнює 343 К, то процес плину цукатової маси починається вже при напрузі зсуву 230 Па.

Характер зміни динамічної граничної напруги зсуву  $\sigma_d$  в разі підвищення температури високов'язких неньютонівських рідин має такий самий характер, як і для  $\sigma_0$ . Відзначене різке зниження характеристик міцності високов'язких неньютонівських рідин, таких як цукатова маса, на початковому температурному відрізку можна пояснити підвищенням кінетичної енергії молекул і руйнуванням структурних зв'язків під дією нагрівання. Значне зменшення значення  $\sigma_d$  наприкінці температурного діапазону є наслідком масового розчинення кристалів цукру й збільшення товщини рідинних прошарків.

Аналіз структурно-механічних характеристик цукатів показав, що будь-які зміни температури високов'язких неньютонівських рідин приводять до нестабільності реологічних параметрів. Як видно з результатів досліджень, цукатова маса перебуває у в'язкопластичному стані, з достатньою для формування міцністю, у діапазонах температур від 293 до 303 К. При температурі вище 313 К цукати перебувають у стані, перехідному від в'язкопластичного до в'язкотекучого, із низькою формозберігальною здатністю. Крім того, нестабільність реологічних характеристик навіть у раціональному діапазоні температур дозволяє рекомендувати термостатування процесів формування цукатової маси.

Визначення ефективної в'язкості й інших структурно-механічних параметрів цукатів графічним методом, у разі змін температури в діапазоні 293...343 К й швидкості зсуву від 1 до 60  $\text{с}^{-1}$ , пропонується здійснювати в такий спосіб:

1. Для заданої температури за формулою (4.59) розраховується темп руйнування структури  $m$ .

2. За формулою (4.60), для відомого значення  $B_0^*$  та за даної температури, розраховується ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву  $B_0^*$ .

3. Використовуючи отримані значення темпу руйнування структури  $m$  і ефективної в'язкості при одиничній швидкості зсуву  $B_0^*$ , у логарифмічних координатах будують прямолінійні залежності  $\eta_{\text{еф}}(\gamma)$  для заданих температур.

4. За значеннями ефективної в'язкості  $\eta_{\text{еф}}$  і швидкості зсуву  $\gamma$  будують криву плинину.

5. Отримані графічні залежності  $\eta_{\text{еф}}(\gamma)$  і  $\sigma(\gamma)$  дозволяють розрахувати всі необхідні структурно-механічні характеристики цукатів при заданій температурі.

Результати дослідження можна використати для вдосконалення процесів перемішування, транспортування й формування цукатів під час виробництва, а також для розрахунку й проектування переробного встаткування. Крім того, отримані дані щодо впливу температури на найважливіші реологічні характеристики високов'язких неньютонівських рідин дозволяють здійснювати цілеспрямоване регулювання структурно-механічних властивостей продуктів під час виробництва.

#### **4.7. Залежність реологічних властивостей харчових продуктів від тиску**

Значення в'язкості й інших характеристик, отримані без урахування надлишкового тиску, не можуть бути використані в інженерних розрахунках технологічного встаткування.

Були проведені дослідження реологічних властивостей деяких кондитерських мас (пралінова, шоколадна, вершкова помадки) у діапазоні зміни тиску від 0 до 0,5 МПа. Вибір такого діапазону визначався такими чинниками: у формувальних машинах кондитерського виробництва тиск зазвичай не перевищує 0,5 МПа, крім того, як буде показано нижче, найбільший вплив на абсолютні

значення в'язкісних характеристик мас чинить тиск до 0,1 МПа. Досліди проводили на віскозиметрі РМ-1.

У зв'язку з розробкою нових конструкцій формуючих машин для пралінових сортів цукерок були досліджені такі сорти пралінових мас: «Кара-Кум», «Колосся», «Батончики» і «Чудесниця». Пралінові маси належать до категорії пружно-в'язкопластичних тіл, для яких характерне сполучення пружної й пластичної деформацій. Повна деформація цукеркової маси під час обробки на технологічних машинах визначається її пластичними й в'язкісними властивостями. Процес пластичної деформації пралінової маси, що виникає в результаті силової взаємодії між робочим органом машини й масою, що обробляється, залежить від її пластичної в'язкості й граничної напруги зсуву.

Прийнято віскозиметричні дослідні дані подавати у вигляді реологічних кривих плину, що показують залежність швидкості зсуву від напруги зсуву на стінці обертового ротора віскозиметра. Завдяки дослідженням із плину пралінових мас у ротаційному віскозиметрі був з'ясований лінійний характер цієї залежності при зміні тиску від 0 до 0,2 МПа й швидкості зсуву від 1,5 до 6,5 с<sup>-1</sup>. Отримані результати дозволяють віднести пралінові маси до тіла Бінгама, ламінарний пластично-в'язкий плин якого характеризується зазначеними двома величинами: пластичною в'язкістю  $\eta_{nl}$  і граничною напругою зсуву  $\sigma_0$ .

Наведені дані показують, що з підвищенням тиску  $\eta_{nl}$  й  $\sigma_0$  зростають. Наприклад, зі збільшенням тиску від 0 до 0,05 МПа  $\eta_{nl}$  збільшується в 1,5...2,5 рази, а  $\sigma_0$  у 2...3 рази. У разі підвищення тиску відбувається ущільнення маси, що досліджується, причому графік пресування кондитерських мас не є лінійним, найбільший вплив на густину тиск чинить у межах від 0 до 0,1 МПа. Це зумовлює й змінність впливу тиску на структурно-механічні властивості пралінових мас у досліджуваному діапазоні зміни тисків.

Результати дослідів із праліновими масами для цукерок «Колосся» (жирність 28,8%, вологість 1,8%), «Кара-Кум» (жирність 28,5%, вологість 2,8%), «Батончики» (жирність 27,2%, вологість 1,6%) показали, що тиск дуже впливає на в'язкість, при цьому особливо різке зростання в'язкості спостерігається в разі зміни тиску від 0 до 0,05 МПа. Наприклад, для маси «Кара-Кум» в'язкість при цьому збільшується на 102%, подальше ж підвищення тиску на ту саму величину приводить до зміни в'язкості тільки на 12...20%.

У зв'язку з питаннями транспортування шоколадних мас нами були проведені дослідження реологічних властивостей невальцьованої маси для цукерок «Спорт». У результаті дослідів, проведених на ротаційному віскозиметрі, були визначені такі параметри: напруга зсуву  $\tau$  швидкість зсуву  $\gamma$  й ефективна в'язкість  $\eta_{ef}$ . Випробування проводили при температурі 44° С, що відповідає температурі маси у виробничих умовах. Лінійна залежність  $\gamma = \gamma(\tau)$  при всіх досліджених тисках дозволяє невальцьовані шоколадні маси віднести до бінгамівського тіла. Аналіз результатів дослідів показав, що тиск істотно впливає на реологічні характеристики шоколадних мас, які з його підвищенням збільшуються.

Процес виробництва цукатів пов'язаний із механічною обробкою матеріалів під час змішування, транспортування по трубах, формування тощо. Тиск на цукатову масу з боку робочих органів машин не залишається постійним і змінюється, як правило, за циклічним законом, досягаючи значних величин. Поводження матеріалу в цьому стані характеризують його структурно-механічні властивості, що дозволяють пов'язувати між собою напруги й швидкості деформації в процесі додавання тиску. У більшості випадків під час переробки цукатової маси вплив тиску відбувається в умовах одноосового або всебічного стискання, що приводить до зміни величин реологічних параметрів продукту.

Величини характеристик, отримані за умов атмосферного тиску, що має місце в більшості випадків під час дослідження

в'язкопластичних мас, не виявляють фізичної суті процесів, які відбуваються, і не можуть бути використані в рівняннях під час розрахунку існуючого встаткування та проектування нового.

Отже, для одержання можливості розраховувати встаткування з виробництва цукатів були проведені дослідження основних структурно-методичних параметрів залежно від надлишкового тиску, тобто в умовах, наближених до виробничих. Надлишковий тиск в експериментах змінювали в межах від 0 до 1 МПа. Такий вибір параметра був обґрунтований тим, що у виробничих умовах, під час роботи шнекового нагнітача та транспортування цукатової маси, у більшості випадків спостерігаються саме такі значення тиску.

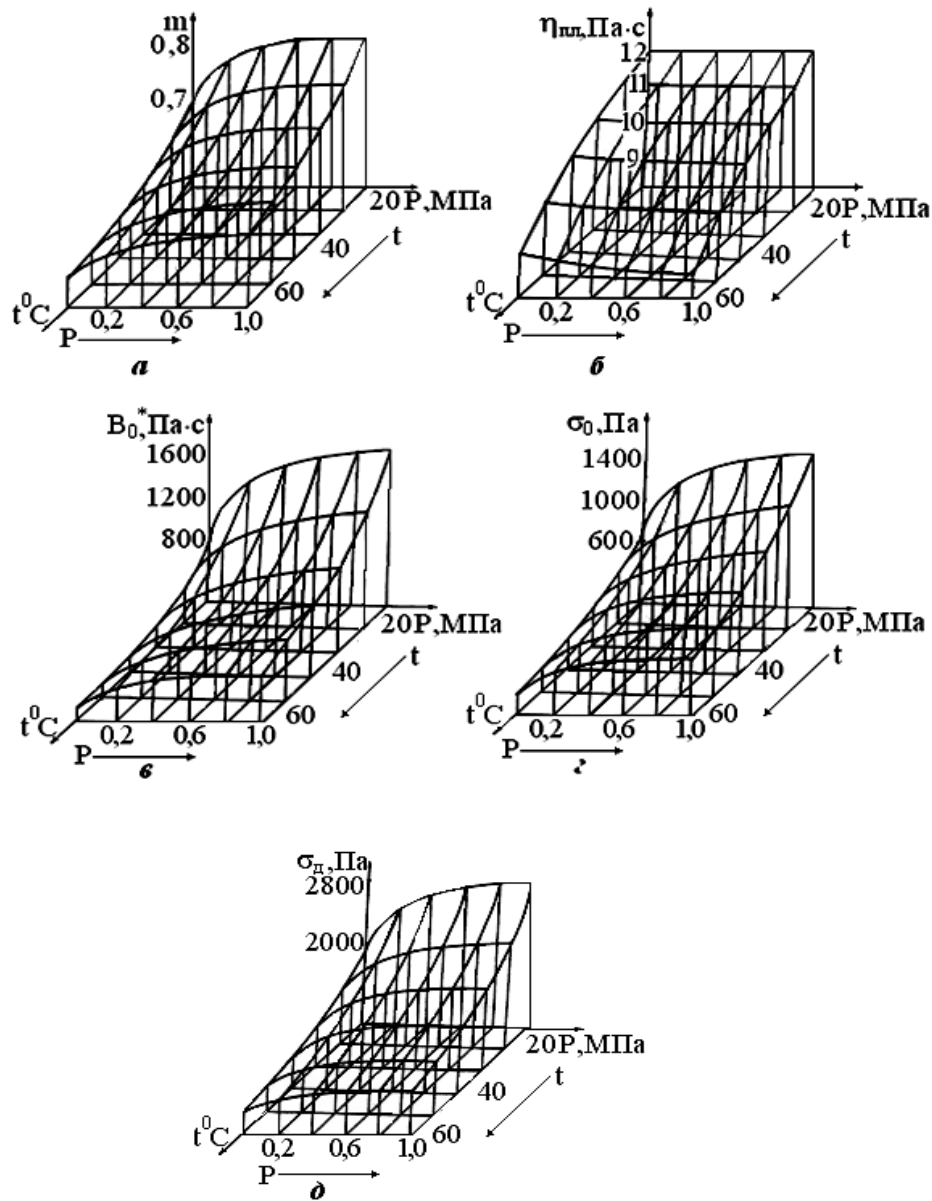
На основі розрахованих значень були побудовані графіки залежності основних структурно-механічних параметрів цукатової маси від надлишкового тиску (рис. 4.23).

Дослідження отриманих результатів показало, що більшість значень реологічних характеристик зі збільшенням тиску зростають. У діапазоні надлишкового тиску від 0 до 1 МПа ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву  $B_0^*$  збільшилася від 770 до 1600 Па·с, причому в діапазоні від 0 до 0,2 МПа відбулася найбільша зміна параметра, на 43%, а від 0,2 до 1 МПа – усього на 15,6%.

Темп руйнування структури  $m$  зі зміною надлишкового тиску від 0 до 1 МПа збільшився на 12%. Таке поведіння цукатової маси під впливом тиску показує, що в цукатах підсилилися їх неньютонівські властивості. При цьому найбільше зростання величини  $m$  спостерігається в інтервалі тисків від 0 до 0,4 МПа.

Межа текучості  $\sigma_0$  у межах дослідженої зміни тиску також збільшилася. Основна зміна цього параметра спостерігалася від 0 до 0,2 МПа. У цьому діапазоні  $\sigma_0$  збільшилася на 50%, а в інтервалі від 0,2 до 1 МПа – усього на 15,5%.





**Рисунок 4.23 – Залежність структурно-механічних характеристик цукатової маси від температури ( $t$ ) і тиску ( $P$ );  $a$  – темп руйнування структури,  $m$ ;  $б$  – пластична в'язкість,  $\eta_{пл}$ ;  $в$  – ефективна в'язкість при одиничній швидкості зсуву,  $B_0^*$ ;  $г$  – межа текучості,  $\sigma_0$ ;  $д$  – динамічна межа текучості,  $\sigma_d$ ;  $\longrightarrow$  – напрям зміни параметрів ( $P, t$ )**

Аналогічна зміна характерна й для динамічної граничної напруги зсуву  $\sigma_d$ . Цей параметр у діапазоні від 0 до 0,2 МПа збільшився на 27%, а в інтервалі від 0,2 до 1 МПа – на 10%.

Характер зміни межі текучості свідчить про зміцнення структури цукатової маси зі зростанням тиску.

Аналіз графіків (рис. 4.23) дозволив зробити висновок, що пластична в'язкість  $\eta_{пл}$  практично не залежить від тиску. Аналіз результатів досліджень показав, що зі збільшенням тиску значення багатьох реологічних характеристик зростають. Це пояснюється тим, що збільшення тиску викликає переорієнтацію часток і більш компактне їх упакування з одночасним об'ємним деформуванням, при цьому кількість і об'єм повітряних порожнин скорочуються. Крім того, відбувається перерозподіл рідкої фази між частками дисперсної фази. Такий механізм впливу тиску веде до зміцнення зв'язку між частками, тобто тиск збільшує міцність структури, й для руйнування системи потрібен інтенсивніший зовнішній вплив.

Зміни структурно-механічних характеристик за умов підвищення тиску є неоднаковими. Найбільш різке збільшення цих величин відбувається в разі підвищення тиску від 0 до 0,2 МПа. Під час подальшого підвищення тиску темп зміни характеристик уповільнюється, і при тиску вище 1 МПа основні реологічні параметри змінюються мало.

Таким чином, результати досліджень можуть бути використані для розрахунку й проектування встаткування, а також одержання високоякісних цукатів із заздалегідь прогнозованими властивостями шляхом цілеспрямованого регулювання їхніх структурно-механічних характеристик, оптимізації апаратів і процесів переробки.

#### **4.8. Залежність густини харчових продуктів від тиску**

Найважливішою характеристикою харчових продуктів під час проектування й розрахунку апаратів, а також таких процесів, як накопичення, перемішування, дозування, транспортування по трубопроводах, є густина.

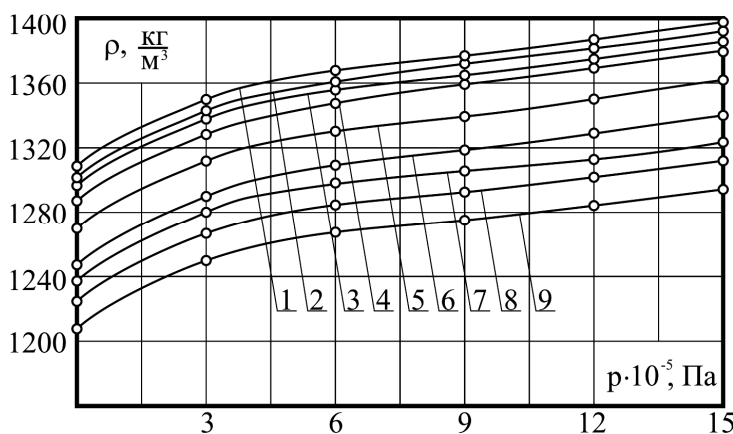
У механіці неньютонівських рідин густина не є постійною величиною, а залежить від низки технологічних чинників.

З наукової літератури відомо, що густина більшості харчових продуктів залежить від робочих параметрів процесу переробки. Як з'ясувалося в процесі виробництва, найбільший вплив на величину густини ПКН чинить тиск.

Результати досліджень (рис. 4.24) дозволили встановити, що зміна густини ПКН та інших високов'язких неньютонівських рідин у досліджених межах невелика –  $110 \text{ кг/м}^3$ . Характер зміни густини залежно від тиску відповідає логарифмічному закону.

Графічні залежності показали, що характер зміни густини залежно від тиску у всіх високов'язких неньютонівських рідин практично однаковий. Найбільша зміна густини досліджуваного продукту відбувається в інтервалі надлишкового тиску  $(1...6) \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

Зміна об'єму високов'язких неньютонівських рідин під тиском відбувається за рахунок взаємного зсуву часток і їхньої об'ємної деформації. Зі збільшенням тиску внутрішні вільні порожнини, заповнені повітрям, зменшуються. Повітря фільтрується через пори маси й виходить назовні.



**Рисунок 4.24** – Залежність густини ПКН від тиску: **1** – «Мрія»; **2** – «Сливовий»; **3** – «Айвовий»; **4** – «Крижовник»; **5** – «Чорносмородиновий»; **6** – «Червоносмородиновий»; **7** – «Обліпіха»; **8** – «Мандариновий»; **9** – «Виноградний»

Аналіз даних графіків (рис. 4.24) показав, що на початковій ділянці кривої відбувається ущільнення високов'язкої маси. У зв'язку із цим кривизна лінії різко збільшується. Інтенсивніша зміна густини, що припадала на область малих тисків, відбувалась під час дослідження

цукеркових мас, тіста, м'ясного фаршу. Зміну густини пов'язують зі

стисканням продукту. Наявні при цьому газові включення й пори в продукті багато в чому визначають інтенсивність процесу на цій ділянці. Початкова ділянка закінчується з досягненням тиску 0,5 МПа. На другій ділянці, за більших тисків, густина цукатової маси збільшується менше і тільки за рахунок об'ємної деформації. Графічні залежності наочно показують, що характер зміни густини у всіх досліджених високов'язких неньютонівських рідин однаковий. При підвищенні тиску від 0,5 до 1,5 МПа густина збільшується незначно (для цукатів «Виноград» – на 2,2%; «Слива» – на 2,15 %; «Морква» – на 2,1%).

У результаті аналізу експериментальних даних було встановлено, що густина досліджених високов'язких неньютонівських рідин під впливом тиску збільшується за логарифмічним законом і в інтервалі 0,1...0,15 МПа для цукатів може бути апроксимована за формулою

$$\rho = \rho_0 + 32 \ln \frac{P}{P_0}. \quad (4.59)$$

У результаті обробки первинних даних дослідів для ПКН була отримана формула

$$\rho = \rho_0 + 65 \ln \frac{P}{P_0}, \quad (4.60)$$

де  $\rho_0$  – густина ПКН або цукатів, кг/м<sup>3</sup>, що відповідає тиску  $1 \cdot 10^5$  Па;

$P$  – абсолютний робочий тиск, Па;

$P_0$  – атмосферний тиск,  $1 \cdot 10^5$  Па.

## **4.9. Тиксотропні властивості харчових продуктів**

### *4.9.1. Характеристика тиксотропії харчових продуктів*

Під час проектування встаткування для переробки й транспортування харчових мас необхідно якомога краще знати їх реологічні властивості, у тому числі тиксотропні. Під тиксотропією мають на увазі здатність матеріалу відновлювати структуру після механічного впливу. Тиксотропні вади властиві насамперед структурованим системам. У ході досліджень була виявлена й вивчена тиксотропія бубличного тіста, пралінових мас, цукрово-патоково-молочного сиропу й молочної помадки, м'ясних фаршів, емульсій для цукрового й зтяжного печива, меланжу, рахат-лукумної та трюфельної мас, абрикосового соку, тертого какао.

Для дослідження тиксотропних властивостей матеріалів запропоновано кілька методів дослідження, зокрема такі: Грін–Вельтмана, Дохерті–Харда, Павловського, Остерлея та ін. За методом Грін–Вельтмана обчислюється пластична в'язкість до і після руйнування структури. Їх співвідношення і є характеристикою структуроутворювальних процесів. Метод Павловського засновується на виміренні в'язкості за постійної швидкості обертання ротора віскозиметра. Цим методом визначається тільки частина тиксотропних властивостей. Метод Дохерті–Харда заснований на вимірах при мінімальній і максимальній швидкостях, причому прийнято, що структура матеріалу в першому випадку не зруйнована, а в другому – повністю зруйнована. Час спокою збільшується від виміру до виміру, і максимальна напруга обчислюється як функція часу спокою. Існує метод граничної швидкості за Остерлеєм, заснований на тому, що за певних умов настає стан рівноваги між механічними силами руйнування й специфічними силами відновлення структури.

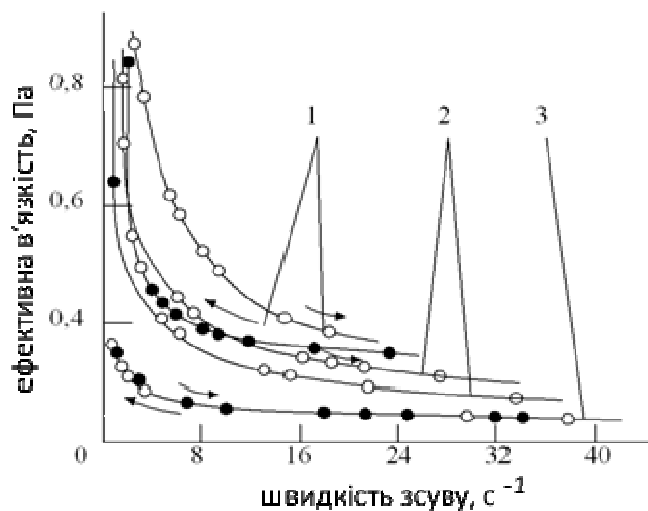
Якщо тиксотропний матеріал, що перебуває в стані спокою, деформувати з постійною швидкістю зсуву, то його структура буде поступово руйнуватися, а ефективна в'язкість згодом знижуватися.

Швидкість руйнування структури за певної швидкості зсуву залежить від кількості зв'язків до початку руйнування структури, і тому має зменшуватися з часом. Одночасно зростатиме швидкість відновлення структури, бо кількість нових можливих зв'язків збільшується. Зрештою, швидкості структуроутворення й руйнування стануть однаковими, настане динамічна рівновага, коли кількість зруйнованих зв'язків за одиницю часу дорівнюватиме кількості зв'язків, що знову утворилися, за одиницю часу. Стан рівноваги залежить від швидкості зсуву  $\dot{\gamma}$  і зміщується в бік інтенсивнішої деструкції при зростанні  $\dot{\gamma}$ .

Одним із найбільш точних методів дослідження процесів структуроутворення й тиксотропних явищ, на думку П.О. Ребіндера, є метод ротаційної віскозиметрії. Для вивчення природи тиксотропних змін за цим методом необхідно мати дані, що характеризують реологічні властивості харчового продукту у двох станах: до руйнування та після нього. Для цього необхідна наявність двох експериментальних кривих: одна крива має бути отримана під час зростання швидкості зсуву до повного руйнування, інша – у ході зменшення швидкості зсуву. У фаховій літературі цей метод названо «методом петель гістерезису».

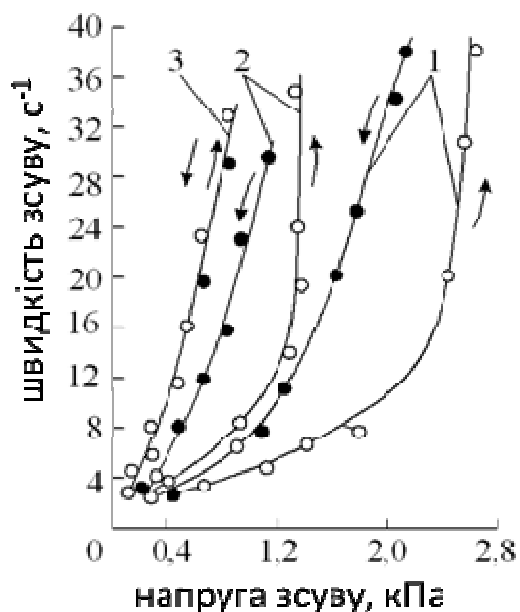
У цій праці тиксотропні властивості досліджували на віскозиметрії РВ-8 методом петель гістерезису. Кожну точку як прямого, так і зворотного ходу петлі одержували під час одноразового виміру швидкості обертання внутрішнього циліндра віскозиметра за умов його сталого руху. Точки прямого і зворотного ходу одержували, як правило, для тих самих значень маси вантажу.

Дослідження тиксотропних властивостей цукеркових мас було проведено для докладнішого вивчення їх поведінки під час



**Рисунок 4.25 – Криві плинності маси для цукерок «Чарівниця» при температурі, °С: 1 – 28; 2 – 33; 3 – 40**

зрушення й ступеня структуроутворювальних процесів; визначення впливу температури на тиксотропію пралінових мас, а саме: визначення інтервалу швидкостей зсуву, у якому проявляються тиксотропні властивості; виявлення особливостей тиксотропного відновлення структури пралінових мас.



**Рисунок 4.26 – Залежність ефективної в'язкості для цукерок «Маска» від швидкості зсуву при температурі, °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40**

Із кривих плинності маси для цукерок «Чарівниця» (жирність 31,8%, вологість 2,4%), наведених на рис. 4.25, видно, що тиксотропні властивості пралінових мас починають проявлятися при швидкостях зсуву вище 0,5...1,0 с<sup>-1</sup>. Ширина петлі гістерезису кривої плинності зменшується зі збільшенням температури, а при температурі близько 40° С криві прямого й зворотного ходу практично збігаються (крива 1). Особливий інтерес викликає зміна в'язкості в разі збільшення швидкості зсуву й тиксотропного руйнування структури. На рис. 4.26 наведено

криві в'язкості для «Маски» (жирність 32,1%, вологість 2,2%).

Із них видно, що в дослідженому інтервалі швидкості зсуву ефективна в'язкість змінюється в 10–15 разів. За значних швидкостей зсуву ефективна в'язкість стає постійною, що відповідає в'язкості гранично зруйнованої структури. Цікаво, що швидкість зсуву, при якій настає повне руйнування структури, приблизно постійна для більшості мас і дорівнює  $30\text{--}60\text{ с}^{-1}$  (залежно від температури). Значення ефективної в'язкості при цьому є функцією температури, типу маси й розмірів дисперсних часток.

У ході досліджень із праліновими масами за умов багаторазового повторення дослідів не відбувалося повного руйнування структури у всьому діапазоні швидкостей зсуву, тобто точки прямого і зворотного ходу не лягали на одну криву. Із цього можна зробити висновок, що пралінові маси мають специфічні тиксотропні властивості: часткове відновлення структури після припинення занурення відбувається за час, менший, ніж проміжок часу між двома сусідніми дослідями. Вальдманом В.Л. запропоновано за міру тиксотропності брати відношення максимальної в'язкості до мінімальної. Цей критерій є ефективним для аномальних рідиноподібних систем, крива плинучих починається на початку координат. Для систем, що виявляють граничну напругу зсуву, якими є пралінові маси, найбільша в'язкість, тобто в'язкість незруйнованої структури, прагне до нескінченності, тому для даних мас запропонований В.Л. Вальдманом критерій втрачає сенс. З іншого боку, тиксотропні властивості проявляються в певному інтервалі швидкостей зсуву. У разі проведення одного дослідів за якомога коротший проміжок часу багаторазове повторення його за постійної температури дає гарну відтворюваність кривих прямого і зворотного ходу. Це дає можливість запропонувати для досліджених мас як критерій тиксотропності відношення в'язкості при однаковій швидкості зсуву, але у двох станах – під час зростання й убуття навантаження.



Аналіз показав, що у великому інтервалі швидкостей зсуву це відношення змінюється незначно, зменшуючись на початку й наприкінці петлі гістерезису.

Коефіцієнт  $k_T$  характеризує ступінь інтенсивності структуроутворення в разі зміни температури, зменшуючись (до одиниці) із підвищенням останньої й, разом із тим, залишаючись досить стабільним за постійної температури. При температурі 40° С криві залежності в'язкості під час прямого й зворотного ходів збігаються, що свідчить про знехтувано малу тиксотропність даних мас за цієї температури. Із досліджених пралінових мас найбільше значення коефіцієнта  $k_T$  відзначено в масах для цукерок «Чарівниця», для якої він дорівнює 1,9 при швидкості зсуву 8 с<sup>-1</sup>.

Значний практичний і теоретичний інтерес викликає з'ясування часу відновлення структури пралінових мас після повного її руйнування. Спеціально проведена серія дослідів дозволила зробити висновок, що значна частина тиксотропного відновлення структури відбувається за невеликий проміжок часу 10...15 хв, причому цей час тим більший, чим вища температура. Після тривалого часу (12–14 год) в'язкість маси досягала початкового значення або у деяких випадках навіть трохи перевищувала його. Цей ефект пояснюється явищами зміцнення структури зазначених мас у часі. Таким чином, дослідження показали, що в процесах, які перебігають протягом тривалого часу з відносно невеликою швидкістю (наприклад, транспортування мас по трубах), тиксотропний процес не буде відігравати важливої ролі. У процесах же, що швидко перебігають (відсаження цукерок або формування при невеликій довжині передматричної зони), коли структура маси, зазнавши значних зсувів, не встигає відновитися, необхідно враховувати тиксотропні властивості.

Випробування цукеркової маси для трюфелів «Екстра» дозволили визначити, що ця маса має тиксотропні властивості й коефіцієнт тиксотропності становить 1,2...1,4.

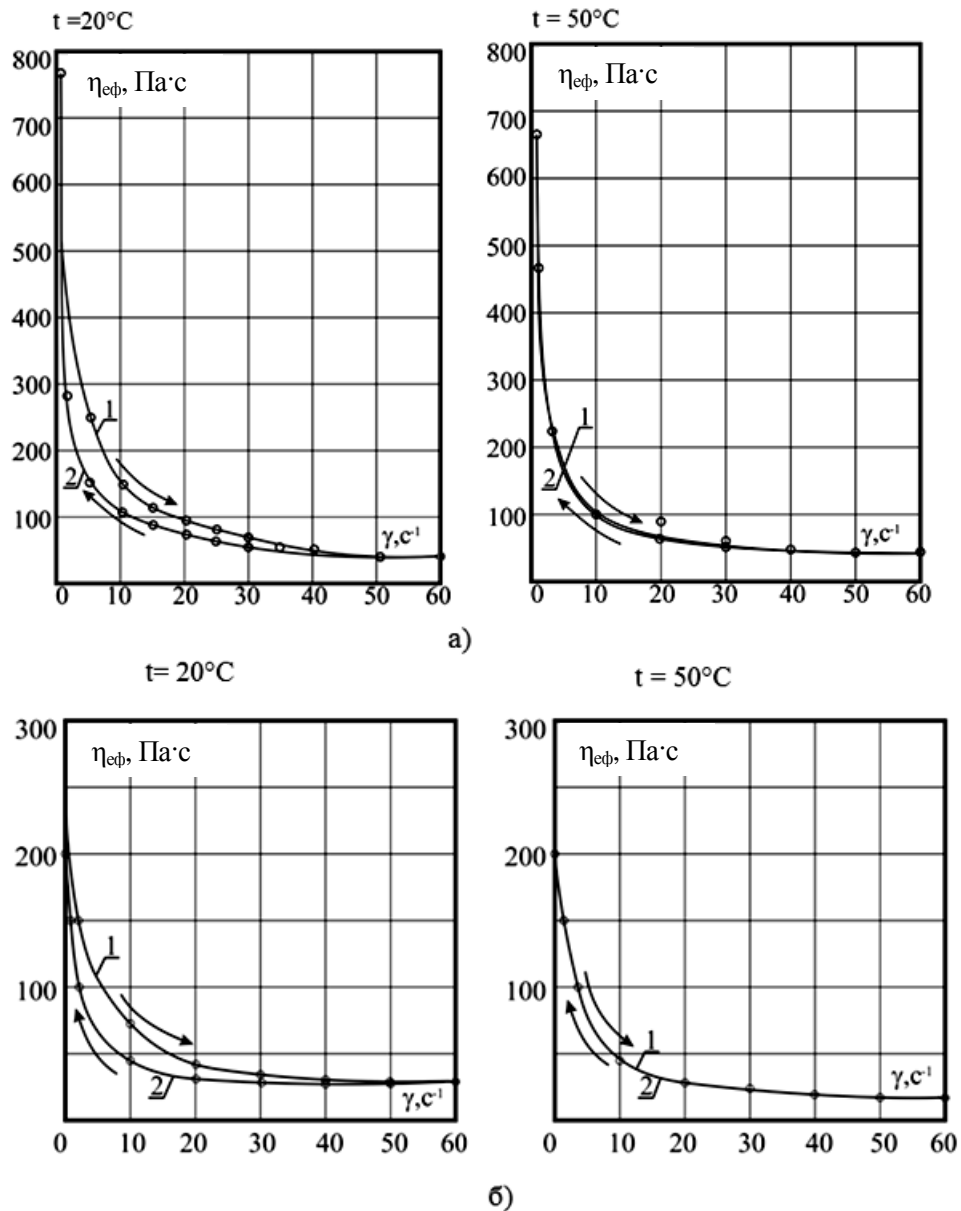
Габзималяном В.Г. було проведено дослідження тиксотропних властивостей рахат-лукумної маси двома способами: безперервним всезростаючим руйнуванням структури як функції навантаження, що збільшується, і відновленням зруйнованої структури. Досліди здійснювали з масою вологістю 18%, з вмістом інвертного сиропу 40% при температурі 95° С. Аналіз кривих зміни в'язкості як функції швидкості зсуву показав, що часткове тиксотропне відновлення структури маси відбувається в разі зміни швидкості зсуву від 1 до 22 с<sup>-1</sup>, при більших швидкостях.

#### *4.9.2. Залежність тиксотропних властивостей високов'язких харчових продуктів від температури*

Особливістю високов'язких неньютонівських рідин з коагуляційною структурою, до яких належать цукати й пастоподібні концентрати напоїв (ПКН), є прояв тиксотропних властивостей у разі зміни температури. Це здатність структури оборотно руйнуватися під час механічних впливів, поступово відновлюючись у часі до тієї ж граничної міцності, у результаті броунівських зіткнень часток на коагуляційних ділянках.

Під час виробництва високов'язких неньютонівських рідин тиксотропні властивості можуть проявлятися в процесах перемішування, транспортування, формування, дозування, тобто у всіх випадках зсувного впливу, у структуроутворювальних процесах, особливо в разі зміни температури. Порівняно із ПКН, вміст сухих речовин у цукатах значно вищий. Цукатові маси мають виявляти тиксотропне відновлення структури меншою мірою. Проте слід зазначити, що для цукатової маси характерна структура, подібна до звичайних тиксотропних структурних сіток, у яких частки дисперсної фази й агрегати макромолекул пов'язані вандерваальсовими силами.

Результати експериментів наведено на графіках (рис. 4.27а).



**Рисунок 4.27 – Залежність тиксотропних властивостей від температури: а – цукати; б – ПКН; 1 – за умов зростання швидкості зсуву; 2 – у разі зменшення швидкості зсуву**

Аналіз графіків (рис. 4.27) показав зміни тиксотропного поведіння продукту, для чого використали коефіцієнт тиксотропності:

$$k_T = \frac{\eta_{\text{эф}1}}{\eta_{\text{эф}2}}, \quad (4.61)$$

де  $\eta_{\text{эф}1}$  – ефективна в'язкість за умов зростання швидкості зсуву  $\gamma$ ;

$\eta_{ef2}$  – ефективна в'язкість за умов зменшення швидкості зсуву  $\gamma$ .

Коефіцієнт тиксотропності  $k_T$  характеризує міру інтенсивності структуроутворення продукту, що досліджується.

Відзначено, що збільшення коефіцієнта тиксотропності спостерігається тільки за початкових значень швидкості зсуву від 0 до  $5 \text{ c}^{-1}$  при температурах від  $20$  до  $35^\circ \text{ C}$  за атмосферного тиску. Для температури  $40^\circ \text{ C}$  збільшення  $k_T$  відбувається при значеннях швидкості зсуву від 0 до  $2 \text{ c}^{-1}$ . У разі подальшого збільшення швидкості зсуву, яка підтримується заданою напругою зсуву  $\sigma$ , значення коефіцієнта тиксотропності зменшується до одиниці. При температурі  $20^\circ \text{ C}$  значення  $k_T$  досягає одиниці, якщо швидкість зсуву дорівнює  $50 \text{ c}^{-1}$ .

За цих умов цукатова маса не виявляє тиксотропних властивостей. При температурі  $30^\circ \text{ C}$  подібне поведження цукатів проявляється вже при швидкості зсуву  $40 \text{ c}^{-1}$ . У разі підвищення температури до  $40^\circ \text{ C}$  практично за будь-якої швидкості зсуву величина  $k_T$  не перевищує одиниці.

Аналіз експериментальних даних показав, що досягнення значення коефіцієнта тиксотропності, що дорівнює одиниці, відбувається при швидкостях зсуву, при яких настає ньютонівський режим плинучості високов'язких неньютонівських рідин, таких як цукати. За умов таких навантажень їх структура практично повністю руйнується і, як наслідок, тиксотропного відновлення структури не відбувається. Це пояснюється тим, що за умов низьких температур високов'язка маса найбільш структурована, а отже, можлива швидкість руйнування такої структури найбільша.

Найбільше значення коефіцієнта тиксотропності відзначалось у разі найбільшої швидкості руйнування структури, що для цукатів спостерігалось при температурах  $0...35^\circ \text{ C}$  та значенні швидкості зсуву  $5 \text{ c}^{-1}$ .

Просторові дисперсні структури різних типів сильно розрізняються за своїми термодинамічними властивостями. Коагуляційні структури мають відносний мінімум вільної енергії, тобто є найбільш стійкими за найбільшої механічної міцності – найбільшого тиксотропного зміцнення.

Водневі зв'язки й гідрофобні взаємодії відіграють істотну роль у міжагрегатних утвореннях ПКН й утворенні їхньої просторової структури. Швидше за все, саме гідрофобні взаємодії визначають тиксотропний характер поведження ПКН на ранніх стадіях формування структури в процесі концентрування маси ПКН і повну тиксотропію сформованих концентратів.

У ході виробництва ПКН тиксотропні властивості можуть проявлятися в умовах зсувного впливу, у структуроутворювальних процесах, у разі зміни температури, тому важливо визначити інтервали швидкостей зсуву, у яких проявляються тиксотропні властивості й виявити умови тиксотропного відновлення структури цих концентратів. Результати експериментів наведено на рис. 4.27б.

Дослідження тиксотропних властивостей ПКН були проведені для докладнішого вивчення їх поведження під час зсуву в умовах структуроутворювальних процесів; досліджувався також вплив температури на тиксотропію ПКН. При цьому визначали інтервал швидкостей зсуву, у якому проявляються тиксотропні властивості й особливості тиксотропного відновлення структури ПКН. На повних реологічних кривих можна відзначити, що тиксотропні властивості ПКН найсильніше проявляються при малих швидкостях зсуву –  $1 \dots 20 \text{ с}^{-1}$ , причому від 1 до  $5 \dots 10 \text{ с}^{-1}$  спостерігається збільшення цього параметра, а далі відбувається поступове зменшення його значень. Починаючи зі швидкості зсуву  $40 \text{ с}^{-1}$ , тиксотропні прояви практично зникають.

Характерним є й тиксотропні руйнування структури ПКН. Із графіків (рис. 4.27) видно, що в дослідженому інтервалі швидкості зсуву ефективна в'язкість зменшувалася в 20–30 разів. За більших

швидкостей зсуву в'язкість стає постійною, що характеризує повне руйнування структури ПКН. Очевидно, що швидкість зсуву, при якій спостерігається гранично зруйнована структура, приблизно постійна, не залежить ані від природи продукту, ані від температури й дорівнює  $40...50 \text{ c}^{-1}$ . Значення ефективної в'язкості при цьому може залежати від температури, розмірів часток, вмісту сухих речовин, тиску й тривалості зберігання продукту.

У проведених дослідженнях ПКН у разі багаторазового повторення дослідів на окремих пастоподібних концентратах спостерігалось повне руйнування структури, тобто точки прямого і зворотного ходу розташовувались на одній кривій.

Аналіз експериментальних даних показав, що в значному інтервалі швидкостей зсуву коефіцієнт тиксотропності змінюється мало, трохи зменшується на початку петлі гістерезису й більше – у кінці. Коефіцієнт тиксотропності  $k_t$  характеризує міру інтенсивності структуроутворення під час зміни температури. З підвищенням температури він зменшується до одиниці в умовах повного руйнування структури продукту.

При температурі  $50^\circ \text{ C}$  криві залежності в'язкості під час прямого й зворотного ходу збігаються, що свідчить про зневажливо малу тиксотропність ПКН при цій температурі.

Під час дослідження ПКН найбільше значення коефіцієнта тиксотропності спостерігалось при температурі  $30^\circ \text{ C}$  та швидкості зсуву  $5 \text{ c}^{-1}$ . Таким чином, проявляється характерна риса тиксотропних властивостей у ПКН. Деяке зниження тиксотропних характеристик спостерігається в разі зменшення температури до  $20^\circ \text{ C}$ , різке падіння проявляється при температурах вище  $40^\circ \text{ C}$ .

Найбільший прояв тиксотропних властивостей у всьому діапазоні швидкостей зсуву відповідає температурам, близьким до  $30^\circ \text{ C}$ .

#### *4.9.3. Залежність тиксотропних властивостей високов'язких харчових продуктів від тиску*

У ході виробництва високов'язких неньютонівських рідин деякі процеси здійснюються за підвищеного тиску (у нагнітачах, під час транспортування по трубах, фасування кінцевого продукту). Проте розрахунок діючого й проектування нового обладнання можливі тільки з урахуванням діючого тиску. Унаслідок цього з'явилася необхідність досліджувати тиксотропні властивості харчових продуктів, таких як цукати й ПКН, в умовах підвищених тисків. Дослідження тиксотропних властивостей ПКН за умов підвищеного тиску проводили на віскозиметрі РВД-МТ. Результати досліджень подано у вигляді графіків на рис. 4.28.

Аналіз отриманих залежностей показав, що зі збільшенням тиску й швидкості зсуву коефіцієнт тиксотропності зменшується. Істотно те, що  $k_T$  зменшується у вузькому діапазоні зміни тисків.

В інтервалі тисків від 0 до 200 кПа коефіцієнт тиксотропності зменшується на 22,5%, а від 200 до 1000 кПа величина  $k_T$  знижується всього на 7,7%. Така зміна тиксотропних властивостей характерна для температури 20° С. Найбільші значення коефіцієнта тиксотропності, від 1,62 до 1,25, спостерігалися в діапазоні тисків від 0 до 200 кПа при швидкості зсуву від 0 до 5 с<sup>-1</sup>.

Таким чином, для цукатів, отриманих за розробленою технологією, істотний прояв тиксотропності характерний тільки для невеликих значень надлишкового тиску до 200 кПа й за швидкостей зсуву 5 с<sup>-1</sup>. Таке поведіння цукатової маси, як і інших високов'язких неньютонівських рідин, можна пояснити таким чином. Із підвищенням тиску, як показали дослідження, значно підвищується ефективна в'язкість (в 1,5...2 рази), відбувається ущільнення й зміцнення продукту. При цьому графіки зміни цих властивостей не є лінійними, а найбільші зміни властивостей спостерігаються в діапазоні тисків від 0 до 200 кПа.

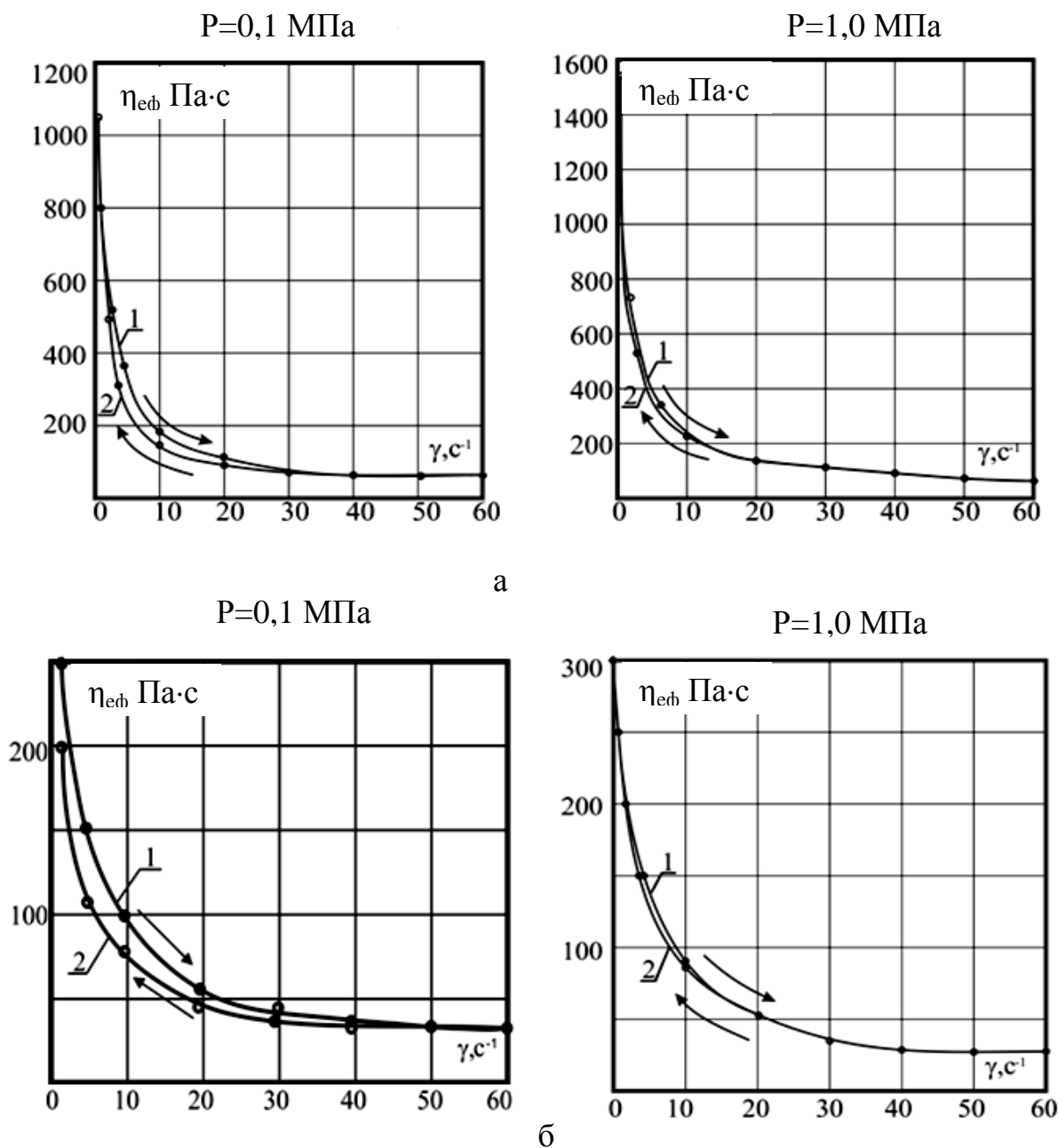


Рисунок 4.28 – Залежність тиксотропних властивостей від тиску (температура 20° С): а – цукати; б – ПКН; 1 – у разі зростання швидкості зсуву; 2 – у разі зменшення швидкості зсуву

Зі збільшенням в'язкості та густини високов'язких неньютонівських рідин рухливість часток дисперсної фази зменшується й, таким чином, можливість тиксотропного відновлення структури знижується.

Великий практичний і теоретичний інтерес становить вплив часу відновлення структури високов'язких неньютонівських рідин



(цукатових мас) після повного її руйнування. Серія дослідів дозволила зробити висновок, що значна частина тиксотропного відновлення структури цукатів відбувається за досить невеликий проміжок часу від 8 до 12 хвилин, причому чим більша температура, тим триваліший час відновлення.

Після механічного руйнування просторової структури її міцність поступово відновлюється до граничного значення в результаті безладних зіткнень часток, що беруть участь у броунівському русі. Кінетика мимовільного процесу тиксотропного відновлення міцності визначається ймовірністю сприятливих зіткнень, тобто таких, які приводять до злипання через тонкі залишкові прошарки рідкого середовища по центрах коагуляції, розташовані на гетерогенно-мозаїчній поверхні часток.

Після розвантаження – видалення діючої сили – відбувається спонтанне відновлення недеформованого стану в часі, зникає швидка, а потім і повільна високоеластична деформація. Це може бути пояснено тільки ентропійним характером відповідних величин зсувних деформацій, а саме: мимовільним зростанням ентропії  $\Delta S_g > 0$ , що визначає ізотермічне зменшення вільної енергії  $-\Delta F = T\Delta S$  при зворотній дезорієнтації часток – переході до їхнього безладного розташування в структурі спочатку шляхом одних поворотів, а потім подальших взаємних поворотів часток із відносними зсувами, тобто переміщеннями ділянок контакту вздовж поверхні часток.

Таким чином, дослідження показали, що в процесах, які відбуваються при надлишковому тиску вище 500...1000 кПа й протягом тривалого часу з відносно малою швидкістю (транспортування цукатових мас по трубах), тиксотропний процес не відіграє важливої ролі й у розрахунках ним можна знехтувати.

У тих процесах, швидкість яких значно вища (відсадження або формування за невеликої довжини передматричної зони), коли структура цукатової маси під дією більших зсувних зусиль не встигає

відновитися, у деяких випадках варто враховувати тиксотропні властивості.

Із практичної точки зору також дуже важливими є дослідження тиксотропних властивостей ПКН залежно від тиску. У більшості процесів виробництва ПКН переробляють маси, що перебувають в умовах надлишкового тиску (транспортування по трубах, фасування кінцевого продукту).

Із графіків (рис. 4.28) видно, що зі збільшенням тиску й швидкості зсуву за постійної температури, коефіцієнт тиксотропності  $k_T$  зменшується. Найбільш значне зменшення  $k_T$  спостерігалось в діапазоні надлишкового тиску від 0 до 100 кПа. При цьому коефіцієнт тиксотропності зменшувався в 1,3...1,4 разу. Таке різке зниження  $k_T$  характерне при температурах від 20 до 30° С. За температур від 35 до 40° С аналогічне зменшення значення коефіцієнта тиксотропності не перевищувало 1,1...1,2 разу.

Характер зміни коефіцієнта тиксотропності залежно від швидкості зсуву для всіх досліджених значень тиску був однаковим. При швидкості зсуву від 2 до 5 с<sup>-1</sup> спостерігалось збільшення  $k_T$ . Якщо значення швидкості зсуву були більше 5 с<sup>-1</sup>, то коефіцієнт тиксотропності зменшувався.

При температурі 20° С коефіцієнт  $k_T$  зменшувався до одиниці за швидкості зсуву 50 с<sup>-1</sup> і надлишкового тиску 100 кПа. За цієї же температури й надлишкового тиску 1000 кПа коефіцієнт тиксотропності знижується до одиниці при швидкості зсуву 15 с<sup>-1</sup>. Відповідно, при температурі 40° С коефіцієнт  $k_T$  досягав значення 1, якщо тиск дорівнював 100 кПа, уже при швидкості зсуву 35 с<sup>-1</sup>, а за надлишкового тиску 1000 кПа за будь-яких значень швидкості зсуву  $k_T=1$ .

Як відзначалося раніше, при швидкостях зсуву 40...50 с<sup>-1</sup> спостерігається повне руйнування структури ПКН. Для ПКН характерне тиксотропне відновлення структури, що спостерігається із часом.

Для вивчення часу відновлення структури ПКН після її руйнування були проведені додаткові досліді. Їх результати показали, що на 90% тиксотропне відновлення структури в ПКН відбувалося за 10 хвилин. Більш тривалий час (до 10 годин) був потрібний, щоб в'язкість пастоподібного концентрату напою досягла початкового значення.

Таким чином, результатами дослідження доведено, що в процесах виробництва ПКН, що відбуваються досить тривалий час, тобто з невеликою швидкістю й за надлишкового тиску більше 1000 кПа (транспортування ПКН по трубах), тиксотропні прояви не будуть відігравати помітної ролі.

У процесах же, що перебігають із більшою швидкістю (фасування готового продукту та ін.), коли зі структурою ПКН відбуваються значні зсуви і вона не встигає відновитися, необхідно враховувати тиксотропні властивості ПКН. Подібні висновки справедливі й для інших високов'язких неньютонівських рідин.

### **Контрольні запитання**

1. Які основні зсувні характеристики структурованих систем?
2. Яким є вплив розміру часток дисперсної фази на структурно-механічні властивості харчових продуктів?
3. Який вплив чинить вологовміст на структурно-механічні властивості харчових продуктів?
4. Як впливає тривалість зберігання на структурно-механічні властивості харчових продуктів?
5. Як проявляються динамічні властивості харчових продуктів?
6. Який вплив чинить температура на реологічні властивості харчових продуктів?
7. Як впливає тиск на густину високов'язких продуктів?

8. Як проявляються тиксотропні властивості харчових продуктів?

9. Який вплив чинить температура на тиксотропні властивості високов'язких продуктів?

10. Який вплив чинить тиск на тиксотропні властивості високов'язких продуктів?

## РОЗДІЛ 5

### КОМПРЕСІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Для того щоб змінити форму й деформувати тіло, до нього слід прикласти зосереджену на певній площі силу, що перевищує опір його структури. Компресійні властивості матеріалів спостерігаються під час транспортування продуктів по трубопроводах, формування продуктів у замкненому просторі, тобто в усіх випадках, коли на матеріал, що переробляється, впливає надлишковий тиск. При цьому в ньому проявляються деформації зсуву, якщо продукт затиснутий між поверхнями працюючих органів, що рухаються з різними швидкостями. В інших умовах можуть спостерігатися деформації стиснення або розтягання.

#### 5.1. Особливості деформацій зсуву, стиснення, розтягання

Якщо сила діє по нормалі до зразка, одержують деформацію стиску. При вимірі деформації стиску виникають певні труднощі, пов'язані з безперервною зміною в цьому процесі площі поперечного перетину дослідного зразка, що ускладнює правильне визначення напруг, що виникають у зразку. Крім того, продукти, що не мають досить високої пружності й в'язкості, складно сформувати у вигляді зразка правильної форми. Опір тіла стисненню в 2,5...3 рази вище, ніж його опір зсуву.

У ході дослідження й контролю пружних характеристик (модулів пружності) більшості харчових продуктів використовують зазвичай досить малі за розміром деформації – порядку десятих, а іноді й сотих часток міліметра. Більші величини деформацій використовують під час вимірювання в'язкості харчових продуктів. Швидкості деформацій зазвичай використовують невеликі (міліметри або їхні частки за хвилину). У таких умовах є можливим найбільш правильно й усебічно, охарактеризувати фізико-хімічні й механічні властивості певної

структури. Більші швидкості деформацій, подібні тим, що мають місце під час механічної обробки й транспортування продуктів, застосовуються в тих випадках, коли результати вимірів необхідні для автоматичного контролю й регулювання технологічних процесів.

Для дослідження й контролю механічних властивостей складних, багатофазних і гетерогенних структур харчових продуктів найчастіше використовують деформації зсуву, які одержують за допомогою тангенціальних напруг. Зсув, як і деформація всебічного стиску, являє собою просту деформацію. Усі інші види деформацій (розтягання, стискання та ін.) є складнішими, похідними від зсуву. З огляду на це під час вимірювання виникає більше труднощів, особливо якщо це стосується таких неоднорідних багатофазних структур, як харчові продукти. Основні труднощі під час вимірювання деформацій розтягання або стискання – це безперервна зміна площі поперечного перетину дослідного зразка, утворення витонченої шийки, що ускладнює правильне визначення напруг, які виникають у зразку. Продукти, що мають недостатньо високу пружність і в'язкість, неможливо сформувати у вигляді зразка правильної форми й закріпити в затискачі вимірювального приладу, що працює на розтягання або стискання. Крім того, опір тіла зсуву в 2,5...3 рази менше, ніж його опір розтягання або стискання. Отже, вимір деформацій зсуву дозволяє охарактеризувати механічні властивості структури продуктів із більшою точністю, ніж це можна зробити в ході вимірів інших видів деформацій. З огляду на це у більшості випадків під час вимірювання механічних характеристик дисперсних колоїдних систем та розчинів полімерів визначають деформацію зсуву. Деформаціями одноосьового розтягання, стискання, а також вигинання визначають зазвичай лише пружні властивості та властивості міцності продуктів твердого агрегатного стану.

## 5.2. Вимір і розрахунок деформацій зсуву, стиску, розтягання

Розглянемо загальний метод виміру пружно-еластичних характеристик харчових продуктів за деформаціями зсуву, стиску, розтягання. Для зазначеної мети необхідно знати розміри дослідного зразка й силу, що діє на площу його поперечного перетину. Розподілом величини сили на розмір площі визначають діючу робочу напругу  $P$  у грамах на квадратний сантиметр. Множенням отриманої величини на 981 (прискорення сили тяжіння) напругу виражають у динах на квадратний сантиметр. Вимірюючи реалізовані даною напругою пружні деформації структури  $\varepsilon_{\gamma}$ , визначають залежність  $\mathcal{E}f(\sigma)$  із закону Гука:

$$\varepsilon_{\gamma} = \sigma \cdot a, \quad (5.1)$$

де  $a$  – деякий коефіцієнт пропорційності, що характеризує здатність тіла оборотно змінювати свою форму під дією постійної напруги  $\sigma$ .

Однак для більшості реальних твердих тіл закон Гука (пропорційність пружних деформацій напрузі) виявився справедливим тільки в межах досить малих деформацій пружної області. Величину, зворотну коефіцієнту пропорційності  $a$ , що характеризує здатність тіла чинити опір його деформуванню в пружній області, називають модулем пружності  $E$ . Залежно від виду деформації розрізняють модулі пружності зсуву, стиску, розтягання та ін.

Таким чином, формулу (5.1) можна змінити, включивши до неї замість  $a$  модуль  $E$ . Тоді вона буде виражати залежність деформації матеріалу від напруги й модуля пружності матеріалу і мати такий вигляд:

$$\varepsilon_{\gamma} = \sigma / E. \quad (5.2)$$

Деформація  $\varepsilon_{\gamma}$  в рівняннях (5.1), (5.2) не має розмірності, будучи відносною величиною, що характеризує величину кута зсуву

$a$  (під час зсуву) або розтягнення-стискання (під час розтягання-стискання) зразка, як це видно з відповідних відносин. У даних відносинах  $v$  – лінійна деформація зсуву;  $a$  – товщина зразка;  $l$  – його довжина;  $\Delta l$  – зміна довжини під час деформації, виражена в одиницях довжини.

Безрозмірна деформація  $\varepsilon_\gamma$  зсуву дорівнює  $v/a = tga$ ;  $\varepsilon_\gamma$  розтягання визначається як  $\frac{\Delta l}{l}$ ;  $\varepsilon_\gamma$  стиску дорівнює  $\frac{\Delta l}{l}$ .

З рівняння (5.2) можна побачити, що розмірність модуля  $E$  (оскільки деформація  $\varepsilon_\gamma$  безрозмірна) буде така сама, що й у напруги  $\sigma$ . З виразу (5.2) можна визначити фізичний зміст модуля пружності. Очевидно, за тих умов, коли величина відносної пружної деформації ( $\varepsilon_\gamma$ ) дорівнює одиниці, модуль  $E$  буде дорівнювати за величиною напруги  $\sigma$ . Отже, модуль відповідає величині напруги, за якої у випадку деформації розтягання початкова довжина зразка має збільшитися у 2 рази ( $\Delta l = l$ ), а у випадку зсуву лінійна деформація  $\hat{a}$  дорівнюватиме товщині зразка  $a$  ( $tga = 1$ ;  $a = 45^\circ$ ).

Між модулем пружності розтягання  $E_p$  й модулем пружності зсуву  $E_c$  існує залежність у вигляді:

$$E_p = 2E_c(1 + \mu_1). \quad (5.3)$$

Вона характеризується коефіцієнтом Пуассона ( $\mu_1$ ), що залежить від природи тіла. Для твердих тіл, зсув яких супроводжується стиском, цей коефіцієнт близький до 0,25. Для нестисливих рідин і рідиноподібних тіл він близький до 0,5. З виразу (5.3) випливає, що модуль пружності розтягання більший, ніж модуль пружності зсуву, у 2,5...3 рази.

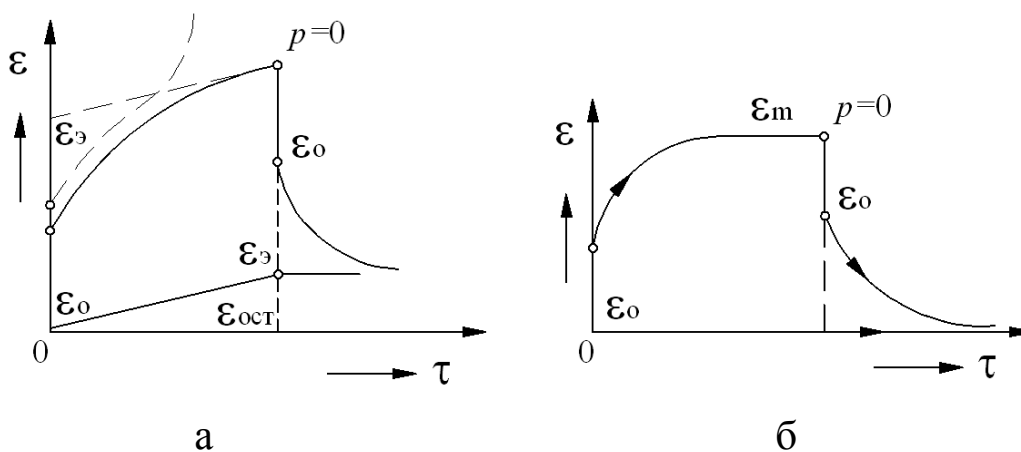
Найбільш просто модулі пружності визначаються шляхом вимірів оборотних (пружних) деформацій в умовах накладення на випробуваний зразок постійних статичних напруг. Такі модулі називають статичними, на відміну від динамічних модулів,



реалізованих накладенням на тіло динамічних напруг. В останньому випадку розмір напруги  $\sigma$  залежить не тільки від величини діючої сили, але й від швидкості її докладання, а також маси тіла, що визначають енергію його інерції. Для дослідження й контролю якості харчових структур найбільш доцільно застосовувати статичні напруги. Щодо динамічних напруг, то вони нерідко використовуються в техніці вимірів механічних властивостей різних рідиноподібних і двовимірних структур (моношарів) у вигляді так званих коливальних методів – механічних, акустичних (ультразвукових) та електричних. У них швидкість деформацій змінюється двічі за один період коливань – від нуля (при максимумі амплітуди коливання) до максимуму (при нульовому її значенні). Вона залежить як від амплітуди, так і від кількості періодів коливань за одиницю часу, тобто від частоти.

Розглянемо процес розвитку пружних деформацій зсуву, що перебігає в полімерних і колоїдних структурах харчових продуктів.

На рис. 5.1 наведена залежність деформацій зсуву  $\varepsilon$  від часу  $\tau$  за постійної статичної напруги ( $\sigma = \text{const}$ ).



**Рисунок 5.1 – Криві залежності деформації зсуву  $\varepsilon$  від тривалості деформування  $\tau$  за постійної напруги ( $P=\text{const}$ ): а – за відсутності плину; б – за наявності плину**

На рисунку 5.1 теоретична залежність  $\varepsilon f(\tau)$  показана як під час завантаження зразка (висхідна гілка кривої), так і після його

розвантаження (спадна галузь), тобто зняття напруги ( $\sigma = 0$ ). Якщо в точці, що відповідає отриманій максимальній деформації, напруга  $\sigma$ , яка діє на зразок, урівноважується силами внутрішнього опору його деформованої структури (рис. 5.1а), то зразок не збільшує деформації в часі. Після розвантаження зразка проявляється «пружна післядія», і виникла деформація повністю зникає.

Необхідно відзначити, що такі «рівноважні» залежності  $\varepsilon f(\tau)$  можуть бути отримані тільки для деяких харчових продуктів, наприклад концентрованих драглів, що мають високу пружність, і в межах досить малих пружних деформацій. Більшість же структур харчових продуктів, як показано на рис. 5.1б, крім пружних і еластичних властивостей, мають також пластичні властивості. Таким чином, після розвитку пружно-еластичних деформацій крива  $\varepsilon f(\tau)$  має прямолінійну область плинину з постійною швидкістю. Після розвантаження ці структури виявляють також і залишкову або «таку, що натекла» деформацію ( $\varepsilon_{ocm}$ ), що характеризує пластичні властивості структури. Під час накладення напруги (рис. 5.1а) спочатку реалізується так звана умовно-миттєва пружна деформація  $\varepsilon_0$ . Її розвиток відбувається в межах однієї секунди. Деформація характеризує своєю величиною (і напругою  $\sigma$ ) сили первинних хімічних зв'язків структури. Слідом за  $\varepsilon_0$  в структурі, що деформується, поступово починають розвиватися високоеластичні деформації  $\varepsilon_e$ . Для цього розвитку потрібен іноді досить тривалий період часу (порядку одиниць і навіть десятків секунд), тому їх називають також деформаціями запізнення. Ці деформації, як своєю величиною, так і швидкістю розвитку характеризують не тільки первинні, але й вторинні сили хімічного зв'язку, що діють між макромолекулами структури, і їхні ланки. Високоеластичні деформації іноді називають недосконалими пружними деформаціями з тієї причини, що одночасно з ними можуть виникати й необоротні пластичні деформації. Цей процес подібний до розтягування

структури, що складається зі спіральних пружин, нежорстко з'єднаних між собою. Під час розтягування може виникнути також необоротний зсув структури в місцях з'єднань пружин. Високоеластичні структури, або еластомери, іноді виявляють відповідні деформації, які в багато разів перевищують величину миттєво-пружних деформацій. Подібні явища еластичності мають місце, наприклад, у гідратованих рослинних і тваринних білках.

Залежність розвитку пружно-еластичних деформацій від часу  $\tau$  за постійної напруги  $\sigma$  можна подати диференціальним рівнянням

$$\sigma = \varepsilon_y E + \mu^* \frac{d\varepsilon_e}{d\tau}. \quad (5.4)$$

Перший член цього рівняння характеризує умовно-миттєву деформацію  $\varepsilon_0$ . Другий член характеризує швидкість розвитку еластичної деформації в часі  $\tau$ . Постійний множник  $\mu^*$  цього члена показує, що структура має деяку еластичну «в'язкість». Розв'язок рівняння (5.2) дозволяє встановити залежність величини загальної пружно-еластичної деформації від тривалості випробування  $\tau$  й максимальної деформації  $\varepsilon_m$  (рис. 5.1a). У навантаженій структурі деформація розвивається за рівнянням

$$\varepsilon = \varepsilon_{i\dot{a}\delta} [1 - e^{-\tau/\theta_1}]. \quad (5.5)$$

Після розвантаження структури під впливом внутрішніх напружень деформація зменшується за рівнянням

$$\varepsilon = \varepsilon_{i\dot{a}x} \cdot \dot{a}^{-\tau/\theta_1}. \quad (5.6)$$

У рівняннях (5.5)–(5.6)  $e$  – основа натуральних логарифмів;  $\theta_1$  – тривалість запізнення, або спаду (релаксації), еластичної деформації.

Для колоїдних і полімерних структур рівняння (5.4)–(5.6) лише приблизні. Дійсні закони пружно-еластичних деформацій таких структур значно складніші. Після зняття напруг еластичні деформації іноді не зменшуються до нульової величини. Залишкові (гістерезисні) деформації набувають у результаті незначного плину структури та її релаксаційних властивостей (спаду еластичних деформацій, напруг у зв'язку зі швидкістю деформування структури).

Властивості високої еластичності відіграють досить важливу роль у деформаційному поведженні харчових продуктів. Процеси емульгування, піноутворення, збільшення об'єму структури під час її збивання, аерації, флотації, бродіння, прогрівання безпосередньо залежать від властивостей еластичності й пружної післядії продуктів. Ці властивості характеризуються величиною еластичної деформації  $\varepsilon_e$  й тривалістю її розвитку або спаду в часі  $\tau$ , тому для вимірення пружності продуктів доцільніше використовувати не миттєво-пружну деформацію  $\varepsilon_0$ , а еластичну  $\varepsilon_e$ . У структурах, що мають високу еластичність, величина деформації  $\varepsilon_e$ , що розвивається в часі, значно перевищує за розмірами умовно-миттєву деформацію  $\varepsilon_0$ , тому в таких структур високоеластичний модуль  $E_e$  менший, ніж миттєво-пружний  $E_0$ . Практично обидва види зазначених деформацій складно відокремити один від одного з достатньою точністю. Величина умовно-миттєвої деформації залежить від швидкості її реєстрації, що залежить від конструкції приладу. Пружно-еластичні властивості продуктів із зазначеної причини варто вимірювати, використовуючи суму деформацій  $\varepsilon_{ne}$ , а також відповідний модуль  $E$ . Ступінь еластичності  $E, \%$ , приблизно може бути виражений, за П.О. Ребіндером, у вигляді відношення деформацій  $E = \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_{0e}} \cdot 100$ . В умовах великих швидкостей еластичні деформації зазвичай не встигають розвиватися повністю. Такі умови не сприяють вивченню еластичності продуктів.

Розглянемо методикау визначення пластично-в'язких характеристик харчових структур. Їх розраховують так само, як і пружно-еластичні – за величинами діючих напруг. Однак замість оборотних пружно-еластичних деформацій використовують необоротні залишкові або пластичні деформації  $\varepsilon_{ост}$ , ураховують також швидкості плину структури (рис. 5.1б).

Залишкові деформації одержують на розвантажувальній частині кривих  $\varepsilon(\tau)$  як результат плину структури за відомий період часу випробування. Їх можна визначити й на завантажувальній частині за кутом нахилу прямолінійної ділянки кривих  $\varepsilon(\tau)$  до осі абсцис.

### 5.3. Структурна в'язкість просторових структур

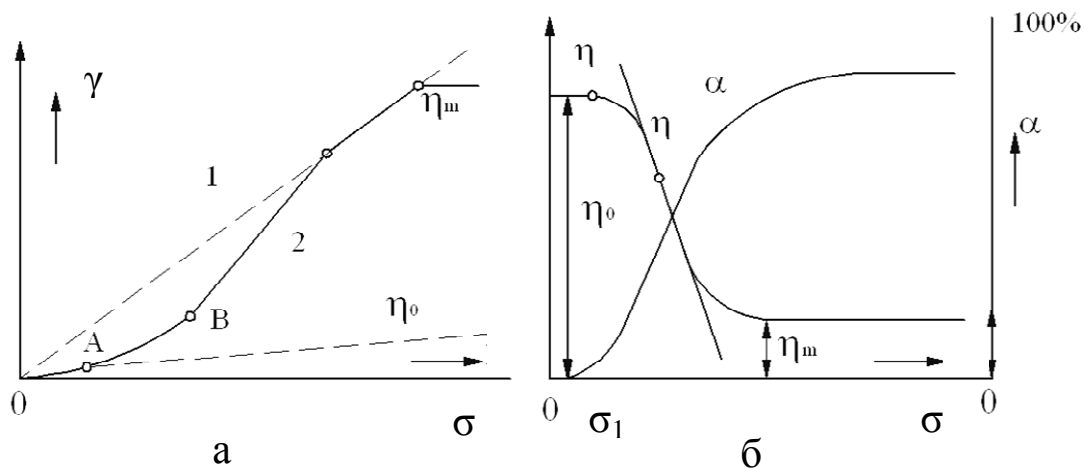
В'язкість ньютонівських рідин постійна й не залежить від величини напруги або швидкості деформації зсуву. Її називають істинною в'язкістю. В'язкість же концентрованих розчинів, особливо розчинів високомолекулярних з'єднань, а також дисперсних колоїдних систем, що мають просторову структуру, є функцією зазначених параметрів  $\sigma$ ,  $Q$ . Зі зростанням напруги й швидкості деформації просторові структури подібних рідин руйнуються, в'язкість їх знижується. Це явище зветься аномалією в'язкості (її в таких випадках іноді називають також структурною в'язкістю).

Явище структурної в'язкості пояснюють тим, що в умовах великих швидкостей деформування дисперсної або високомолекулярної системи частина зв'язків структури, що руйнуються в цьому процесі, не встигає відновитися. Кількість таких зв'язків залежить від властивостей структури й швидкості її деформації. Після деякого витримування деформованої системи зруйновані зв'язки структури відновлюються, і вона буде мати в'язкість, близьку до тієї, що була в початковій незруйнованій структурі. Так поводитьися більшість структурованих систем під час

деформування. Процес руйнування під час деформування й відновлення зв'язків структури в часі наступного витримування зветься тиксотропією. Однак зустрічаються й такі системи, які в межах відомих напруг і швидкостей деформацій не знижують, а підвищують свою в'язкість. Це явище, що називається ділатенцією, пояснюється розвитком у ході деформування внутрішньої поверхні часток структури, що контактує з розчинником і знижує, таким чином, товщину шару молекул розчинника між частками. Прикладом такої харчової структури може бути гідратована крохмальна паста.

Структурна в'язкість виявляється як залежність внутрішнього опору дисперсної системи від чинника швидкості деформації. З огляду на це виникає питання про вплив цього чинника на величину модулів пружності й еластичності. Неважко зрозуміти, що модуль, який визначається за величиною умовно-миттєвої деформації (характеризує дію зовнішніх зусиль на структуру, що триває досить малий період часу), практично не залежить від швидкості деформації. Модуль еластичності, що визначається за високоеластичною деформацією, яка розвивається за досить тривалий період часу, природно, має збільшуватися з підвищенням швидкості. Причиною такого явища є неповний розвиток цієї деформації в умовах швидкості, що перевищує певну встановлену межу.

На рис. 5.2а наведено залежності об'єму рідини, що пройшла крізь трубку капілярного віскозиметра за одиницю часу, від напруги зсуву  $\sigma$  для істинно в'язкої рідини (пряма лінія) і структурованої рідини, що має аномалію в'язкості (крива лінія). Видно, що перша залежність є прямолінійною. Рідина має постійну в'язкість, що визначається величиною котангенса кута нахилу прямої  $\gamma$  ( $\sigma$ ) до осі напруг.



**Рисунок 5.2 – Залежність від напруги зсуву  $\sigma$ : а – градієнта швидкості  $\gamma$ ; б – в'язкості  $\eta$ , ступеня руйнування структури  $\alpha$**

Друга залежність має зростаючий до певної межі кут нахилу до осі напруг. Це явище пояснюється поступовим руйнуванням структури такої рідини: за малих напруг малою є й швидкість деформації, а в'язкість структури великою ( $\eta_0$ , так звана в'язкість «повзучості»); у разі зростання напруг і швидкості деформації зв'язку структури, поступово все більше руйнуючись, не встигають відновлюватися. Її в'язкість знижується до величини  $\eta_m$ .

Величина в'язкості  $\eta_m$  характеризує повне (100%) руйнування структури. У розчинів полімерів і колоїдних дисперсних систем  $\eta_m$  зазвичай наближається до величини в'язкості розчинника. Подальше підвищення напруг і швидкостей деформації приводить до турбулізації плинину рідини – відхилення кривої  $\gamma(\sigma)$ . Більш наочно залежність в'язкості й ступеня руйнування структури  $a$  від напруги для структурованих рідин показано на рис. 5.2б.

Через викладені вище причини для структурованих рідин в'язкість, розрахована за формулою Пуазейля, не є постійною характерною величиною. Для подібних рідин зазвичай будують повну реологічну криву – залежність в'язкості від напруги (або градієнта швидкості зсуву), аналогічну наведеній на рис. 5.2б.

Пластичні тіла, як і структуровані рідини, характеризуються аномальною в'язкістю. На відміну від рідин і рідиноподібних систем, маючи значну в'язкість, вони не течуть під напругою, яка створюється власною вагою. Для їхнього плину необхідна наявність деякої зовнішньої напруги, здатної перебороти внутрішній опір структури. Отже, закон в'язкопластичного плину за Шведовим–Бінгамом має такий вигляд:

$$\sigma - \sigma_0 = \eta_{nl} \frac{dv}{dx}, \quad (5.7)$$

де  $\sigma_0$  – напруга, що відповідає початку зсуву;

$\eta_{nl}$  – пластична в'язкість.

Із формули (5.7) випливає, що пластична в'язкість обчислюється за величиною загальної напруги  $\sigma$ , зменшеної на величину  $\sigma_0$ .

Визначати величину початкової або граничної напруги зсуву  $\sigma_0$  методично складно, бо доводиться вимірювати досить малі пластичні деформації та їхні швидкості. У зв'язку з цим у рідиноподібних структур, що не мають високих властивостей пружності і тому мають мале значення  $\sigma_0$ , даним показником нехтують. Розрахунок в'язкості ведуть умовно, використовуючи напругу  $\sigma$ , що створює в структурі загальний ефект пружно-пластичної деформації. Таку в'язкість називають ефективною. Вона, природно, менш точно визначає внутрішній опір плину структури, ніж пластична в'язкість.

#### **5.4. Явище релаксації в умовах деформації**

Для вимірів механічних властивостей харчових продуктів важливо знати не тільки величини їхніх модулів пружності й в'язкості, але необхідно також знати відношення в'язкості до модуля. Це відношення має розмірність, виражену в секундах; воно характеризує тривалість або швидкість релаксації (розсмоктування) внутрішніх напружень, створених у деформованому зразку за умови



постійної величини деформації  $\varepsilon = const$ . У цьому випадку величина напруги, створеної шляхом миттєвої, незмінної надалі деформації зразка, знижується під час витримування за законом Максвелла:

$$\sigma_e = \sigma_0 e^{-\tau/\tau_p}, \quad (5.8)$$

де  $\sigma_0$  – початкова напруга, створена миттєво в зразку під час деформування;

$e$  – основа натуральних логарифмів;

$\tau$  – тривалість витримування зразка після деформації;

$\tau_p$  – відношення в'язкості до модуля, період релаксації.

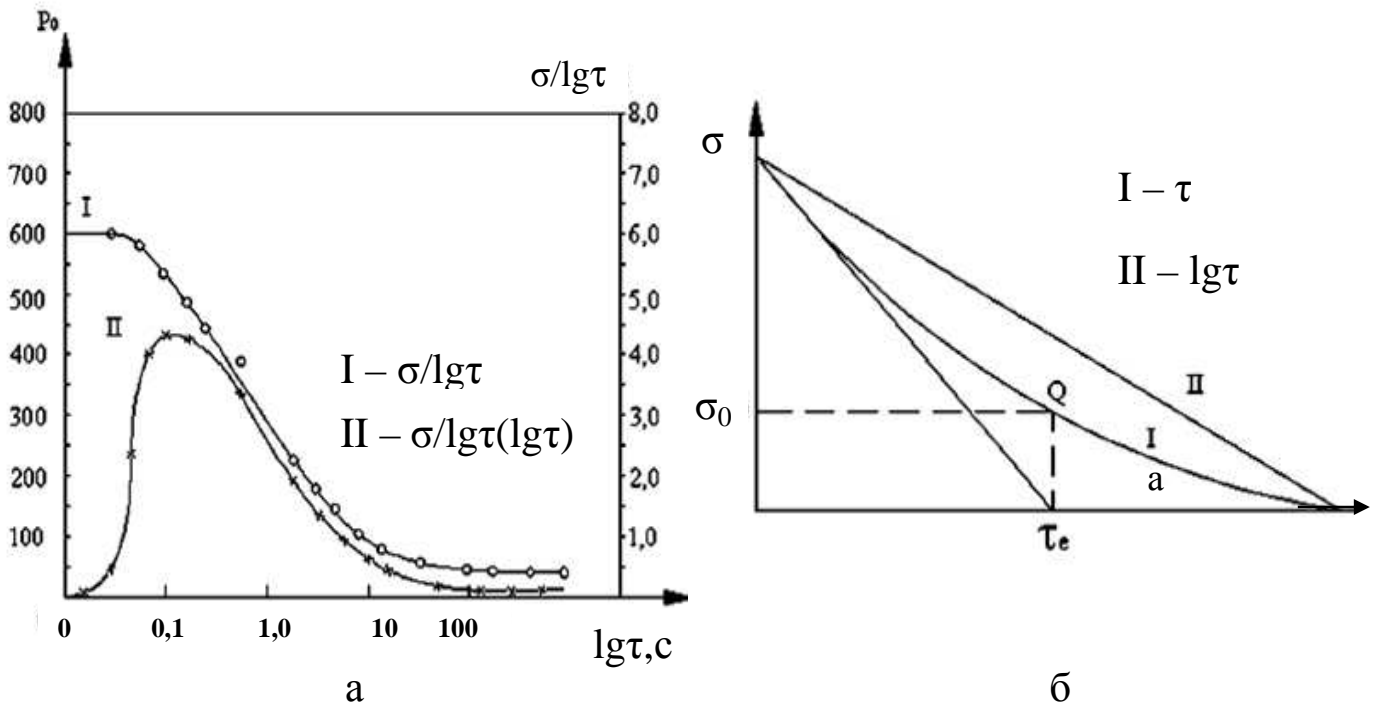
Із цього рівняння видно, що напруга, створена в деформованому зразку, зменшується під час витримування при сталості деформації за експонентним законом.

Таким чином, величина й швидкість спадання напруги в деформованому зразку залежать від тривалості часу після його деформування й від природних властивостей тіла, що визначаються відношенням величини в'язкості до модуля пружності зсуву  $\tau_p = \eta / E$ .

Через якийсь час випробування  $\tau_e$ , що дорівнює відношенню в'язкості до модуля  $\tau_p$ , напруга в зразку  $\sigma_e$  буде дорівнювати  $\sigma_0 e^{-1}$  або  $\sigma_0 / e$ . Вона відповідає точці  $a$  (рис. 5.3б).

Положення точки  $a$  на шкалі часу визначають перетинанням дотичної експоненти з віссю абсцис. Тривалість часу витримування деформованого зразка ( $\tau_e$ ) у цьому випадку й називають періодом релаксації напруг (за Максвеллом).

Розглядаючи степеневий показник  $\tau/\tau_p$  рівняння Максвелла, можна побачити, що зі збільшенням періоду релаксації  $\tau_p$  тривалість часу витримування зразка  $\tau$  до величини напруги  $\sigma_e = \sigma_0 / e$  відповідно зростає.



**Рисунок 5.3 – Залежність напруг  $\sigma_0$  від тривалості витримування структури  $\tau$  за постійної деформації: а – за Максвеллом; б – для тіста вологістю 43,5%**

Крива, що характеризує швидкість релаксації напруг, іде в цьому випадку більш плавно. Якщо  $\tau_p$  нескінченно велике, крива паралельна осі абсцис, і спаду напруг у деформованому зразку не відбувається. Так поведуться тверді тіла – кам'яні кристалічні породи, у яких процес релаксації напруг триває століттями. У твердих харчових структурах – кристалічних і аморфних – період релаксації також має більшу тривалість; іноді виміряти його практично неможливо. Усе це дозволяє визначити, що відношення в'язкості до модуля пружності, або період релаксації напруг, має більшу величину у твердих і твердоподібних тіл. Істинно в'язкі рідини мають малий період релаксації. Так, наприклад, тривалість релаксації напруг у води дорівнює  $10^{-13}$  с.

У багатьох харчових продуктів, що мають властивості твердо-рідких тіл, період релаксації напруг вимірюється цілими секундами

або хвилинами. Цей показник, разом із в'язкістю й модулем пружності, є досить важливим; як побачимо далі, він дозволяє класифікувати продукти й інші матеріали за їх структурно-механічними властивостями. Як правило, структури, що мають високу в'язкість і великі модулі пружності, властиві твердим і твердоподібним тілам, дають відповідні високі величини їх відносин. Навпаки, рідиноподібні структури й рідини мають малі періоди релаксації. Однак можливі й виключення. За наявності досить високих величин в'язкості й модуля можливі структури, що мають малий період релаксації, властивий рідиноподібним тілам. У структур же, що мають іноді досить малі величини в'язкості й модуля, таке відношення може бути значним, відповідним твердоподібним структурам.

Значення показника відношення в'язкості до модуля зайвий раз підкреслює неспроможність охарактеризувати механічні властивості будь-яких матеріалів і структур, що мають пружно-пластичні властивості, величиною тільки однієї в'язкості або модуля пружності. За малих швидкостей деформації відношення  $\eta/E = \tau_p$  визначають, використовуючи загальний (пружно-еластичний) модуль зсуву.

Період релаксації напруг має велике значення в процесах обробки продуктів, утворення їхнього об'єму й форми, піноподібної структури. Здатність структури до зниження створюваних у ній під час деформації внутрішніх напружень, що характеризується періодом релаксації, має розглядатися у зв'язку зі швидкістю деформації продуктів у ході їх обробки. Якщо ця швидкість для двох дисперсних систем була постійною й однаковою, то система з більшим періодом або більшою тривалістю релаксації напруг, обумовленими більшою в'язкістю або меншим модулем пружності, краще зберігає створювані в процесі деформації внутрішні опори (напруги).

У разі зняття зовнішніх зусиль після розвантаження системи, що деформується, ці внутрішні напруження створюють деформації пружної післядії. Система проявляє пружні властивості, властиві

твердому тілу. За цієї ж швидкості деформації дисперсна система з малим періодом релаксації напруг, завдяки наявності в неї малої в'язкості й порівняно великого модуля, буде швидко знижувати створювані в ній під час деформування напруги. Унаслідок цього вона швидко й необоротно деформується (тече). Після розвантаження така структура не буде мати помітної пружної післядії, тобто вона виявляє пластичність, властиву твердоподібному тілу. Отже, шляхом зміни швидкості деформації можна змусити систему, що має певний період релаксації напруг, виявити як пружні, так і пластичні властивості. Щоб виявити у твердого тіла пластичність, необхідно знизити швидкість деформації. Навпаки, для виявлення властивостей пружності рідких тіл варто збільшити швидкість деформації. Крихкі тіла, у яких критичні напруження руйнування досягаються в пружній області, не мають пластичності. Цю значущу обставину варто враховувати під час виробництва харчових продуктів і особливо в ході їх механічної обробки. Ефективність такої обробки залежатиме від умілого сполучення пружно-в'язких і релаксаційних властивостей харчової дисперсної системи зі швидкостями робочих частин механізмів устаткування.

Під час виробництва й оцінки пінистих (збивних) або пористих структур продуктів (наприклад, хліб, пастила) одержання й збереження в них великого об'єму дрібної пористості буде залежати не тільки від величин в'язкості й модуля пружності, але й від їх співвідношення ( $\eta/E$ ). Структура таких продуктів добре зберігає форму й об'єм, повільно тече в умовах малої в'язкості й великої ваги власної маси лише за наявності в неї досить високого відношення в'язкості до модуля. Це ще раз підкреслює велике значення даного показника механічних властивостей багатьох продуктів і матеріалів.

Закон Максвелла зазнав значних уточнень. Було показано, що створені в пружно-пластичних тілах під час їхнього деформування напруги не релаксують до нульової величини (рис. 5.3б). Установлено, що процес релаксації в колоїдних і полімерних

структурах відбувається за більш складними законами; релаксація напруг у них залежить також від величини й швидкості розвитку високоеластичних деформацій післядії. Крива залежності напруг від часу не може характеризуватися одним степеневим показником, оскільки в'язкість більшості структур є аномальною.

Структури, що складаються з полімерів одного виду, містять молекули різної довжини й характеризуються статистичними молекулярними вагами. Такі структури, до яких належить більшість харчових продуктів, можуть бути правильно охарактеризовані лише певним статистичним «набором» або «спектром» періодів релаксації напруги. Співвідношення між пружними, пластичними й в'язкими компонентами навіть у разі малих деформацій не залишається постійним. У матеріалі відбувається процес релаксації (розсмоктування) напруг, що розвивається в часі. Цей процес визначається зниженням і вирівнюванням внутрішніх напружень унаслідок поступового переходу пружної частини деформації в пластичну.

Поняття «релаксація напруг» було введено Максвеллом. Він дав аналітичне вираження для процесу релаксації матеріалів на основі припущення наявності прямої пропорційної залежності між швидкістю зменшення напруги із плином часу й величинами діючих напруг:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_p}\right). \quad (5.9)$$

де  $\sigma$  – напруга в момент  $\tau$ ;

$\sigma_0$  – початкова напруга;

$\tau_p$  – період релаксації.

Закон релаксації напруг Максвелла експериментально підтверджується лише відносно деяких аморфних твердих і рідких тіл.

У ході подальших досліджень явища релаксації Шведовим було показано, що будь-яка напруга релаксує не до нуля, а тільки до певної межі  $\sigma_k$ , яка є межею пружності або межею текучості, нижче якої релаксації не відбувається. Це підтверджено багатьма експериментами.

Релаксація, як відзначає А.А. Трапезников, є «одним з найважливіших елементів комплексу реологічних властивостей структурованих колоїдних систем».

Явище релаксації напруги й умови його протікання все ще повністю не з'ясовані. Відповідно до сучасних уявлень під релаксацією мають на увазі процес поступового розсіювання нагромадженої в тілі енергії деформації шляхом переходу її в тіло. Ребіндер П.О. вказує, що процес релаксації універсальний і цілком аналогічний процесу дифузії: обидва обумовлені тепловим рухом молекул.

Здатність структури до зниження створюваних у ній під час деформації внутрішніх напружень (релаксація) пов'язана зі швидкістю деформації цієї структури. Змінюючи швидкості деформації, можна змусити систему виявити як пружні, так і пластичні властивості. Щоб виявити у твердого тіла пластичність, необхідно впливати на нього з невеликою швидкістю деформації. Для виявлення властивостей пружності рідких тіл варто збільшити швидкість деформації. Для одержання пластичної деформації необхідно, щоб швидкість наростання навантаження була менша, ніж швидкість релаксації.

## **5.5. Властивість пластичності й еластичності в умовах деформації**

Залежність пружно-пластичних деформацій зсуву  $\varepsilon$  від часу  $\tau$  за постійної напруги  $\sigma$  (рис. 5.3б) можна подати як суму миттєво-пружних, еластичних і залишкових (пластичних) деформацій:

$$\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_e + \varepsilon_{\text{інд}} . \quad (5.10)$$

Крім визначення величин в'язкості, модулів і їхнього відношення, корисно використовувати під час досліджень механічних властивостей продуктів і деякі їх безрозмірні відносні характеристики. Одну з них – еластичність за П.О. Ребіндером – уже охарактеризовано вище. Іноді бажають одержати загальні уявлення про пружно-пластичні властивості продуктів і вплив на них технологічної обробки. Для цього з результатів вимірів деформацій як функцій часу за постійної напруги обчислюють відносну пружність (В, %) або пластичність (П, %). Їх визначають у вигляді таких відношень: у першому випадку, загальної пружно-пластичної деформації, у другому – залишкової пластичної деформації до загальної максимальної деформації, отриманої під час вимірювання.

Для характеристики змін властивостей в'язкості й пружності продуктів, що відбуваються в процесах розчинення, набрякання, гідролізу, синерезису, фізико-хімічних впливів на продукти, корисно обчислювати відповідні коефіцієнти розрідження ( $K_p$ , %), зміцнення ( $K_y$ , %) тощо. Ці коефіцієнти обчислюють із послідовно визначених показників (в'язкостей, модулів) у часі витримування структури. Коефіцієнти наочно показують, у якому напрямі й наскільки інтенсивно досліджувані процеси (витримування, зберігання, обробка) змінюють механічні властивості продуктів. Особливо корисні ці коефіцієнти для дослідження причин зміни періоду релаксації напруг; як ми бачили, він визначається величиною співвідношення двох показників ( $\eta$  і  $E$ ), кожен із яких може змінюватися в різних напрямку й ступені.

Слід, однак, підкреслити, що одні безрозмірні характеристики (В, П або К) не можуть дати правильне уявлення про механічні властивості продуктів і є лише доповненням до абсолютних характеристик. Більшість реальних твердих тіл у межах досить малих деформацій підпорядковується закону Гука:

$$\sigma = \varepsilon \cdot E, \quad (5.11)$$

де  $\sigma$  – напруга (стиск);  
 $\varepsilon$  – пружна деформація;  
 $E$  – модуль пружності (стиску).

Більшість харчових структур, крім пружних і еластичних, мають і пластичні властивості. Після розвантаження ці структури виявляють залишкову деформацію, що характеризує пластичні властивості структури.

Харчові продукти в ході технологічної обробки зазнають впливу зовнішніх навантажень, що викликають деформацію, унаслідок якої в матеріалі виникають внутрішні напруження.

Для реальних матеріалів деформаційні властивості зазвичай є досить складними сполученнями трьох видів деформації: пружної, в'язкого плину або пластичності. Крім того, такі чинники, як, наприклад, тиксотропія, ускладнюють точне визначення практично важливих властивостей матеріалу.

## **5.6. Метод одноосьового стиску для досліджень деформаційних властивостей високов'язких структур**

Одним із методів виміру механічних властивостей структури в умовах одноосьового стиску є її деформування з постійною швидкістю  $\dot{\varepsilon}$  і вимірювання величини створюваних напруг  $\sigma$  залежно від величини деформації  $\varepsilon$ . За залежностями  $\sigma(\varepsilon)$  розраховуються модулі пружності стиску й періоди релаксації матеріалу. Іншим методом є стиск між двома паралельними пластинами за постійної напруги. Вимірюються деформації під час деформування й релаксації напруг після зняття навантаження. Третій спосіб виміру механічних властивостей структури при одноосьовому стиску менш розповсюджений, ніж два інших. У цьому випадку на гранично можливих великих швидкостях створюють постійну величину



деформації дослідного зразка й вимірюють початкову й ту, що зменшується під час витримування, напруги деформованої структури.

Методи одноосьового стиску для дослідження деформаційних властивостей різних систем у цей час стають усе поширенішими.

Слід зазначити, що більшість пасто- і фаршеподібних харчових продуктів являють собою складні багатокomпонентні системи, найважливішими елементами технології виробництва яких є фізико-хімічні й механічні процеси (диспергування, здрібнювання). Впливи, яким піддається оброблюваний матеріал, мають на меті одержання продуктів певної структури, яка характеризується певним видом зв'язку між елементами.

У технологічних процесах харчової промисловості оброблювана сировина неодноразово піддається механічним впливам робочих органів машин, тобто знаходиться під впливом напруги, що викликає деформацію.

Для правильного розуміння кінетики деформації й плину варто визначити такі поняття, як напруга, деформація, швидкість деформації та ін. Для тих фахівців, хто займається аналізом реакцій типу «напруга–деформація», необхідно знати тензорний розрахунок. Для з'ясування фізичного змісту напруги й деформації наводяться зазвичай найпростіші випадки деформації й потоку. Точне визначення цих понять можна знайти в літературі.

Розглянемо тіло у формі куба зі стороною, що дорівнює одиниці, і його реакцію на вплив зовнішньої сили. У цих умовах внутрішня сила, що діє на одиницю площі ( $F/A$ ), називається напругою. Тут напруга є функцією від напрямку й величини докладеної сили й площини, у якій вона діє. Отже, у тривимірному просторі напруга буде повністю визначатися тензором із дев'ятьма компонентами. У будь-якому матеріалі, що наповнює цей об'єм, існує два типи напруг:

- нормальна напруга  $\sigma$ , що діє перпендикулярно до сторін куба;
- напруга зсуву  $\tau$ , що діє тангенціально до сторін куба (дотичні напруги).

Тензор напруги в даній точці деякого тіла буде мати дев'ять компонентів, що визначаються такою матрицею (3 x 3):

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}, \quad (5.12)$$

де  $\sigma_{ij}$  й  $\tau_{ij}$  – нормальна напруга й напруга зсуву в напрямках осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  декартової системи координат відповідно.

Для деякого ізотропного, однорідного й суцільного тіла  $\tau_{ij}$  є залежною величиною, і компоненти напруг, що діють на протилежних сторонах уявного куба, ідентичні, отже,  $\tau_{yx} = \tau_{xy}$ ,  $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ ,  $\tau_{zy} = \tau_{yz}$ . Якщо тіло зазнає ізотропного тиску у формі нормальної напруги, воно може бути деформоване зі зміною об'єму, але не форми. Подібні деформації називають стиском (об'єм зменшується) або розширенням (об'єм збільшується). Деформація – це відносна зміна розмірів тіла під впливом напруг (навантаження). Різні навантаження приводять до різних деформацій. Нормальна напруга  $\sigma$  і дотичні напруження  $\tau$  спричиняють лінійну деформацію  $\varepsilon$  і деформацію зсуву  $\gamma$ . Для суцільного однорідного тіла тензор деформації має такий вигляд:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \frac{\gamma_{xy}}{2} & \frac{\gamma_{xz}}{2} \\ \frac{\gamma_{xy}}{2} & \varepsilon_{yy} & \frac{\gamma_{yz}}{2} \\ \frac{\gamma_{zx}}{2} & \frac{\gamma_{zy}}{2} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}. \quad (5.13)$$

У випадку ідеально пружного тіла деформація з'являється й зникає миттєво в разі усунення напруги й відновлення початкової геометрії тіла. Між напругою (навантаженням) і деформацією існує лінійна залежність. Такі тіла підпорядковуються закону Гука й реологічно подані деякою пружністю з деякої постійною або у

вигляді модуля, що визначається як відношення напруги (навантаження) до деформації.

$$\text{Модуль Юнга:} \quad \dot{E} = \sigma/\varepsilon = \sigma_{xx} / \varepsilon_{xx}. \quad (5.14)$$

$$\text{Модуль зсуву:} \quad E_c = \tau/\gamma = \tau_{xy} / \gamma_{xy}. \quad (5.15)$$

$$\text{Об'ємний модуль пружності:} \quad K = \frac{\sigma_{cp}}{V^*}, \quad (5.16)$$

де  $\sigma_{cp} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}$ ;  $V^*$  – відносна зміна об'єму, що дорівнює  $\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ ;  $\sigma_{cp}$  – середня нормальна (гідростатична) напруга.

Останній випадок – це гідростатичний стан напруги, коли сила ізотопно додається із всіх напрямків, а тіло зменшується в об'ємі без зміни форми. Якщо наш куб навантажується тільки в одному напрямку, наприклад по осі  $x$ , тензор напруги дає:  $\sigma_{ij} = \sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{ij} = 0$ . Розтягання в площині  $x$  супроводжується стиском у площинах  $y$  і  $z$ . У цих умовах тензор деформацій задається як

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -\mu\varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & -\mu\varepsilon_{xx} \end{bmatrix}, \quad (5.17)$$

$$\text{де} \quad \mu = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = -\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{-(\delta D / D)}{\delta L / L} \quad (5.18)$$

є добре відомим коефіцієнтом Пуансона, що дає  $1/2$ , якщо об'єм матеріалу після додавання цієї простої напруги залишається незмінним. У рівнянні (5.18)  $\delta D$  і  $\delta L$  є відповідно бічним стиском і розширенням по довжині. Співвідношення між цими модулями,

будучи застосованими до пластичного суцільного однорідного тіла, відповідно дорівнюють:

$$E_c = \dot{E}/2(1 + \mu); \quad (5.19)$$

$$\dot{E} = 3K/(1 - 2\mu); \quad (5.20)$$

$$K = \dot{E} \cdot E_c / (9 \cdot E_c - 3\dot{E}). \quad (5.21)$$

Розглянемо тепер деяку тангенціальну силу  $F$ , яку прикладено до верхньої поверхні таким чином, що всі точки даного куба, за винятком основи, зміщуються зі своїх вихідних положень. У ході такого простого зсуву зсув  $\gamma$  дорівнює куту зсуву, і тільки компоненти  $\varepsilon_{xy} = \gamma/2$  не будуть дорівнювати нулю.

## **5.7. Компресійні властивості високов'язких харчових продуктів за умов одноосьового стиску**

### *5.7.1. Реологічна модель одноосьового стиску*

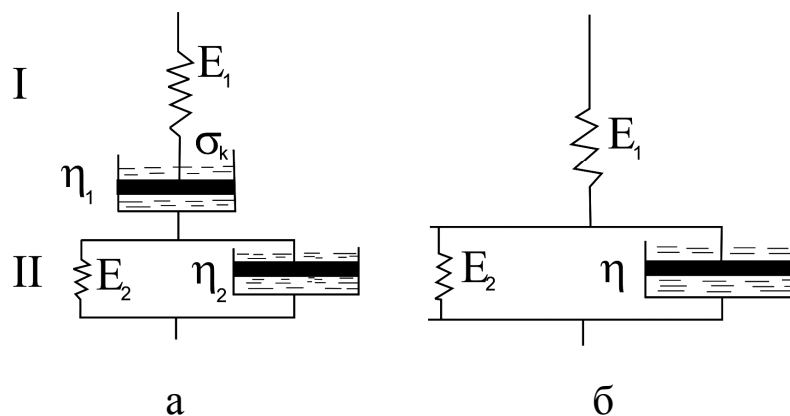
Поводження харчових мас в умовах одноосьового стиску викликає значний практичний інтерес, бо саме цей вид деформації часто здійснюється в низці технологічних процесів харчового виробництва.

Деформації під час одноосьового стиску проявляються в таких процесах виробництва цукатів і ПКН, як транспортування продукту по трубах, формування й дозування. Вибираючи відповідну реологічну модель для опису процесу одноосьового стиску, варто враховувати фізичні властивості продукту. Пластичність цукатів обумовлена наявністю в них гелів і золів, що утворюються внаслідок наявного вологовмісту цих матеріалів. Це ж є причиною липкості цукатів, тому для опису деформаційних властивостей цих продуктів

варто обрати модель, що якнайкраще описує властивості подібних харчових матеріалів.

Такою моделлю є реологічна модель, запропонована П.О. Ребіндером для опису деформаційного поведження структур, що мають істотну подібність зі структурою цукатів. На основі моделі П.О. Ребіндера М.С. Белопольський описав поведження глиняної маси в умовах одноосьового стиску згідно з експериментальними даними, підтвердивши тим самим застосовність моделі для цього матеріалу. Виявилось, що структура цукатів і глиняної пасти належать до того самого коагуляційного типу, незважаючи на розходження їхньої хімічної природи. Таким чином, застосування зазначеної моделі для опису деформаційного поведження цукатів зі структурою коагуляційного типу, що визначається вологовмістом цих продуктів, теоретично цілком обґрунтоване й лежить в основі наступного розгляду. Вона являє собою послідовне з'єднання моделей Максвелла (послідовне з'єднання «пружного» елемента  $E_1$  й «в'язкого» елемента  $\eta_1$  – поршня з отвором, що рухається в рідині з постійним тертям біля стінок  $\sigma_k$ ) і Кельвіна (паралельне з'єднання «пружного» елемента  $E_2$  й «в'язкого» елемента  $\eta_2$  без статичного тертя). У першій частині моделі, за постійної деформації, відбувається релаксація напруг із характерним часом  $\tau_1 = \frac{\eta_1}{E_1}$ . Якщо  $\sigma > \sigma_k$ , то ця частина моделі дає «пружну» (така, що миттєво виникає під час дії навантаження й миттєво зникає після зняття навантаження) частину деформації  $\frac{\sigma}{E_1}$ . Друга частина моделі враховує пружну післядію навантаження з характерним часом  $\tau_2 = \frac{\eta_2}{E_2}$ , що спостерігається у багатьох матеріалів, у тому числі і нехарчових. Таким чином, властивості матеріалу в моделі П.О. Ребіндера (рис.5.4) описуються набором із п'яти параметрів:  $E_1, E_2, \eta_1, \eta_2, \sigma_k$ . Цей набір досить повно характеризує деформаційне поведження згаданих вище реологічних систем.

Зазвичай деформацію харчових матеріалів розглядають за умов постійного, практично миттєво прикладеного й миттєво знятого зовнішнього навантаження ( $\sigma = const = \sigma_0$ ). У той же час, харчові матеріали в різних виробничих процесах піддаються навантаженню в складніших режимах, коли навантаження  $\sigma$  свідомо не постійне в часі та змінюється за певним законом  $\sigma(t)$ . Поводження загальної моделі М.1 (рис. 5.4а) при  $\sigma = \sigma(t)$  описується досить громіздкими співвідношеннями.



**Рисунок 5.4 – Загальна реологічна модель П.О. Ребіндера М.1 (а); спрощена модель М.2 для випадку  $\sigma < \sigma_{\kappa}$  (б)**

Однак легко помітити, що для приблизного опису деформаційного поведіння харчових продуктів із досить великим вологовмістом загальну модель М.1 можна спростити, виключивши з неї елемент  $\eta_1$ . Дійсно, у реальних технологічних умовах харчова сировина практично від самого початку процесу навантаження трохи ущільнюється під час завантаження в робочий орган машини; при цьому «істинна» пластична деформація, що враховується елементом  $\eta_1$  у моделі М.2, зводиться до мінімуму, тобто під час подальшого навантаження дотримується умова  $\sigma < \sigma_{\kappa}$ , тому поршень в елементі  $\eta_1$  не зміщується (при цьому, звичайно, зовнішня напруга не повинна бути занадто великою, інакше виникає пластичний плин, і елемент  $\eta_1$

треба буде включити в розгляд). Таке спрощення приводить до модифікованої моделі М.2 (рис. 5.4б) і складається з одного в'язкого елемента  $\eta_1$  і двох пружних елементів  $E_1$  і  $E_2$ . Така спрощена модель досить повно описує деформаційне поведження мас, подібних цукатовим, при одноосьовому стиску. У той же час, модель М.2 припускає досить простий аналітичний опис деформаційного поведження за складних режимів навантаження. Недоліком цієї моделі, як і М.1, є складність визначення фізичного значення її параметрів, що зазначалось у праці академіка П.О. Ребіндера.

### 5.7.2. Загальне рівняння повної деформації для одноосьового стиску

Розглянемо деформаційне поведження моделі М.2 докладніше. Повна деформація моделі в умовах стиску (або розтягання) може бути подана у вигляді суми

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2. \quad (5.22)$$

Величина  $\varepsilon_1$  являє собою пружну частину деформації, що миттєво виникає під час дії зовнішнього навантаження й миттєво зникає після зняття навантаження:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1}. \quad (5.23)$$

Величина  $E_1$  являє собою модуль миттєвої пружності, або пружний модуль.

Складовою деформації  $\varepsilon_2$  є непружна, але механічно оборотна частина деформації, що виникає та зникає з деяким запізненням відносно змін зовнішнього навантаження. Це відповідає вже згаданій вище пружній післядії навантаження. Залежність  $\varepsilon_2$  від часу  $t$  може бути обчислена шляхом розв'язання диференціального рівняння, яке

характеризує деформаційне поведження моделі Кельвіна, що складається з елементів  $E_2$  і  $\eta$

$$\sigma = E_2 \varepsilon_2 + \eta \dot{\varepsilon}_2. \quad (5.24)$$

Зазвичай точка над  $\varepsilon_2$  означає диференціювання за часом. Величина  $E_2$  – еластичний модуль, величина  $\eta$  має розмірність коефіцієнта в'язкості. Про фізичне значення цих величин буде сказано нижче.

За заданого закону зміни зовнішньої напруги згодом  $\sigma(t)$  розв'язання рівняння (5.24) матиме вигляд

$$\varepsilon_2(t) = e^{-\frac{E_2}{\eta}t} \left\{ const + \int \frac{\sigma(t)}{\eta} e^{\frac{E_2}{\eta}t} dt \right\}. \quad (5.25)$$

Причому  $const$  визначається з початкової умови

$$\varepsilon_2(t=0) = \varepsilon_{2_0}. \quad (5.26)$$

Задаючи закон зміни  $\sigma(t)$ , тобто режим навантаження, можна за допомогою формул (5.22)–(5.26) обчислити залежність повної деформації від часу  $\varepsilon(t)$ , що описує деформаційне поведження моделі.

За допомогою моделі М.2 можна вивести загальне рівняння, у яке входить повна деформація  $\varepsilon$ , а не її складові  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ . Для одержання цього рівняння виразимо  $\varepsilon_2$  як  $\varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon_1$ , звідки  $\dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}_1$ . Підставимо це в (5.24) й отримаємо

$$\sigma = E_2(\varepsilon - \varepsilon_1) + \eta(\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}_1). \quad (5.27)$$



Згідно з (5.23) маємо

$$\dot{\varepsilon}_1 = \frac{\dot{\sigma}}{E_1}. \quad (5.28)$$

Із формул (5.23)–(5.25) отримуємо

$$\sigma = E_2 \left( \varepsilon - \frac{\sigma}{E_1} \right) + \eta \left( \dot{\varepsilon} - \frac{\dot{\sigma}}{E_1} \right). \quad (5.29)$$

Після деяких перетворень зводимо це рівняння до більш симетричного вигляду:

$$\sigma + \tau_1 \dot{\sigma} = E(\varepsilon + \tau_2 \dot{\varepsilon}), \quad (5.30)$$

де

$$\tau_1 = \frac{\eta}{E_1 + E_2}; \quad (5.31)$$

$$\tau_2 = \frac{\eta}{E_2}; \quad (5.32)$$

$$E = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2}. \quad (5.33)$$

Рівняння (5.30) є досить узагальненим, оскільки в найбільш загальному вигляді виражає зв'язок між напругою, деформацією та їхніми першими похідними в часі. Воно використовується в багатьох галузях науки для кількісного опису різних релаксаційних явищ (при цьому замість  $\sigma$  і  $\varepsilon$  в рівнянні типу (5.30) стоять інші величини:  $D$  і  $E$ ,  $B$  і  $H$  та ін.). Зокрема, рівняння (5.30) широко застосовується для опису релаксаційних явищ у твердих тілах, внутрішнього тертя в металах тощо. У цих випадках воно зазвичай називається рівнянням стандартного лінійного тіла, або тіла Фойхта.

### 5.7.3. Рівняння деформації за умов постійного зовнішнього навантаження

Розв'язання рівняння (5.30) за заданого закону  $\sigma(t)$  дозволяє обчислити залежність  $\varepsilon(t)$ , не розподіляючи  $\varepsilon$  на складові  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ . Однак під час аналізу фізичного значення одержаних рішень і наочного подання деформаційного поведіння моделі М.2 такий розподіл є необхідним.

Розглянемо тепер деформаційне поведіння моделі М.2 в різних режимах навантаження. Найпростіший можливий режим полягає в миттєвому додаванні зовнішнього навантаження, що надалі залишається постійним:  $\sigma = const = \sigma_0$ . При цьому згідно з (5.23) миттєво виникає пружна частина деформації:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1}. \quad (5.34)$$

Рівняння (5.24) для  $\varepsilon_2$  набуває вигляду

$$\dot{\varepsilon}_2 + \frac{E_2}{\eta} \varepsilon_2 = \frac{\sigma_0}{\eta}. \quad (5.35)$$

Його розв'язання за початкової умови  $\varepsilon_2(t=0)=0$  є таким:

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma_0}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2}{\eta} t} \right), \quad (5.36)$$

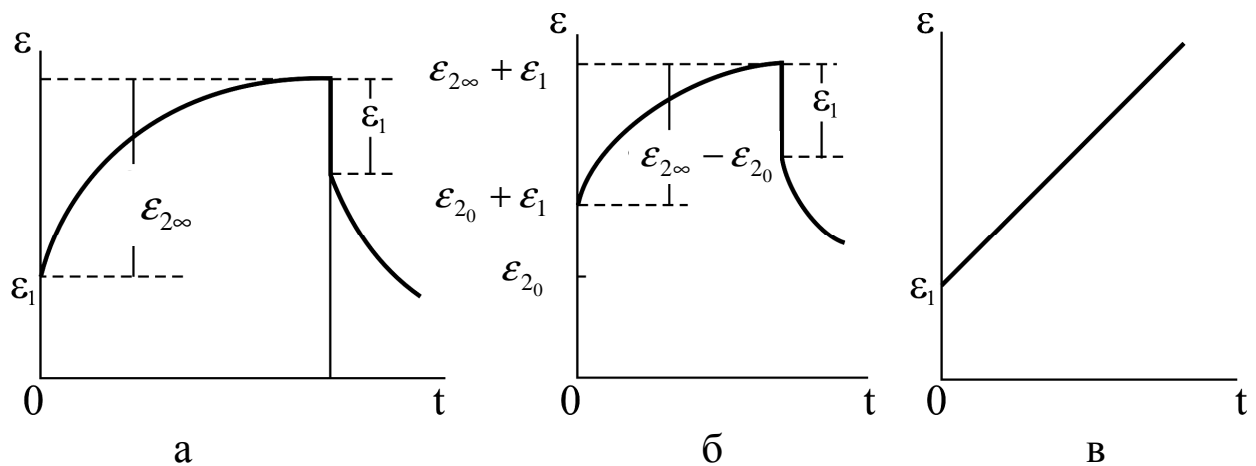
при  $t \rightarrow \infty$  величина  $\varepsilon_2$  прагне до значення

$$\varepsilon_2(t \rightarrow \infty) = \varepsilon_{2\infty} = \frac{\sigma_0}{E_2}. \quad (5.37)$$

Вираз для повної деформації  $\varepsilon$  має такий вигляд:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left( 1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} \right). \quad (5.38)$$

Загальний вигляд залежності  $\varepsilon(t)$  за цих умов наведено на рис. 5.5 (ліва частина).



**Рисунок 5.5 – Залежність відносної деформації від часу за умов миттєвого виникнення навантаження: а – початкова деформація  $\varepsilon$  дорівнює 0; б – початкова деформація  $\varepsilon_{2_0}$  відрізняється від 0; в – «повзучість» при  $t < \frac{\eta}{E_2}$**

Після повного миттєвого зняття зовнішнього навантаження величина  $\varepsilon_1$  миттєво зникає, а  $\varepsilon_2$  зменшується поступово, із часом. Розв'язуючи рівняння (5.33), за початкової умови  $\varepsilon_2(t=0) = \varepsilon_{2\infty} = \frac{\sigma_0}{E_2}$  (при релаксації  $\varepsilon_2$  від раніше досягнутого асимптотичного значення  $\varepsilon_{2\infty}$ ), знаходимо закон зменшення  $\varepsilon_2$  із часом у такому вигляді:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{2\infty} e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} = \frac{\sigma_0}{E_2} e^{-\frac{E_2 t}{\eta}}. \quad (5.39)$$

Характер зміни  $\varepsilon_2(t)$  у вигляді (5.39) показано також на рис. 5.4а (права частина). Якщо в якийсь момент процесу зменшення  $\varepsilon_2$  за законом (5.39) на модель знову діє зовнішнє навантаження  $\sigma = \sigma_0$  (за деякого значення деформації  $\varepsilon_{2_0}$ ), то розв'язання рівняння (5.37) для цього випадку дає

$$\varepsilon_2 = \left( \varepsilon_{2_0} - \frac{\sigma_0}{E_2} \right) e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} + \frac{\sigma_0}{E_2}. \quad (5.40)$$

Величина  $\varepsilon_2$  знову зростає, прагнучи при  $t \rightarrow \infty$  до того самого асимптотичного значення  $\varepsilon_{2_\infty} = \frac{\sigma_0}{E_2}$ . Крім того, знову виникає й пружна частина деформації  $\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1}$ .

Помітимо, що за малих значень еластичного модуля  $E_2$  або великих значень параметра в'язкості  $\eta$  протягом тривалого часу навантаження, виконується умова

$$\frac{E_2}{\eta} t < 1. \quad (5.41)$$

Частина деформації  $\varepsilon_2$  приблизно лінійно зростає з часом, відповідно до формули (5.36), таким чином:

$$\varepsilon_2 \approx \frac{\sigma_0}{E_2} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{E_2}{\eta} t \right) \right] = \frac{\sigma_0}{\eta} t. \quad (5.42)$$

Це явище становить собою аналог сталої повзучості у твердих тілах (рис. 5.5в). Залежність  $\varepsilon_2(t)$  такого вигляду застосовується для харчових продуктів із великою в'язкістю й малою пружністю (наприклад, для цукатів). Слід відзначити, що істинної повзучості в

цьому випадку немає, бо пластичної деформації не відбувається, і модель М.2 є механічно оборотною.

Наведені співвідношення загалом описують деформаційне поведіння моделі М.2 за умов постійного зовнішнього навантаження. Вони добре узгоджуються з експериментально спостережуваним деформаційним поведінням таких продуктів, як ПКН і цукати. Порівняння результатів, отриманих за формулами з експериментальними кривими, дозволяє визначити значення параметрів моделі  $E_1, E_2, \eta$ . Дійсно,  $E_1$  легко визначається за величиною пружної частини деформації  $\varepsilon_1$  (5.23).

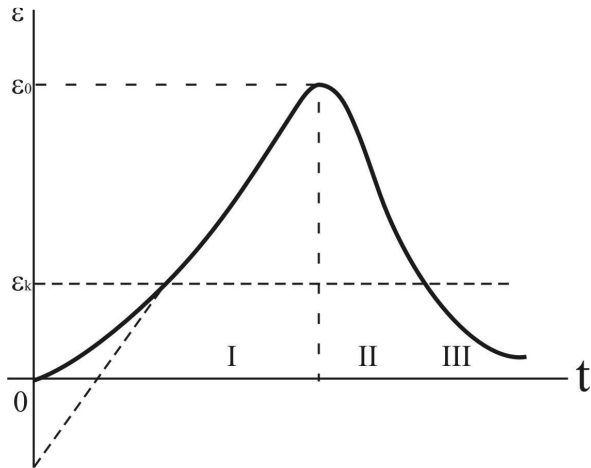
Значення  $E_2$  можна розрахувати за граничною величиною  $\varepsilon_{2\infty} = \frac{\sigma_0}{E_2}$ . За вже відомим значенням  $E_2$  легко визначити параметр  $\eta$  шляхом аналізу кривого розвантаження (5.39) або за формулою (5.42) для повзучості. Для деяких харчових мас значення цих параметрів відомі.

#### *5.7.4. Рівняння деформації за лінійного характеру зміни навантаження*

Звернімося тепер до аналізу деформаційного поведіння моделі М.2 під час складніших режимів навантаження, що становлять практичний інтерес.

У реальних технологічних процесах не доводиться зустрічатися з випадками миттєвого докладання або зняття навантаження. Навантаження на продукт зростають протягом деякого часу з визначеною швидкістю  $\frac{d\sigma}{dt} = \sigma$ , яка сама залежить від часу, і так само поступово зменшуються. У першому наближенні закон зростання або убуття зовнішнього навантаження можна представити лінійним, тобто  $\pm \sigma = const$ .

Розглянемо деформаційне поведіння моделі М.1 за лінійного закону зміни навантаження  $\sigma(t)$  на рис. 5.6. Це поведіння описується більш складними співвідношеннями, ніж у випадку постійного навантаження.



**Рисунок 5.6 – Деформаційне поведіння моделі М.2 під час лінійного зростання зовнішнього навантаження (область I), після зняття навантаження (область II) і повного розвантаження (область III)**

Будемо вважати, що збільшення  $\sigma$  за умов навантаження відбувається за лінійним законом:

$$\sigma = Ct, \quad (5.43)$$

де  $C = \dot{\sigma} = const.$  (5.44)

Величину  $C$  задано технологічними або експериментальними умовами навантаження.

Розв'язання рівняння (5.24) для  $\varepsilon_2(t)$  за цієї умови дає вираз

$$\varepsilon_2 = const \cdot e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} + \frac{C}{E_2} t - \frac{\eta C}{E_2^2}. \quad (5.45)$$

За початкової умови  $\varepsilon_2(t=0) = 0$  маємо  $const = \frac{\eta C}{E_2^2}$  і замість (5.43)

отримаємо

$$\varepsilon_2 = \frac{\eta C}{E_2^2} \left( e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} - 1 \right) + \frac{C}{E_2} t. \quad (5.46)$$

Згідно з виразом (5.23) знаходимо

$$\varepsilon_1 = \frac{C}{E_1} t. \quad (5.47)$$

Зазначимо, що цей же вираз після складніших обчислень можна одержати й шляхом розв'язання рівняння (5.30) з урахуванням (4.43).

Вираз для повної деформації  $\varepsilon$  матиме вигляд

$$\varepsilon = \frac{\eta C}{E_2^2} \left( e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} - 1 \right) + \left( \frac{C}{E_1} + \frac{C}{E_2} \right) t. \quad (5.48)$$

Розглянемо деякі граничні випадки загального виразу (5.48). Для малих  $t$ , якщо виконується умова (5.41), знаходимо

$$\varepsilon_2 = \frac{C}{2\eta} t^2, \quad (5.49)$$

для повної деформації  $\varepsilon$  маємо

$$\varepsilon_1 = \frac{C}{E_1} t + \frac{C}{2\eta} t^2. \quad (5.50)$$

Згідно з (5.50) залежність  $\varepsilon(t)$  у початковій стадії деформування може мати вигляд прямої або параболи 2-го степеня. Лінійний характер залежності буде спостерігатися в разі виконання умови

$$\frac{C}{E_1} t > \frac{C}{2\eta} t^2 \quad (5.51)$$

або 
$$t < \frac{2\eta}{E_1}. \quad (5.52)$$

Цю умову буде виконано, якщо  $E_1 \leq 2E_2$ . За умови (5.41) маємо  $t < \frac{\eta}{E_2}$ , чому відповідає підставлення величини  $2E_2$  замість  $E_1$  у вираз (5.52).

Навпаки, за умови

$$t > \frac{2\eta}{E_1}, \quad (5.53)$$

що еквівалентно умові  $E_1 > E_2$ , початкова область залежності  $\varepsilon(t)$  матиме вигляд квадратичної параболи; при цьому пружна частина деформації  $\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1}$  мала порівняно з непружною частиною  $\varepsilon_2$ . Цей випадок викликає значний практичний інтерес, бо продукти типу цукатових мас виявляють пружні властивості лише в разі значних деформацій.

В іншому граничному випадку – за великих значень часу  $t$ , якщо  $\frac{E_2}{\eta}t > 1$ , формула (5.48) матиме вигляд

$$\varepsilon = \left( \frac{C}{E_1} + \frac{C}{E_2} \right) t - \frac{\eta C}{E_2^2}. \quad (5.54)$$

Таким чином, за великих значень  $t$  залежність  $\varepsilon(t)$  асимптотично наближається до прямої лінії з нахилом  $\left( \frac{C}{E_1} + \frac{C}{E_2} \right)$ . Загальний характер поступового зростання  $\varepsilon$ , під час лінійного збільшення зовнішньої напруги  $\sigma = Ct$ , наведено на рис. 5.6, область I.

Якщо після досягнення певних значень зовнішньої напруги  $\sigma_0$  й деформації  $\varepsilon_0$  почати знімати зовнішню напругу зі швидкістю  $-\dot{\sigma} = C'$ , тобто задати закон зміни напруги  $\sigma(t)$  у вигляді

$$\sigma = \sigma_0 - C't, \quad (5.55)$$



то величини  $\varepsilon_1$  й  $\varepsilon_2$  будуть зменшуватися відповідно до формули (5.25) і рівняння (5.24). Згідно з виразом (5.23) маємо:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E_1} - \frac{C'}{E_1}t = \varepsilon_{10} - \frac{C'}{E_1}t, \quad (5.56)$$

де  $\varepsilon_{10}$  – початкове значення величини  $\varepsilon_1$  у момент початку розвантаження.

Розв'язання рівняння (5.91) при  $\sigma(t)$  у вигляді (5.55) і початковій умові  $\varepsilon_2(t=0) = \varepsilon_{20}$  (час тепер відлічується від моменту початку розвантаження) має вигляд

$$\varepsilon_2 = \left( \varepsilon_{20} - \frac{\sigma_0}{E_2} - \frac{\eta C'}{E_2^2} \right) e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} + \frac{\sigma_0}{E_2} + \frac{\eta C'}{E_2^2} - \frac{C'}{E_2} t. \quad (5.57)$$

Тоді для залежності повної деформації  $\varepsilon$  від часу в процесі розвантаження знаходимо

$$\varepsilon = \varepsilon_{10} + \left( \varepsilon_{20} - \frac{\sigma_0}{A_2} - \frac{\eta C'}{A_2^2} \right) e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} + \frac{\sigma_0}{A_2} + \frac{\eta C'}{A_2^2} - \left( \frac{C'}{A_1} + \frac{C'}{A_2} \right) t. \quad (5.58)$$

Як видно з рівняння (5.55), розвантаження до умови  $\sigma = 0$  триває протягом часу  $t' = \frac{\sigma_0}{C'}$ . Підставляючи  $t'$  у вираз (5.58), знайдемо кінцеве значення деформації  $\varepsilon_k$  в момент повного розвантаження:

$$\varepsilon_k = \left( \varepsilon_{20} - \frac{\sigma_0}{E_2} - \frac{\eta C'}{E_2^2} \right) e^{-\frac{E_2}{\eta C'} \sigma_0} + \frac{\eta C'}{E_2^2}. \quad (5.59)$$

Із формули (5.59) видно, що характер залежності  $\varepsilon(t)$  під час розвантаження в основному визначається швидкістю зменшення

навантаження  $C'$ . Один із можливих видів залежності  $\varepsilon(t)$  (при великих  $C'$ ) показано на рис. 5.6, область II. Якщо  $C' \rightarrow \infty$  (миттєве розвантаження), то формула (5.59) дає  $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_{2_0}$ , бо пружна частина знімається миттєво.

Після повного зняття навантаження ( $\sigma = 0, \varepsilon = \varepsilon_k$ ) деформація поступово спадає до нуля (релаксація деформації) завдяки механічній оборотності моделі М.2. Відповідно до формули (5.39) цей спад відбувається за експонентним законом:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 = \varepsilon_k e^{-\frac{E_2 t}{\eta}}. \quad (5.60)$$

Це показано на рис. 5.6, область III.

Отримані формули повністю описують деформаційне поведіння моделі М.2 за умов лінійної зміни навантаження з часом.

Як ми вже відзначали вище, особливістю моделі М.2, порівняно з М.1, є відсутність істинної пластичної деформації. Якщо характерний час  $\tau_2 = \frac{\eta}{E_2}$  великий, то модель поводить себе квазіпластичним чином: залишкова (після розвантаження) деформація  $\varepsilon_k$  відповідно до формули (5.60) не зникає протягом тривалого часу після повного розвантаження. Якщо ж деформація продукту (істинна пластична, тобто механічно необоротна деформація) не зникає протягом як завгодно великого часу, то для опису властивостей такого продукту необхідно застосовувати модель М.1. Для цього достатньо до отриманого вище виразу для повної деформації  $\varepsilon$  моделі М.2 додати ще третій доданок  $\varepsilon_3$ , обумовлений деформацією елемента  $\eta_1$  у моделі М.1. Для визначення  $\varepsilon_3$  маємо диференціальне рівняння

$$\sigma - \sigma_k = \eta_1 \dot{\varepsilon}_3. \quad (5.61)$$

При цьому в усіх отриманих вище формулах необхідно замінити  $\eta_1$  на  $\eta_2$ . Наприклад, при  $\sigma = Ct$  розв'язок (5.61) має вигляд

$$\varepsilon_3 = \frac{C}{2\eta_1} \left( t - \frac{\sigma_k}{C} \right)^2, \quad t \geq t_0 = \frac{\sigma_k}{C}. \quad (5.62)$$

Тут відлік часу починається з моменту  $t_0$ , коли поршень в елементі  $\eta_1$  починає рухатися. Деформація  $\varepsilon_\zeta$  продовжує зростати й при лінійному зменшенні  $\sigma$  в процесі розвантаження зберігає досягнуте в цей момент значення, що є мірою істинної пластичної деформації. Очевидно, що застосування моделі М.1 ускладнює розрахунки й виправдане лише в окремих випадках.

#### 5.7.5. Рівняння деформації за умов циклічної зміни навантаження

Розглянемо деформаційне поведіння моделі М.2 за умов циклічної (знакозмінної) зміни зовнішньої напруги з кутовою частотою  $\omega$ . Цей випадок також викликає практичний інтерес, оскільки до харчових мас можуть докладатися повторні навантаження різних знаків. Для розрахунків у цьому випадку зручно користуватися рівнянням (5.30), розв'язуючи його за допомогою комплексних величин. Запишемо закон зміни  $\sigma(t)$  в комплексній формі:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}, \quad (5.63)$$

де  $\sigma_0$  – амплітуда зовнішньої напруги.

Тоді розв'язок для  $\varepsilon(t)$  можна записати у вигляді

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \varphi)}, \quad (5.64)$$

де  $\varepsilon_0$  – амплітуда деформації;  $\varphi$  – зсув фаз між напругою й деформацією.

Підставляючи (5.63) та (5.64) в (5.30), після деяких перетворень знаходимо величину  $\varphi$  таким чином:

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\omega \Delta \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5.65)$$

де для скорочення запису введено позначення:

$$\tau_2 - \tau_1 \cong \Delta \tau (> 0), \quad \sqrt{\tau_1 \tau_2} \cong \tau. \quad (5.66)$$

Величини  $\tau_1$  і  $\tau_2$  визначаються співвідношеннями (5.35), з яких видно, що  $\tau_2 > \tau_1$ .

Знаючи кут  $\varphi$ , можна розрахувати відносне розсіювання пружної енергії в матеріалі  $\frac{\Delta W}{W}$ , що визначає витрати зовнішніх зусиль на деформування, і величину згасання  $Q^{-1}$ , що характеризує внутрішнє тертя в матеріалі

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta W}{W} = \sin \varphi. \quad (5.67)$$

За допомогою формули (5.67) знаходимо величину  $Q^{-1}$

$$Q^{-1} = \frac{\omega \Delta \tau}{\sqrt{(1 + \omega^2 \tau^2)^2 + (\omega \Delta \tau)^2}}. \quad (5.68)$$

Формула (5.68) дає оцінку величини згасання  $Q^{-1}$  й відносного розсіювання енергії  $\frac{\Delta W}{W} = 2\pi Q^{-1}$ , що можна використати для розрахунків необхідної потужності встаткування, яке здійснює знакозмінне навантаження під час транспортування харчової сировини.

### 5.7.6. Закон релаксації напруги за умов постійної деформації

Раніше було розглянуто деформаційне поведження моделі М.2 із заданим законом зміни  $\sigma(t)$ . Однак на практиці часто виникає зворотнє завдання – за заданого режиму деформування  $\varepsilon(t)$  розрахувати необхідний режим навантаження  $\sigma(t)$ . Це завдання можна розв'язати за допомогою того самого рівняння (5.30), симетричного за величинми  $\sigma_1 \dot{\sigma}$  і  $\varepsilon_1 \dot{\varepsilon}$ . При цьому отримують результати, подібні до наведених вище для  $\varepsilon(t)$ .

Розглянемо типовий приклад. Нехай стискання харчової маси здійснюється робочим елементом машини – штоком, що рухається з постійною швидкістю  $w$ . Тоді матеріал деформується з постійною швидкістю деформації  $\dot{\varepsilon}$ , що дорівнює

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h_0} = \frac{w}{h_0} = \text{const} = C, \quad (5.69)$$

де  $h_0$  – початкова товщина шару матеріалу в напрямку стиску.

Тоді для закону деформування  $\varepsilon(t)$  маємо

$$\varepsilon = \frac{w}{h_0} t = Ct. \quad (5.70)$$

Розв'язуючи рівняння (5.30) за заданого закону  $\varepsilon(t)$  й початкової умови  $\sigma(t=0)=0$ , отримуємо закон зміни  $\sigma(t)$  із часом, тобто шуканий режим навантаження, а саме:

$$\sigma = ECt + \frac{\eta CE^2}{E_2^2} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right). \quad (5.71)$$

Розглянемо граничні випадки. Якщо  $t < \tau_1$  (початковий період навантаження), маємо

$$\sigma \approx E_1 C t, \quad (5.72)$$

якщо  $t > \tau_1$  (сталий режим деформування), одержимо

$$\sigma \approx E C t + \frac{\eta C E^2}{E_2}. \quad (5.73)$$

Як зазначалося вище, практичний інтерес має випадок  $E_1 > E_2$ , коли пружна частина деформації мала, тоді згідно з (5.31)–(5.33) маємо  $E \approx E_2 < E_1$ . Отже, нахил прямої  $\sigma(t)$  за більших значень  $t$  відповідно (5.73) значно менший, ніж на початковій стадії (5.72).

Розглянемо ще поведження моделі М.2 під час постійної деформації. Нехай у разі досягнення деякої деформації  $\varepsilon_0$  і напруги  $\sigma_0$  збільшення деформації (наприклад, рух штока в наведеному вище прикладі) припинено і надалі буде  $\varepsilon = \varepsilon_0 = const$ . Тоді  $\dot{\varepsilon} = 0$ , і рівняння (5.30) набуває такого вигляду:

$$\sigma + \tau_1 \dot{\sigma} = E \varepsilon_0. \quad (5.74)$$

За початкової умови  $\sigma(t=0) = \sigma_0$  розв'язок рівняння має вигляд:

$$\sigma = (\sigma_0 - E \varepsilon_0) e^{-\frac{t}{\tau_1}} + E \varepsilon_0. \quad (5.75)$$

Ця формула описує релаксацію напруги від початкового значення  $\sigma_0$  до значення  $\sigma_0 = E \varepsilon_0$  при  $t \rightarrow \infty$ . В окремому випадку  $\varepsilon_0 = 0$  закон релаксації напруги набуває простішого вигляду:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}}. \quad (5.76)$$

Проведений розгляд досить повно описує деформаційне поведіння моделі М.2 у найцікавіших випадках із практичної точки зору. В отримані формули входять параметри  $E_1, E_2, \eta$ , які можуть бути визначені експериментальним шляхом, як описано вище. З'ясування фізичного значення цих параметрів, як уже зазначалося, пов'язане з певними труднощами, що є недоліком як цієї моделі, так і вихідної моделі М.1. У деяких конкретних випадках цей недолік вдається усунути шляхом певної видозміни моделі. Наприклад, під час деформування цукатової маси з досить великим вологовмістом спостерігається її виповзання із простору між деформуючими дисками, причому викривлена бічна поверхня матеріалу, що виповз, чинить додатковий тиск, що перешкоджає стисканню (рис. 5.5а). Також цей специфічний ефект можна врахувати в моделі М.3, наведеній на рис 5.7б, що являє собою модифікацію моделі М.2. Деформаційне поведіння цієї моделі описується рівнянням

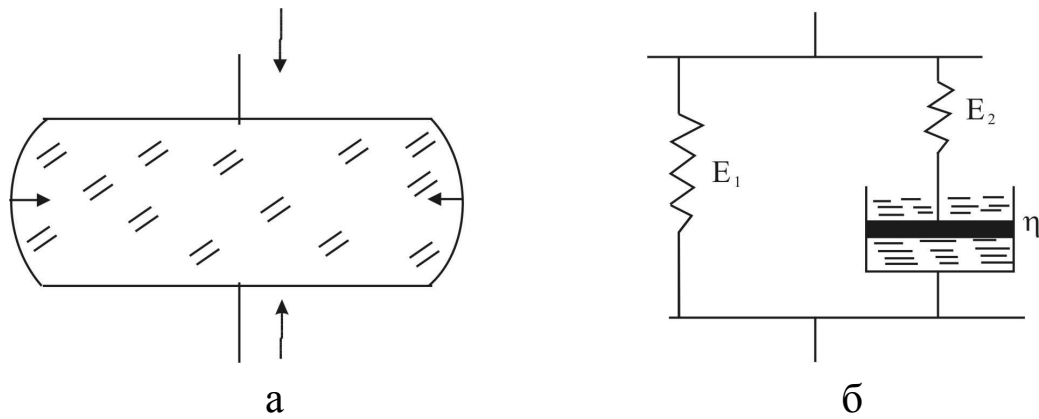
$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = E(\varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon}), \quad (5.77)$$

де 
$$\tau_\varepsilon = \frac{\eta}{E_2}, \quad (5.78)$$

$$\tau_\sigma = \eta \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) = \tau_\varepsilon + \frac{\eta}{E_1}. \quad (5.79)$$

Розв'язання рівняння (5.77) має той самий вигляд, що й для рівняння (5.30), із заміною  $\tau_1$  на  $\tau_\sigma$ ,  $\tau_2$  на  $\tau_\sigma$  й  $E$  на  $E_1$ . Наприклад, при  $\sigma = Ct$  й початковій умові  $\varepsilon(t=0) = 0$ , одержимо

$$\varepsilon = \frac{C}{E_1} (\tau_\varepsilon - \tau_\sigma) \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_\sigma}} \right) + \frac{C}{E_1} t. \quad (5.80)$$



**Рисунок 5.7 – Схема ефекту виповзання з міждискового простору: а – за умов стиску; б – його модельне подання (модель М.3)**

На відміну від моделі М.2, параметри моделі М.3 мають більш наочне фізичне значення. Параметр  $E_1$  тут не характеризує безпосередньо властивості матеріалу, а описує побічний ефект додаткового тиску з боку частини, що виповзла. Слід зазначити, що надати такої наочності параметрам реологічної моделі вдається досить рідко.

Відзначимо, що модель М.2 в деяких випадках можна застосувати й для опису зсувних властивостей харчових продуктів. Наприклад, відомо, що в області незруйнованої структури (у разі зовнішніх зсувних напруг, менших за статичну граничну напругу зсуву) цукатові маси виявляють пружно-еластичні властивості, аналогічні описаним вище для випадку одноосьового стиску. Зокрема, стискову деформацію  $\varepsilon_s$  можна подати як суму пружної й непружної (еластичної) частин. Під час дії деякої напруги  $\sigma_s$  миттєво виникає пружна частина  $\varepsilon_0$ , а потім поступово розвивається непружна, отже, повна деформація прагне асимптотично до деякого граничного значення  $\varepsilon_\infty$ . Це деформаційне поведіння можна описати отриманими вище співвідношеннями (5.34)–(5.38) на основі моделі М.2. При цьому вираз (5.38) зручно переписати в такому вигляді:



$$\varepsilon_s = \varepsilon_0 + (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_2}{\eta} \tau\right) \right], \quad (5.81)$$

$$(a) \quad \varepsilon_0 = \frac{\sigma_s}{E_1}, \quad \varepsilon_\infty = \sigma_s \left( \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) = \frac{\sigma_s}{E}. \quad (5.82)$$

Із рівняння (5.78) можна знайти вираз для швидкості зсувної деформації  $\dot{\varepsilon}_s$  залежно від часу таким чином:

$$\dot{\varepsilon}_s = \frac{\sigma_s}{\eta} \exp\left(-\frac{E_2}{\eta} \tau\right). \quad (5.83)$$

Звідси можна обчислити ефективну в'язкість  $\eta_{ef} = \frac{\sigma_s}{\dot{\varepsilon}_s}$ , якою зазвичай характеризують поведження матеріалу в області пластичного плину

$$\eta_{ef} = \frac{\sigma_s}{\dot{\varepsilon}_s} = \eta \exp\left(\frac{E_2}{\eta} \tau\right). \quad (5.84)$$

Ефективна в'язкість визначається функцією часу й пов'язана з параметром моделі  $\eta$ . Якщо  $\tau = 0$ , то величини  $\eta_{ef}$  і  $\eta$  збігаються.

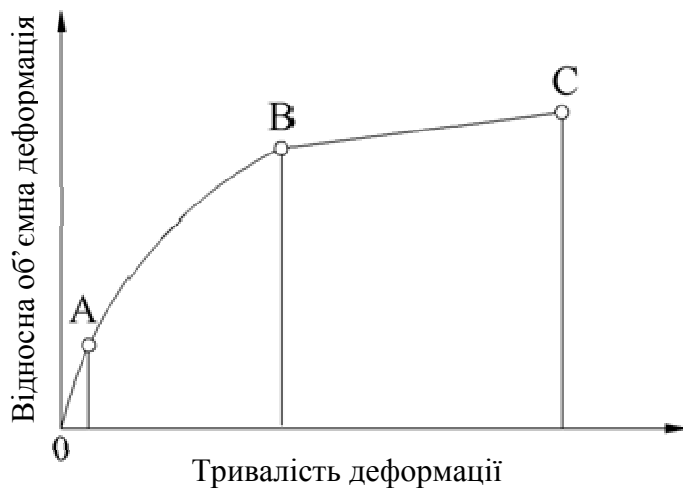
У разі такого використання моделі М.2 для опису зсувних властивостей в області незруйнованої структури параметри моделі  $E_1, E_2, \eta$  набувають дещо іншого фізичного значення, ніж у випадку одноосьового стиску. Однак і в цьому випадку застосування моделі М.2 має переваги порівняно з використанням різних емпіричних виразів, що не мають певного фізичного значення.

## 5.8. Компресійні властивості харчових продуктів за умов всебічного стиску

### 5.8.1. Компресійні властивості цукатів за умов всебічного стиску

У процесах транспортування високов'язких продуктів із використанням нагнітачів, дозування й фасування його під тиском продукт деформується в умовах всебічного стиску, тому з'явилася необхідність досліджувати компресійні характеристики таких продуктів, як цукати, у даних умовах.

Для дослідження були взяті цукати «Айва», «Червона смородина», «Яблуко», «Буряк», «Гарбуз», «Чорносмородиновий», «Слива», «Абрикос», «Морква», «Виноград».



**Рисунок 5.8 – Крива повзучості цукатів при всебічному стиску**

Вміст сухих речовин у всіх досліджуваних продуктах становив 86% по масі.

За результатами дослідів побудували криві повзучості цукатів в умовах всебічного стиску за різних значень тиску й температури (рис. 5.8).

Криві релаксації цукатів характеризуються такими реологічними

параметрами: модулем запізнілої пружної об'ємної деформації  $E_y$  та об'ємною в'язкістю пружної післядії  $\mu_y$ .

Під час дослідження повзучості цукатів в умовах всебічного стиску найважливішою реологічною характеристикою є час релаксації  $\tau_p$ . Його можна розрахувати зі співвідношення об'ємної в'язкості

пружної післядії  $\mu_e$  і модуля запізнілої пружної деформації  $E_y$  таким чином:

$$\tau_p = \frac{\mu_y}{E_y}. \quad (5.85)$$

У результаті проведених експериментів були побудовані криві повзучості для всіх досліджуваних видів цукатів. Аналіз кривих повзучості дозволив визначити реологічні параметри, значення яких отримані при тиску 0,8 МПа.

Зі збільшенням температури час релаксації зменшується, що можна пояснити зменшенням сил міжмолекулярної взаємодії та, як наслідок, зниженням ефективної в'язкості цукатів, у результаті чого зменшується й пружність цукатів. Запізніла пружна об'ємна деформація зі збільшенням температури від 20 до 50° С зменшується в 1,5 рази.

У процесі експериментів за умов зміни тиску від 0,1 до 1,5 МПа було виявлено, що час релаксації збільшувалося у 8–10 разів. З огляду на це гранично рекомендований тиск для переробки цукатів не повинен перевищувати 1,1 МПа, бо при більших тисках різко зростає час релаксації, що може вплинути на продуктивність і ефективність роботи встаткування.

Таким чином, результати дослідів з вивчення повзучості цукатової маси можуть бути використані для розробки нового обладнання з виробництва цукатів на основі плодів, ягід і овочів.

### *5.8.2. Компресійні властивості цукеркових мас за умов всебічного стиску*

Вивчено зміни, що відбуваються в структурі пралінових і збивних цукеркових мас під впливом тиску, і його вплив на компресійні властивості мас. Досліджували збивні та пралінові цукеркові маси. Ці маси мають складний склад, вони

багатокомпонентні й дисперсні, що сприяє зміні їхніх компресійних властивостей у часі залежно від швидкості деформації.

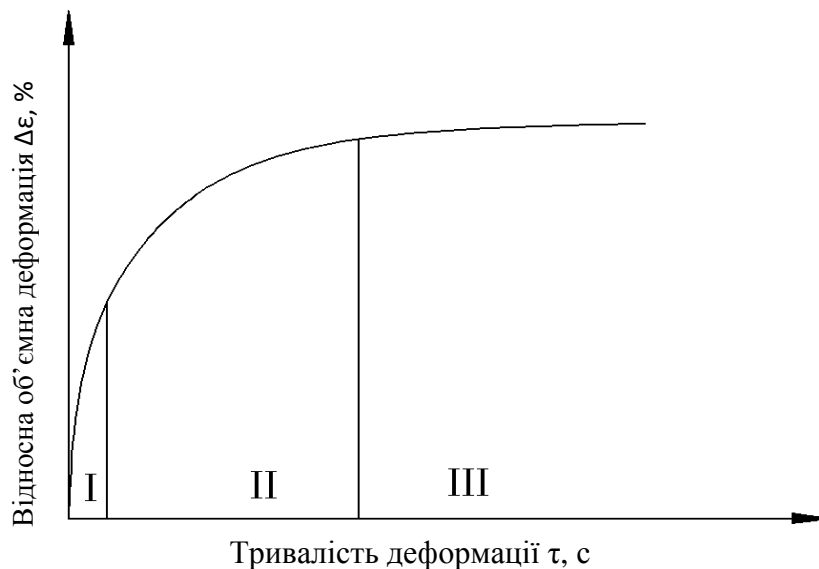
Досліди проводили за стандартною методикою на експериментальній установці, що складається з циліндра з водяною «сорочкою», поршня, пов'язаного через штангу з індикатором годинникового типу, і секундоміра.

За результатами дослідів побудували криві повзучості цукеркових мас в умовах всебічного стиску за тиску й температури, властивих виробничому процесу їхнього приготування. На графіку (рис. 5.9) наведено криву повзучості для збивних і пралінових мас, на якій можна виділити три зони: миттєвої пружної деформації (I), пружної деформації, що запізнюється (II), пластичної деформації (III). Кожна із цих зон характеризується такими реологічними параметрами: модулями миттєвої й пружної об'ємної деформації, що запізнюється, пружної об'ємної деформації та об'ємною в'язкістю.

Один із найважливіших реологічних параметрів, що необхідно враховувати, аналізуючи матеріали на повзучість, – це час релаксації. Його можна визначити з відношення об'ємної в'язкості пружної післядії до модуля запізненої пружної деформації:

$$\tau_p = \eta_v^2 / E_y^2. \quad (5.86)$$

Температура істотно впливає на компресійні властивості цукеркових мас, із її підвищенням період релаксації скорочується, що пов'язано зі збільшенням швидкості молекулярної дифузії, зниженням в'язкості маси. Одночасно зі зростанням температури зменшується пружність цукеркових мас, вони стають більш пластичними.



**Рисунок 5.9 – Крива повзучості для збивних і пралінових мас**

Таким чином, у розділі розглянуто компресійні властивості структурованих систем, особливості зсувних деформацій, стиску, розтягання й методи їх розрахунку.

### **Контрольні запитання**

1. Назвіть особливості деформацій зсуву, стиску, розтягання.
2. Які існують способи виміру й розрахунку?
3. Яке фізичне значення структурної в'язкості просторових структур?
4. Що таке явище релаксації в умовах деформації?
5. Які особливості одноосьового стиску високов'язких продуктів?
6. За яких умов проявляються компресійні властивості високов'язких продуктів при одноосьовому стиску?
7. Яка схема реологічної моделі одноосьового стиску?
8. Яке фізичне значення рівняння повної деформації при одноосьовому стиску?

9. Яке рівняння характеризує деформацію за умов постійного зовнішнього навантаження?

10. Яке рівняння характеризує деформацію за умов циклічної зміни навантаження?

11. Як проявляються компресійні властивості високов'язких продуктів при всебічному стиску?

## РОЗДІЛ 6

### ПОВЕРХНЕВІ ВЛАСТИВОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Поверхневі реологічні властивості харчових продуктів проявляються на поверхні продукту під час контакту його з яким-небудь іншим тілом (рідким, твердим або газоподібним). Ці прояви здійснюються на молекулярному рівні в ході взаємодії молекул різнойменних матеріалів. При цьому взаємодія молекул може відбуватись на фізичному, хімічному або фізико-хімічному рівні. Відповідно, і сила зчеплення під час контакту різнойменних матеріалів буде найменшою при прояві чисто фізичного впливу і найбільшою при дії хімічних зв'язків. До поверхневих властивостей матеріалів можна віднести поверхневий натяг рідин, властивості, що проявляються в сорбційних процесах (абсорбція, адсорбція, екстракція).

У виробництві харчових продуктів поверхневі властивості проявляються найчастіше під час адгезійно-когезійної взаємодії продуктів із поверхнею матеріалу апарата й машини. При цьому певною мірою спостерігається липкість продукту, що виявляється у здатності прилипання продукту до поверхні якого-небудь іншого матеріалу. Наприклад, це може бути прилипання харчового продукту до поверхні стрічки транспортера, робочого органу чи іншої поверхні машини або апарата, що впливає на витрати енергії в процесах виробництва харчових продуктів і їхню якість.

#### **6.1. Адгезійні властивості харчових продуктів**

Адгезія – здатність двох тіл, що контактують, проявляти сили молекулярної взаємодії. Адгезія перешкоджає переміщенню часток у напрямі, перпендикулярному поверхні, тобто вона характеризує механічні властивості поверхневого шару.

З метою правильного вибору конструкційного матеріалу для транспортерів, стрічкових сушарок, формувальних і транспортувальних пристроїв необхідно мати дані щодо поверхнево-адгезійних властивостей продуктів відносно цих матеріалів.

Відрив матеріалу від твердої контактної поверхні може мати адгезійний характер (межа поділу проходить по поверхні контактної пластини), когезійний (межа поділу знаходиться в шарі продукту) і змішаний, адгезійно-когезійний, у більшості випадків характерний для харчових матеріалів. Такий контакт матеріалу із твердою контактною поверхнею називають липкістю. Липкість належить до поверхневих структурно-механічних властивостей. Ця властивість досліджувалася багатьма вченими.

Липкість і зовнішнє тертя харчових продуктів проявляються під час їх контакту з конструкційними матеріалами в різних машинах для транспортування й дозування в харчовому виробництві. Ці властивості великою мірою визначають вибір конструкційного матеріалу, режим роботи машин або їхніх робочих органів. Наприклад, вибираючи режим роботи встаткування для перемішування, дозування, транспортування й інших технологічних процесів, необхідно враховувати, що липкість і зовнішнє тертя визначають зусилля, прикладені до робочих органів машин, кількість і товщину шару продукту, що залишається на робочій поверхні в ході даного процесу, швидкість перемішування робочої маси тощо. Крім того, як показали експерименти, липкість у деяких випадках, може бути об'єктивним показником якості продукту певної сортності й, таким чином, істотно доповнити менш об'єктивні органолептичні показники, зокрема консистенцію продукту. Усе це вказує на велике значення досліджень липкості й зовнішнього тертя харчових мас для практики харчового виробництва.

У цій праці для правильного вибору конструкційного матеріалу для транспортера й визначення технологічних параметрів зефірних мас під час формування досліджували властивості зефіру, що містить



фурцеларан і пектин. Аналіз отриманих залежностей показав, що на адгезійні властивості зефіру не впливає вид використаного драглеутворювача (пектин або фурцеларан). Значною мірою сила адгезії зефіру залежить від природи субстрату. Найкращим із досліджених матеріалів в аспекті його антиадгезійних властивостей є бельтинг, найгіршим – тканина зі спеціальним покриттям. Явища адгезії на межі поділу двох середовищ відіграють у сучасній техніці виключно важливу роль. З огляду на це доцільно вивчити ці явища та створити методи регулювання адгезійної взаємодії.

У зв'язку з вимогами промисловості наука про адгезію набула значного розвитку в працях як вітчизняних, так і зарубіжних дослідників. Широко відомі праці П.В. Дерягіна, І.А. Кротової, С.С. Воюцького, Дебройна й Гувінка, Л.А. Берліна, Кембелла та ін.

Адгезію класифікують за різними ознаками, такими як властивості середовища, сили, що визначають взаємодію адгезиву й субстрату, кількість часток, що прилипають та ін.

Залежно від руйнування граничної зони контакту розрізняють такі типи відриву: адгезійний, у ході якого адгезив і субстрат розшаровуються; когезійний, коли відбувається руйнування адгезиву або субстрату; змішаний, що пов'язаний і з частковим розшаровуванням, і з руйнуванням адгезиву або субстрату.

Характер сил прилипання залежить також від типу контакту адгезиву й субстрату. Для рідких тіл контакт здійснюється по всій площі. Для твердих тіл характерними є точковий контакт або контакт на деякій площі. Сили адгезії можуть розрізнятись також за способом руйнування ділянки контакту: по всій площі одночасно або розшаровування на окремих ділянках. Якщо розшаровування відбувається по всій площі, то адгезія найкраще оцінюється за тиском прилипання  $P_0 = \frac{P}{F_0}$ , де  $F_0$  – істинна площа контакту частки адгезиву з поверхнею.

На умови контактування й сили адгезії значною мірою впливають еластичність і в'язкість структури матеріалу.

Велике значення має також ступінь гладкості поверхні контактування, тривалість і тиск контакту. Сили адгезії можуть зростати за рахунок механічного заклинювання адгезиву в пори й тріщини поверхні. Розмір фактичної поверхні контактування з адгезивом, залежно від виду матеріалу й способу обробки, може перевищувати розмір номінальної поверхні контактування.

## **6.2. Теоретичний і експериментальний опис адгезії харчових продуктів**

Перша наукова праця, що теоретично обґрунтовує розрив двох дисків, між якими перебуває в'язка рідина, належить М.Ж. Стефану. Він вивів рівняння, що потім використовувалося та обґрунтовувалося іншими авторами:

$$P_0 = \frac{3\eta R}{4\tau_0} \left( \frac{1}{h_1^2} - \frac{1}{h_2^2} \right), \quad (6.1)$$

де  $R$  – радіус диска;

$\tau_0$  – час відриву дисків від відстані  $h_1$  до  $h_2$ ;

$\eta$  – в'язкість рідини.

Низка праць доводить, що адгезія матеріалів пов'язана з їхніми фізико-механічними властивостями, які значною мірою визначаються формою й розмірами часток, їх взаємним розташуванням у просторовій сітці. У плавлених сирах фізико-механічні характеристики визначаються пружними властивостями й властивостями міцності білкових молекул, кількістю й станом молочного жиру.

Дослідження Гарді з вивчення явища граничного прилипання показали, що міцність склеювання зростала в часі й збільшувалася зі збільшенням молекулярної ваги адгезиву. Ним же виявлено, що зі

збільшенням температури адгезія рідини зменшується, а адгезія твердих тіл не залежить від температури в області температур, що лежать нижче точки плавлення даного матеріалу.

За даними Мак-Бейна, молекули адгезиву орієнтуються в шарі, що клеїть, і ступінь їхньої орієнтації залежить від зусилля попереднього контакту. Міцність склеювання збільшується зі зменшенням товщини клейового прошарку і її здатності деформуватися. Найбільшу склеювальну дію мають аморфні смолоподібні речовини, найменшу – рідини.

Таким чином, питання про адгезійну взаємодію вимагає спеціального розгляду під час аналізу кожної конкретної системи. Існує кілька теорій, які по-різному трактують питання механізму адгезії.

Адсорбційна (молекулярна) теорія адгезії пояснює адгезію вандерваальсовою взаємодією між молекулами контактуючих тел. Ця теорія набула розвитку в дослідженнях Дебройна й Мак-Ларена. Вони пов'язують адгезію тільки з молекулярними силами й розходяться з іншими авторами лише в питанні про природу сил, які спричиняють зв'язок двох дотичних різнорідних тіл, і зв'язують її з адсорбційною вибіркою здатністю.

Адсорбційні явища під час склеювання вперше відзначив Банкрофт, який уважав, що адгезійна міцність тим вища, чим інтенсивніше адсорбуються молекули адгезиву субстратом.

Мак-Ларен і Дебройн визначають явище адгезії як суто поверхневий процес, обумовлений явищами адсорбції певних ділянок молекул адгезиву.

Дерягіним Б.В. і Кротовою Н.А. була запропонована електрична теорія адгезії. За цією теорією система «адгезив–субстрат» ототожнюється з конденсатором, а виниклий подвійний електричний шар – з обкладками конденсатора, електростатичне притягання якого спричиняє адгезійну міцність.

Під час відриву плівок полімерів від різних поверхонь була виявлена електронна емісія, що є підтвердженням електричної теорії. Теорія дійсна для випадків контактування двох діелектриків, тобто матеріалів, що не містять води.

Дифузійна теорія адгезії була запропонована С.С. Воюцьким. Вона виходить із істотних особливостей більшості адгезивів, їхньої ланцюгової будови, гнучкості молекул і здатності спричиняти мікроброунівський рух. Ця теорія добре узгоджується з експериментальними даними для високополімерів.

Під час контактування полярних полімерів спочатку можливе утворення подвійного електричного шару, але потім за рахунок броунівського руху відбувається проникнення макромолекул одного полімеру в товщу іншого. У випадку неполярних полімерів спостерігається локальна дифузія неполярних ланцюгів адгезиву в окремі ділянки субстрату. Це підтверджується в дослідженнях взаємодифузії методом мічених атомів і електронно-мікроскопічних досліджень зони контактів.

Відповідно до основних положень дифузійної теорії адгезії дифузія ділянки або частин контактуючих матеріалів тим інтенсивніша, чим тривалішим є контакт і більша величина тиску під час контактування, чим слабкіша структура адгезиву й менша його в'язкість. Відповідно до цієї теорії адгезія високомолекулярних речовин до металів може здійснюватися внаслідок дифузії кінців або серединних ділянок макромолекул у порах тріщини, наявної на металевій поверхні. Ще більш імовірна дифузія в шар аморфного, зазвичай досить пухкого гідрокисню, що завжди утворюється на поверхні металу, а також у міжволоконні проміжки тканини.

Під час дифузії площа молекулярного контакту перевищує площу номінального, що приводить до більшої міцності зв'язку, ніж у разі простого зіткнення поверхонь, тому на величину адгезійної міцності мають впливати чинники, що спричиняють формування

адгезійного шва, а саме: тривалість контактування, тиск контакту, товщина шару адгезиву.

Дифузія і, отже, адгезійна міцність будуть тим інтенсивніші, чим тривалішим є контакт і більшою величиною тиску контактування. Дифузійна теорія набула подальшого розвитку як у колишньому СРСР, так і за кордоном. Москвітіним Н.І. була запропонована електрорелаксаційна теорія адгезії. Відповідно до цієї теорії робота відриву під час розшарування багатофазних матеріалів витрачається не тільки на подолання електричних сил, що виникають в адгезиві й субстраті в ході їх поділу, а й на деформацію молекулярних зв'язків, як на межі фаз, так і в самих фазах. Якщо, на думку Дерягіна й Кротової, великі значення роботи відриву пояснюються тільки впливом електростатичних сил, то Москвітін доводить, що роботою деформації плівки під час відриву не тільки не можна знехтувати, але й що ця робота є основним компонентом роботи відриву.

Згідно з електрорелаксаційною теорією нерівновага роботи відриву є функцією низки чинників. Дослідження показують, що на величину роботи відриву істотний вплив чинять хімічні й водневі зв'язки, а також явище релаксації напруг, що виникають у системі під час контактування й розшарування. Москвітін уважає, що найбільш високі значення роботи відриву мають бути за наявності між молекулами адгезиву й субстрату електровалентних і водневих зв'язків. В основному, робота відриву складається з двох доданків: роботи, витраченої на деформацію об'єму й на подолання електричних сил на межі контакту. Там, де сили електричної природи відсутні, другим доданком буде робота адгезії (під час адгезійного відриву) або робота когезії (у разі когезійного відриву).

Крім відзначених вище фізичних, існують і хімічні теорії адгезії. Одна з таких теорій була запропонована Сайдлером. Вона заснована на утворенні хімічного зв'язку між адгезивом і субстратом. Наявність таких зв'язків відзначено в низці праць.

Викладені вище відомості про дослідження адгезії різних систем показують, що вона є надзвичайно складною фізичною характеристикою продукту, тому необхідне її докладне вивчення для кожного виду продукту.

### **6.3. Закономірності липкості високов'язких харчових продуктів**

#### *6.3.1. Фізичні основи липкості*

До найважливіших, із практичної точки зору, фізичних властивостей харчових продуктів належать реологічні властивості, такі як в'язкість, пружність, липкість, які визначають механічне поведіння харчових мас у різних машинах у харчовому виробництві. Ці властивості, разом із розглянутими вище структурно-механічними характеристиками харчових продуктів, утворюють певний комплекс, дослідження якого необхідне для практики харчового виробництва.

Під липкістю, як однією зі структурно-механічних характеристик харчових продуктів, мають на увазі властивості продуктів утворювати зв'язки із твердою контактною поверхнею. Ці зв'язки мають молекулярну природу, тому їх кількість і міцність істотно залежать від площі дійсного молекулярного контакту. У свою чергу, дійсна площа контакту залежить від великої кількості чинників і може сильно відрізнятися від геометричної площі контакту. Липкість значною мірою визначає величину сили зовнішнього тертя, що виникає під час переміщення продукту по твердій контактній поверхні.

Під величиною липкості мають на увазі питоме зусилля відриву пластини від матеріалу, тобто відношення зусилля відриву  $P_0$  до площі контакту  $S_0$ :

$$F_a = \frac{P_0}{S_0}. \quad (6.2)$$

У твердих матеріалів площа дійсного контакту може бути на декілька порядків менша, ніж площа геометричного контакту. Це пояснюється існуванням мікронерівностей на поверхнях твердого матеріалу й твердої контактної пластини, у результаті чого їхнє істинне зіткнення відбувається лише в деяких місцях. Природно, що в таких умовах ефект прилипання зазвичай незначний, бо кількість молекулярних зв'язків, що утворюються, і їхня міцність невеликі. У пластично-в'язких харчових продуктів площа дійсного контакту може перевищити геометричну, бо навіть у разі порівняно невеликого тиску попереднього контакту  $P_k$  продукт заповнює всі мікронерівності контактної пластини. Отже, зрозуміло, що липкість харчових мас залежить від багатьох чинників: тиску попереднього контакту  $P_k$ ; часу контактування  $\tau_k$ ; стану контактних поверхонь та ін. Крім того, липкість значною мірою залежить також від умов виміру, а саме від товщини шару продукту й швидкості докладання зовнішнього зусилля, що відриває. Усі ці залежності для багатьох харчових матеріалів уже достатньо вивчені й мають бути враховані під час розробки теоретичних узагальнень для зазначених вище практичних цілей.

### 6.3.2. Теоретичне рівняння липкості

Сила зовнішнього тертя  $T$  продукту по твердій поверхні пов'язана з його липкістю  $F_a$  на цій же поверхні двочленним рівнянням, запропонованим В.В. Дерюгіним:

$$T = \mu^*(P_n + F_a S_0), \quad (6.3)$$

де  $\mu^*$  – істинний коефіцієнт тертя;

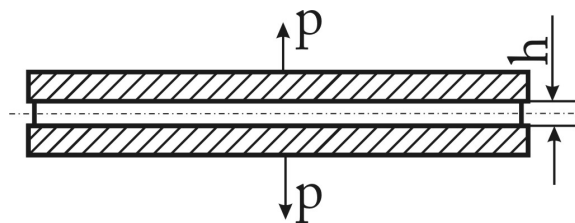
$P_n$  – сила, нормальна до напрямку зсуву.

Із рівняння (6.3) видно, що на зовнішнє тертя мають впливати ті самі чинники, що впливають на липкість. Вимір сили зовнішнього

тертя  $T$  дає додаткову інформацію про липкість харчових продуктів, а також про величину істинного коефіцієнта тертя  $\mu^*$ .

Усе викладене вище приводить до висновку, що в ході теоретичного розгляду явищ липкості й зовнішнього тертя необхідно врахувати велику кількість діючих чинників.

Для технологічних розрахунків устаткування харчового виробництва першорядну важливість має встановлення зв'язку липкості харчових мас із товщиною шару продукту й швидкістю докладання зовнішнього зусилля, що відриває. Саме ці чинники в першу чергу враховуються під час конструювання й розрахунку режиму роботи встаткування. З іншого боку, у співвідношеннях, що описують зазначений зв'язок, мають хоча б непрямим чином ураховуватися й інші чинники, зокрема зусилля попереднього контакту  $P_k$  і тривалість попереднього контакту  $\tau_k$ . Таким чином, потреби харчового виробництва в цьому випадку диктують необхідність динамічного розгляду явища відриву харчового матеріалу від контактних пластин. Фізичну модель для опису явища липкості подано на рис. 6.1.



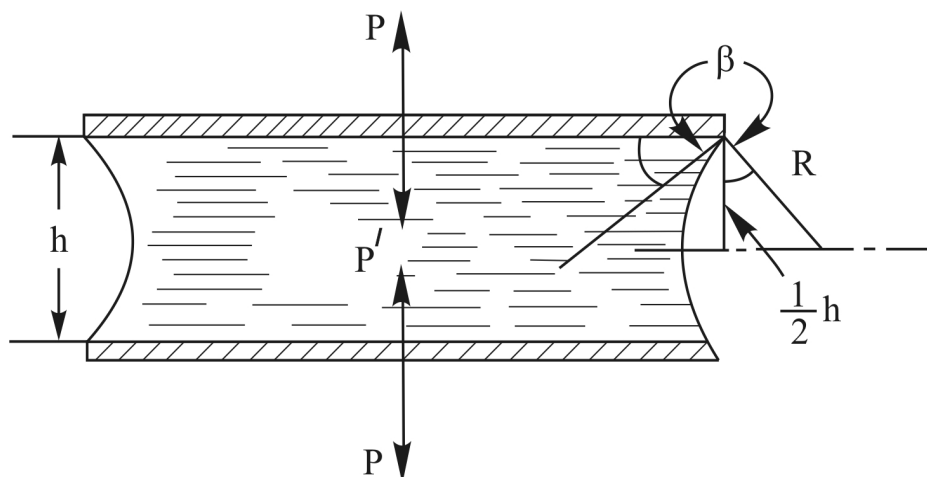
**Рисунок 6.1 – Фізична модель для опису явища липкості**

Під час вибору методу дослідження липкості харчових продуктів варто враховувати й інші їхні властивості. Липкість багатьох продуктів обумовлена досить великим вмістом у них вологи, що приводить до утворення золів і гелів вуглеводомістких речовин, які надають продукту зазначених властивостей. Отже, розглядаючи липкість високов'язких харчових продуктів, необхідно шукати аналогію з подібними властивостями рідин. Ця аналогія



встановлюється в такий спосіб. Відомо, що під час відриву пластин одна від одної, між якими перебуває змочувальна рідина, зусилля відриву різко зростає зі збільшенням швидкості зростання зовнішнього зусилля, що відриває, і зменшенням товщини шару рідини. Аналогічні явища спостерігаються в ході вивчення липкості досліджуваних продуктів. Таким чином, липкість цих харчових продуктів можна спробувати описати теоретично, за аналогією із зазначеною властивістю рідин. Цей метод є типовим прикладом феноменологічного методу, запропонованого в цій праці.

Уподібнимо шар продукту товщиною  $h$ , що перебуває між контактними пластинами, деякій модельній рідині, що частково змочує пластини (рис. 6.2).



**Рисунок 6.2 – Схема до розрахунку липкості на основі моделі рисунка 6.1**

Для розрахунків беремо подану схему (рис. 6.2). Площу геометричного контакту (площу пластин) позначимо як  $S_0$ , площу істинного (молекулярного) контакту – як  $S$ , міру змочування позначимо  $\cos \beta$  ( $\beta$  – крайовий кут), коефіцієнт поверхневого натягу модельної рідини –  $\alpha'$ . Липкість будемо розраховувати як відношення зусилля відриву пластин, розділених рідиною, до площі пластин  $S_0$ .

Для обчислення зусилля відриву необхідно знайти силу, що притискає пластини одна до одної за наявності між ними рідини. Цю силу можна обчислити в такий спосіб. Унаслідок часткового змочування пластин вільна поверхня рідини набуває викривленої форми. Під викривленою, увігнутою поверхнею виникає знижений тиск відповідно до формули Лапласа. Виникла при цьому різниця зовнішнього й внутрішнього тисків на пластини притискає їх одну до одної. Ця сила, що притискає, дорівнює

$$p' = \frac{\alpha' S}{R}. \quad (6.4)$$

При цьому для істинних рідин  $S = S_0$ . Для модельної рідини, що заміняє в нашій схемі реальні харчові продукти,  $S \neq S_0$ . Величина  $R$  у рівнянні (6.4) – це радіус кривизни вільної поверхні рідини (з рис. 6.2), що дорівнює

$$R = \frac{h}{2 \cos \beta}. \quad (6.5)$$

Підставивши (6.5) у (6.4), отримаємо

$$p' = \frac{\alpha' S}{h/2 \cos \beta} = \frac{2\alpha' \cos \beta}{h} F = \frac{2\alpha S}{h}. \quad (6.6)$$

Уведемо позначення

$$\alpha' \cos \beta = \alpha. \quad (6.7)$$

Величина  $\alpha$  є одним із феноменологічних параметрів теорії, що підлягають експериментальному визначенню; фізичне значення  $\alpha$  буде встановлено нижче.

Припустімо далі, що до пластин прикладене зовнішнє зусилля  $P$ , що відриває, яке зростає з часом  $\tau$  і середньою швидкістю  $w_c$ :

$$P = w_c \tau. \quad (6.8)$$

Величина  $w_c$  задається параметром експериментальної установки або робочого органу машини. Наприклад, у наведеному приладі величина  $w_c$  визначається швидкістю переміщення тягнучої нитки, деформаціями нитки й тензобалки.

Зі збільшенням зовнішнього зусилля  $P$  відбувається поступовий розрив молекулярних зв'язків і площа контакту  $S$  зменшується з часом. Для подальшого розрахунку необхідно задати закон зміни  $S(\tau)$ . Оскільки експериментальне дослідження цієї залежності вимагає розробки досить детальної методики, то простіше задати закон  $S(\tau)$  у вигляді робочої гіпотези, а потім порівняти результати розрахунку з експериментами. Найпростішою з можливих гіпотез є допущення про лінійне зменшення площі  $S$  із часом. Нижче буде розглянута й інша, узагальнена гіпотеза про вигляд залежності  $S(\tau)$ .

Таким чином, припустімо:

$$S = S'_0 - c\tau, \quad (6.9)$$

де  $S'_0$  – початкова площа істинного контакту при  $\tau = 0$ .

Як уже зазначалося,  $S'_0$  не збігається з геометричною площею  $S_0$ . Величина  $c$  є другим, крім  $\alpha$ , основним параметром теорії – це швидкість зменшення площі істинного контакту в процесі поступового розриву молекулярних зв'язків. Величина  $c$  залежить від природи харчового матеріалу й контактних пластин і підлягає експериментальному визначенню. Уведення параметра  $c$  засновано на допущенні рівняння (6.9). Як буде показано нижче, за малих швидкостей відриву  $w_c$  це допущення не підтверджується й

заміняється іншим, тоді замість  $c$  уводиться інший феноменологічний параметр  $c'$ .

Підставляючи (6.9) у вираз (6.6), отримаємо для сили, що притискає,  $P'$  таким чином:

$$P' = \frac{2\alpha}{h}(S'_0 - c\tau). \quad (6.10)$$

Із рівнянь (6.9) і (6.10) видно, що із часом зусилля  $P$ , що відриває, зростає, а сила  $P'$ , що притискає, зменшується. Отже, неминуче настає момент, коли  $P$  дорівнює  $P'$  і відбувається відрив. Умова відриву має такий вигляд:

$$P' = P_0, \quad (6.11)$$

де  $P_0$  – зовнішнє зусилля в момент відриву  $\tau = \tau_0$ .

Для питомого зусилля  $P_0$ , що притискає, можна записати

$$P' = \frac{P'}{S_0} = \frac{2\alpha S}{hS_0} = \frac{2\alpha}{hS_0}(S'_0 - c\tau) = \frac{2\alpha}{h}\left(\frac{S'_0}{S_0} - \frac{c}{S_0}\tau\right). \quad (6.12)$$

За визначенням (6.2) питоме зусилля в момент відриву  $\tau_0$  є липкістю  $F_a$ . Перепишемо умову відриву (6.11) у вигляді

$$\frac{P_0}{S_0} = \frac{2\alpha}{h}\left(\frac{S'_0}{S_0} - \frac{c}{S_0}\tau_0\right), \quad (6.13)$$

згідно з (6.8) замість (6.13) напишемо

$$\frac{w_c \tau_0}{S_0} = \frac{2\alpha}{h}\left(\frac{S'_0}{S_0} - \frac{c}{S_0}\tau_0\right), \quad (6.14)$$

звідси обчислюємо величину  $\tau_0$  таким чином:

$$\tau_0 = \frac{\frac{2\alpha}{h} \cdot \frac{S'_0}{S_0}}{\frac{w_c}{S_0} + \frac{2\alpha c}{hS_0}} = \frac{\frac{2\alpha}{h} \cdot S'_0}{w_c + \frac{2\alpha c}{h}}. \quad (6.15)$$

З іншого боку, для липкості  $F_a$  можна записати:

$$F_a = \frac{P_0}{S_0}. \quad (6.16)$$

Підставляючи (6.15) в (6.16), остаточно знаходимо для липкості харчового продукту в рамках даного феноменологічного розгляду такий вираз:

$$F_a = \frac{2\alpha}{h} \cdot \frac{S'_0}{S_0} \cdot \frac{w_c}{w_c + \frac{2\alpha c}{h}} = \frac{2\alpha \cdot w_c}{w_c h + 2\alpha \cdot c}. \quad (6.17)$$

Формула (6.17) визначає шуканий вигляд залежностей липкості від швидкості додавання зовнішнього зусилля  $w_c$ , що відриває, і товщини шару продукту  $h$ . До формули входять два феноменологічних параметри  $\alpha$  й  $c$  та відношення початкових площ істинного й геометричного контактів. Зазначені вище залежності липкості від умов попереднього контакту  $P_k$  і  $\tau_k$  враховуються в (6.17) непрямым чином, через залежності параметрів теорії від  $P_k$  і  $\tau_k$ . Таким чином, формула (6.17) дає розв'язок поставленої задачі.

Важливим моментом будь-якого феноменологічного розгляду є з'ясування фізичного значення його параметрів. У цьому випадку фізичне значення величин  $\alpha$ ,  $c$  і  $\frac{S'_0}{S_0}$  встановлюється досить просто.

Величина  $\alpha$  пов'язана з коефіцієнтом поверхневого натягу  $\alpha'$  й мірою змочування  $\cos \beta$  модельної рідини співвідношенням (6.9). Як відомо, подвоєне значення коефіцієнта поверхневого натягу дає питому роботу когезії матеріалу – роботу, розраховану на одиницю площі поверхні розриву матеріалу, а величина  $\alpha'(1 + \cos \beta)$  характеризує питому роботу адгезії матеріалу до твердої поверхні. Отже, маємо:

$$2\alpha' = A_{\text{коз}}, \quad (6.18)$$

$$\alpha'(1 + \cos \beta) = A_{\text{адг}}. \quad (6.19)$$

Розв'язуючи цю систему рівнянь відносно  $\alpha'$  й  $\cos \beta$ , знаходимо:

$$\alpha' = \frac{1}{2} A_{\text{коз}}, \quad (6.20)$$

$$\cos \beta = 2 \frac{A_{\text{адг}}}{A_{\text{коз}}} - 1. \quad (6.21)$$

Звідси для параметра  $\alpha$  одержимо

$$\alpha = \alpha' \cos \beta = \frac{1}{2} A_{\text{коз}} \left( 2 \frac{A_{\text{коз}}}{A_{\text{коз}}} - 1 \right) = A_{\text{адг}} - \frac{1}{2} A_{\text{коз}}. \quad (6.22)$$

Таким чином, параметр  $\alpha$  пов'язаний із питомою роботою когезії харчового матеріалу й питомою роботою адгезії матеріалу до контактних пластин. Відповідно до зазначеного вище визначення поняття «липкість» параметр  $\alpha$  в явному вигляді відбиває змішаний, адгезійно-когезійний характер відриву. Експериментальне визначення величини  $\alpha$  дає уявлення про порядок величин питомих робіт адгезії й когезії харчових продуктів.

Величина  $c$  – швидкість зменшення площі контакту – відповідно до викладеного вище має визначатися кількістю молекулярних зв'язків, що розриваються за одиницю часу, і в основному повинна залежати від структури продукту й матеріалу, стану поверхні контактних пластин. Дійсно, експериментальні дані показують, що на величину  $c$  лише незначною мірою впливають умови відриву, тобто геометричні, кінематичні й динамічні характеристики приладу.

Величина  $S'_0$  – істинна площа контакту, як правило, точно не відома. Можна припустити, що  $S'_0$  залежить від ступеня обробки поверхонь контактних пластин, тиску  $P_k$  і тривалості попереднього контактування  $\tau_k$ . За невеликих значень  $P_k$  площу  $S'_0$  можна вважати пропорційною  $P_k$ , тоді й липкість  $F_a$  за формулою (6.17) буде пропорційною  $P_k$ . Така залежність  $F_a(P_k)$  спостерігається в певному інтервалі значень  $P_k$ . Для більших значень  $P_k$  величина  $S'_0$  наближається до геометричної площі  $S_0$  і може навіть перевищувати її. Для деякої експериментально знайденої області значень  $P_k$  можна приблизно вважати, що  $S'_0 = S_0$ .

Тоді формула (6.17) для  $F_a$  набуває простішого вигляду:

$$F_a = \frac{2\alpha}{h} \cdot \frac{w_c}{w_c + \frac{2\alpha c}{h}}. \quad (6.23)$$

Однак деяка невизначеність величини  $S'_0$  завжди існує, що варто враховувати, використовуючи вираз (6.17). Відмінність  $S'_0$  від  $S_0$  можна приблизно оцінити експериментальним шляхом, за ступенем забруднення контактних пластин після відриву.

### 6.3.3. Аналіз теоретичного рівняння липкості

Для порівняння експериментальних залежностей  $F_a(w_c)$  з формулою (6.17) її зручніше переписати у такому вигляді:

$$\frac{1}{F_a} = \frac{h}{2\alpha} + \frac{c}{w_c}. \quad (6.24)$$

Звідси випливає, що залежності  $\frac{1}{F_a} \left(\frac{1}{w_c}\right)$  й  $\frac{1}{F_a}(h)$  (при  $h=\text{const}$  і  $w_c=\text{const}$  відповідно) мають бути лінійними, із нахилами, що дорівнюють  $c$  і  $\frac{1}{2\alpha}$  відповідно. Експериментально простіше визначається залежність  $\frac{1}{F_a} \left(\frac{1}{w_c}\right)$  при  $h=\text{const}$ , бо приготування однорідних зразків із постійною товщиною по всьому перетину, з однаковою структурою при різній товщині, вимагає певної витрати часу й харчового матеріалу. Тоді величина  $c$  оцінюється за нахилом прямої, а величина  $\alpha$  – за початковим відрізком  $\frac{h}{2\alpha}$ , що відтинається прямою на осі ординат.

У ході виведення формули (6.17) використовувалося допущення (6.9) про лінійний характер зменшення площі контакту з часом у процесі відриву. Легко назвати умови, за яких це допущення свідомо не підтверджується. Це випадок дуже малих швидкостей відриву  $w_c$  (або більших значень  $\frac{1}{w_c}$ ). Дійсно, при дуже малих значеннях  $w_c$  час відриву  $\tau_0$  може стати настільки великим, що величина  $S$ , обчислена за формулою (6.9), стане від'ємною, що, імовірно, позбавлено фізичного значення. Це й означає, що для малих величин  $w_c$  допущення (6.9) непридатне й має бути замінене на інші, складніше й, разом із тим, більш узагальнене.



Нехай за нескінченно малий проміжок часу  $d\tau$  площа контакту зменшується на  $dS$ . З огляду на статистичний характер процесу розриву молекулярних зв'язків можна допустити, що величина  $dS$  прямо пропорційна  $d\tau$  та площі контакту  $S$  у будь-який момент часу, тобто

$$dS = -c'Sd\tau, \quad (6.25)$$

де знак «мінус» відповідає зменшенню  $S$ , величина  $c'$  є феноменологічним параметром, який уводять замість  $c$ , і має подібне фізичне значення, хоча й іншу розмірність; між величинами  $c'$  і  $c$  легко встановити приблизне співвідношення. Допущення (6.25) приводить до більш громіздких розрахунків, ніж (6.9), однак забезпечує розумні результати за будь-яких значень  $w_c$ , бо є більш узагальнюючим, ніж (6.9).

Згідно з (6.25) площа істинного контакту зменшується згодом за експонентним законом, що встановлюється шляхом елементарного інтегрування:

$$S = S_0' \exp(-c'\tau). \quad (6.26)$$

Підставляючи (6.26) в (6.11) та (6.12), отримаємо для знаходження  $\tau_0$  рівняння такого вигляду:

$$\frac{w_c \tau_0}{F_0} = \frac{2\alpha S_0'}{hS_0} \exp(-c'\tau_0). \quad (6.27)$$

Трансцендентне рівняння (6.27), на відміну від (6.16), не може бути розв'язане аналітичним шляхом, і для знаходження  $\tau_0$  доводиться застосовувати числові або графічні методи з відомими значеннями параметрів  $\alpha$  і  $c'$ . Виконуючи цю процедуру, треба спочатку за допомогою формули (6.24) визначити параметри  $\alpha$  і  $c$  шляхом аналізу залежності  $\frac{1}{F_a} \left( \frac{1}{w_c} \right)$  при більших  $w_c$ . Потім можна

оцінити параметр  $c'$  з урахуванням того, що з (6.26) і (6.9) випливає наближене співвідношення

$$c' \approx \frac{c}{S_0'} \approx \frac{c}{S_0}. \quad (6.28)$$

Для малих  $\tau$  замість (6.26) можна записати  $S \approx S_0'(1 - c'\tau) = S_0' - c'S_0'\tau$ , що збігається з (6.9) за умови (6.28). Підставляючи потім отримані значення  $c'$  і  $\alpha$  в рівняння (6.27), знаходимо  $\tau_0$ , а потім і липкість  $P_0$  з (6.16). Очевидно, така громіздка процедура є незручною для практичних додатків. Однак в основній експериментально досліджуваній області значень  $w_c$  можна з достатньою точністю користуватися формулами (6.16), (6.17), заснованими на допущенні (6.9). Допущення (6.26) варто застосовувати лише для уточнення розрахунків при дуже малих  $w_c$ , якщо це необхідно.

Як зазначалося вище, додатковий контроль значень липкості дає вимір сили зовнішнього тертя харчових матеріалів. Зупинимося на цьому питанні трохи докладніше. Перепишемо рівняння Б.В. Дерягіна у вигляді

$$T = \dot{\mu} \cdot \underline{P}_n + \dot{\mu} P_0 S_0. \quad (6.29)$$

Згідно з (6.29), залежність сили тертя  $T$  від нормального навантаження  $\underline{P}_n$  має бути лінійною, з нахилом  $\dot{\mu}$ . Відрізок, що відтинається цією прямою на осі ординат, дорівнює  $\dot{\mu} P_0 S_0$ . При більших навантаженнях  $\underline{P}_n$  можливі відхилення залежності від лінійної, зумовлені тим, що нормальне навантаження може відігравати роль зусилля попереднього контакту ( $Pk_0$ ), і липкість почне зростати зі зростанням  $\underline{P}_n$ ; це приведе до більш різкого збільшення  $T$  зі зростанням  $\underline{P}_n$ , ніж має бути за формулою (6.29). Під час подальшого зростання  $\underline{P}_n$ , коли площі істинного і геометричного контактів зрівняються ( $S_0' \approx S_0$ ), залежність липкості від  $\underline{P}_n$  зникає, і

залежність  $T(\underline{P}_n)$  знову стає лінійною. Ці можливі ускладнення варто враховувати в ході експериментального визначення  $F_a$  за формулою (6.29). Якщо розділити обидві частини (6.29) на площу  $S_0$ , то отримаємо

$$Q = \dot{\mu} \underline{P}_n + \dot{\mu} P_0, \quad (6.30)$$

де  $Q$  – напруга сили тертя;

$\underline{P}_n$  – зовнішня нормальна напруга.

Це рівняння подібне до рівняння Бінгама для плинущого пластично-в'язкого середовища

$$Q = \eta \dot{\epsilon} + Q_0, \quad (6.31)$$

де  $\eta$  – структурна в'язкість середовища;

$\dot{\epsilon}$  – швидкість зсувної деформації;

$Q_0$  – гранична напруга зсуву (ПНС).

Ця подібність показує, що рівняння Б.В. Дерягіна може описувати як суто зовнішнє тертя, так і тертя в поверхневій плівці матеріалу. В останньому випадку  $\mu P_0$  можна ототожнити з величиною  $Q_0$  для плівки, а  $\mu P$  – з дотичним напруженням, викликаним зовнішнім тиском. Ця аналогія означає, що для визначення липкості за допомогою рівняння (6.29) варто вимірювати статичне тертя. Динамічне тертя під час руху матеріалу по контактній поверхні може бути значно меншим і пов'язаним уже з в'язкістю, а не з липкістю матеріалу. Це також необхідно враховувати в експериментах із вивчення зовнішнього тертя, які становлять великий самостійний інтерес.

## Контрольні запитання

1. Які найважливіші зсувні характеристики структурованих систем?
2. Який вплив чинить розмір часток дисперсної фази на структурно-механічні властивості харчових продуктів?
3. Як впливає вологовміст продукту на його структурно-механічні властивості?
4. Яким є вплив тривалості зберігання на структурно-механічні властивості харчових продуктів?
5. Як впливає температура на реологічні властивості харчових продуктів?
6. Як впливає тиск на реологічні властивості харчових продуктів?
7. Як впливає тиск на густину харчових продуктів?
8. Що таке тиксотропні властивості харчових продуктів?
9. Яка залежність тиксотропних властивостей високов'язких харчових продуктів від температури?
10. Яка залежність тиксотропних властивостей високов'язких харчових продуктів від тиску?
11. Які властивості харчових продуктів належать до компресійних?
12. Які особливості деформацій зсуву, стиску, розтягання?
13. Яке значення мають структурна в'язкість просторових структур і явище релаксації в умовах деформації?
14. Як проявляються властивості пластичності й еластичності в умовах деформації?
15. У чому полягає важливість методу одноосьового стиску для досліджень деформаційних властивостей високов'язких структур?
16. Які властивості високов'язких харчових продуктів проявляються за умов одноосьового стиску?
17. Яка реологічна модель одноосьового стиску високов'язких продуктів?

18. Які рівняння деформації використовуються при різних режимах одноосьового стиску?
19. Які компресійні властивості високов'язких продуктів проявляються за умов усебічного стиску?
20. Що таке адгезійні властивості харчових продуктів?
21. Які існують закономірності липкості високов'язких харчових продуктів?
22. Які існують фізичні й теоретичні основи липкості?

## РОЗДІЛ 7

# СПРЯМОВАНЕ РЕГУЛЮВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

### 7.1. Характеристика просторових структур дисперсних систем

Однією з найважливіших проблем фізико-хімії дисперсних систем і поверхневих явищ варто вважати проблему утворення просторових структур різного роду [8] в дисперсних системах і управління процесами структуроутворення й властивостями (деформаційними й міцності). Разом із цим, можна вважати, що структурування системи виникає не за рахунок безпосереднього зчеплення часток через тонкі прошарки адсорбованої поверхнево-активної речовини, як це має місце у досліджених П.О. Ребіндером [8] грубодисперсних системах глин, а за рахунок взаємодії більш товстих сольватних сфер, що оточують різні міцели золя.

Існує й багато інших суперечливих теорій структуроутворення. Розбіжності в основному зводяться до різної оцінки ролі сольватних оболонок під час побудови колоїдної структури. Деякі дослідники [36; 37] вважають, що структура виникає завдяки посиленій сольватації часток, і основні властивості структури обумовлені механічними властивостями твердоподібних сильно розсохлих сольватних оболонок – гідратна теорія. На відміну від гідратної, структурно-механічна теорія повністю ігнорує вплив сольватних оболонок [38].

Однак слід зазначити, що проблема структуроутворення в дисперсних системах не є досить вивченою, бо вона пов'язана з питаннями коагуляції, пептизації й стабілізації. Кількісних теорій, що дозволяють оцінити роль цих чинників у процесі структуроутворення, поки немає. Серед структурно-механічних властивостей різних систем основне місце посідають зсувні

властивості, а серед них ефективна в'язкість системи, що є підсумковою характеристикою, яка описує рівноважний стан між процесами відновлення й руйнування структури в сталому потоці. Структуровані рідини характеризуються залежністю ефективної в'язкості  $\eta_{\text{еф}}$  від діючої напруги  $\sigma$  і двома областями напруг із постійними значеннями в'язкості: найбільшою граничною в'язкістю  $\eta_0$  практично незруйнованої структури (із відповідними цій структурі модулями  $E1, E2$ ) і найменшою в'язкістю гранично зруйнованої структури  $\eta_m$  з відповідними цій структурі характеристиками.

Характерними для цих систем є також критичні напруження зсуву, що визначають умовні межі характерних станів системи: межу міцності  $\sigma_0$  для області практично незруйнованої структури і межу граничного руйнування структури  $\sigma_m$ .

У цих системах для практичних розрахунків можна ввести ще дві величини: умовна динамічна межа текучості  $\sigma_d$  і найменша пластична в'язкість за Бінгамом –  $\eta_{\text{пл}}$ .

Дослідженню процесів структурування неньютонівських рідин значною мірою сприяло виникнення самостійної галузі науки – фізико-хімічної механіки дисперсних структур і матеріалів [8]. Завдання нової, примежової області знань, що поєднує низку проблем реології, молекулярної фізики (фізики твердого тіла), механіки матеріалів і технології їх виробництва, полягає насамперед у визначенні механізму й закономірностей процесів утворення, деформації й руйнування дисперсних структур різного типу – від рідиноподібних до високоміцних, густих або тонкопористих структур дисперсних твердих тіл, якими є будівельні, конструкційні й інші матеріали сучасної техніки, серед них: бетон, кераміка й металокераміка, тонкозакристалізоване скло – ситали, матеріали на основі полімерів із дисперсними наповнювачами, тонковолокнисті структури, сорбенти й каталізатори, високов'язкі харчові продукти [9].

Розв'язання цієї задачі дозволяє одержати дисперсні матеріали й структуровані системи із заданими властивостями за допомогою

оптимальних технологічних процесів переробки різноманітних речовин як вихідну сировину. Можна сказати, що перед наукою постають два найважливіші завдання: синтез нових речовин шляхом хімічних перетворень і переробка цих речовин у кінцеві матеріали й виробу. Друге завдання й вирішується фізико-хімічною механікою матеріалів.

Фізико-хімічна механіка використовує оптимальне сполучення механічних, термічних і фізико-хімічних (адсорбційних) впливів на деформацію й руйнування твердих тіл і дисперсних структур. У результаті вивчення процесів утворення й руйнування дисперсних структур фізико-хімічна механіка дає наукове обґрунтування оптимальним технологічним процесам виробництва низки найважливіших будівельних, конструкційних матеріалів високої якості, харчових продуктів. Чим менші розміри часток твердого тіла, що утворилися під час його здрібнювання або виникнення нової фази, тим складніше їх однорідно перемішати й щільно впакувати. Молекулярні зв'язки, що виникають між ними, створюють високу міцність напочатку пухкої дисперсної структури, яка перешкоджає перемішуванню й граничному ущільненню. Така початкова структура може бути зруйнована короткочасними, але досить інтенсивними вібраційними впливами за наявності добавок речовин, що адсорбуються. При цьому оптимальні руйнівні впливи визначаються за зниженням ефективної в'язкості концентрованої дисперсної суміші до мінімуму. На цих принципах фізико-хімічної механіки дисперсних структур заснована вдосконалена технологія дрібнозернистих високоміцних, однорідних, щільних і стійких матеріалів, близька до оптимальної.

Реологічні дослідження структурованих дисперсних систем привели до висновку, що всі вони поділяються на дві великі категорії – коагуляційні й конденсаційно-кристалізаційні структури.

Такі структури утворюються під час затвердіння мінеральних в'язких речовин (цементів), концентрованих цукромістких продуктів та



ін. Конденсаційні структури виникають також у ході виділення нової полімерної фази з перенасиченого розчину, наприклад у результаті хімічної реакції. При цьому можуть утворюватися міцні тонкопористі, високоеластичні плівки із заданою пористістю.

Найпростіший і найрозповсюдженіший тип дисперсних структур – коагуляційні структури, утворені зчепленням часток вандерваальсовими силами не в компактні агрегати, а в ланцюжки й неупорядковані просторові сітки – пухкі каркаси з первинних часток, їхніх ланцюжків або агрегатів.

Найбільш характерні коагуляційні структури за малого об'ємного вмісту дисперсної фази, коли кількість часток (вільних кінетичних одиниць) є досить великою в одиниці об'єму системи за досить високої дисперсності, особливо якщо частки анізотричні або їхня поверхня мозаїчна. Частина поверхні часток, зайнята ліофобними ділянками, тобто коагуляційними центрами, має бути невеликою; у протилежному випадку коагуляція приводила б до розвитку не пухких каркасів, а компактних агрегатів; при цьому кількість вільних часток повинна була б різко зменшуватися, їх не вистачало б для утворення просторової сітки, і система розшарувалася би з випаданням структурованого осаду. Розвиток коагуляційної структури, що пронизує весь об'єм системи, відбувається в результаті сприятливих броунівських зіткнень часток найбільш високодисперсної колоїдної фракції й викликає тиксотропне затвердіння рідкого дисперсійного середовища вже за досить малих об'ємних вмістів дисперсної фази. Саме такими є гідрогелі п'ятиокису ванадію й інші типово тиксотропні гелі й псевдогелі, наприклад структуровані колоїдні суспензії бентонітових глин у воді [8], а також багато харчових продуктів, що містять загусники-гелеутворювачі (соуси, креми, овочеві й фруктові пасти та ін.).

Під час утворення коагуляційної сітки й окремих її елементів – агрегатів або ланцюжків – у контакті між частками залишається досить тонкий рівноважний прошарок рідкого дисперсійного середовища,

товщина якого відповідає мінімуму вільної енергії системи. Такі відносно стійкі прошарки можуть виникати й при двох різних значеннях товщини, що відповідає, за Палком [8], слабкому коагуляційному зчепленню за умов більшої товщини й міцному (ближньому) – за найменшої товщини. Ці залишкові тонкі прошарки рідкого середовища аналогічні тим, які утворюються в ході виникнення крайового кута змочування за периметром пухирця газу (водню), що прилипає до поверхні ртуті у водяних розчинах.

Саме у зв'язку з наявністю тонких стійких прошарків рідкого середовища в ділянках коагуляційного зчеплення, що перешкоджають подальшому зближенню часток, коагуляційні структури мають характерні механічні властивості, а саме: знижену міцність (на кілька порядків менша, ніж досить висока міцність при тому самому ступені об'ємного заповнення, але при безпосередніх – фазових – контактах між частками), повзучість навіть за малих напруг зсуву, структурну в'язкість, а в більш концентрованих дисперсіях (пастах) – явну пластичність. Із наявністю тонких адсорбційно-пластифікуючих прошарків середовища в контактах між частками пов'язана й повна тиксотропія коагуляційних структур – їхня здатність оборотно руйнуватися під час механічних впливів, поступово відновлюючись у часі до тієї ж граничної міцності (наприклад, сметана) у результаті броунівських зіткнень часток на коагуляційних ділянках. Тиксотропія коагуляційних структур дозволяє визначити для них в умовах практично однорідного зсуву (наприклад, у ротаційних віскозиметрах із коаксіальними циліндрами з вузьким зазором) повні реологічні криві залежності ефективної в'язкості від напруги зсуву, тобто від рівноважного ступеня руйнування структури в стаціонарному потоці. Такі криві відтворені в прямому й зворотному напрямках (позбавлені гістерезису) за умови, що час переходу буде достатнім для тиксотропного відновлення.

Із цими особливостями коагуляційних структур пов'язана й здатність до вповільненої пружності – яскраво вираженого пружного

наслідку, аналогічного каучукоподібній високоеластичності. В еластомерів високоеластичність, як це добре відомо, пов'язана із гнучкістю макромолекул, з ізотермічним зменшенням ентропії під час випрямлення довгого гнучкого ланцюга молекули й, навпаки, зі збільшенням ентропії під час спонтанного згортання макромолекули в клубок. Для коагуляційних же структур зсувна високоеластичність відзначається, як це встановлено реологічними дослідженнями [8], навіть у разі зовсім твердих часток дисперсної фази, що утворюють просторову сітку, наприклад для цукатової маси. Високоеластичний наслідок у коагуляційних структурах пов'язаний із взаємною орієнтацією анізотричних часток – паличок, пластинок або ланцюжків, утворених ізометричними частками в напрямку зсуву. Кожному значенню деформації зсуву відповідає певний ступінь орієнтації, що безупинно зростає з деформацією. Якщо накласти на систему досить малу постійну напругу зсуву, яка не перевищує межі текучості, щоб просторова структура не зазнавала залишкових руйнувань, устигаючи тиксотропно відновлюватися (в області практично незруйнованих структур – на верхньому граничному рівні ефективної в'язкості ( $\eta_0$ ) за реологічною кривою), то легко розрізнити два деформаційних процеси:

А. Розвиток швидкої високоеластичної деформації [8] з періодом ретардації порядку  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  с, що пов'язано з обертанням часток навколо коагуляційних контактів без ковзання, лише зі зменшенням кутів між осями часток; це й приводить до підвищеного ступеня орієнтації, що відповідає даній деформації зсуву.

Б. Розвиток повільної високоеластичної деформації з періодом ретардації  $10^2 \dots 10^3$  с (порядку хвилин і до години), викликаної не тільки обертанням часток навколо вузлів контакту зі зменшенням кута між ними, але й переміщеннями цих вузлів по поверхні однієї з часток у напрямку зсуву.

Модуль істинно пружної деформації, що виникає зі швидкістю звуку (для звичайних розмірів зразка вже при  $10^{-6}$  с), за порядком

величини становить  $G_0 \approx 10^9$  дин/см<sup>2</sup>, тоді як для завершеної (квазірівноважної) швидкоеластичної деформації модуль  $G_1$  має порядок  $10^6 \dots 10^3$  дин/см<sup>2</sup>, а рівноважний модуль після завершення повільної високоеластичної деформації  $G_m$  в 2...4 рази менший, ніж  $G_1$ . Відповідні деформації зворотні модулям, таким чином, високоеластичні деформації коагуляційних структур в  $10^3$  разів і більше перевищують істинно пружні. Після розвантаження – припинення дії сили – відбувається спонтанне відновлення недеформованого стану в часі: зникає швидка, а потім і повільна високоеластична деформація. Це може бути пояснено тільки ентропійним характером відповідних величин зсувних деформацій – мимовільним зростанням ентропії  $\Delta S_\varepsilon > 0$ , що визначає ізотермічне зменшення вільної енергії  $\Delta F = T\Delta S_\varepsilon$  при зворотній дезорієнтації часток – переході до їхнього безладного розташування в структурі, спочатку шляхом обертань, а потім подальших взаємних обертань часток із відносними зсувами, тобто переміщеннями ділянок контакту вздовж поверхні часток.

Одночасно, але з набагато більшим періодом релаксації  $\theta = \eta_0 / G_m$  (порядку годин), що відповідає гранично високій ефективній в'язкості  $\eta_0$  порядку  $10^8$  пуазів, розвивається істинно в'язкий плин – стаціонарний процес повзучості, яким цілком можна знехтувати за малих напруг зсуву за порівняно короткий час, достатній для завершення навіть повільної високоеластичної деформації.

Наявність високоеластичності неминуче викликає релаксацію напруг зсуву при заданій постійній деформації  $\varepsilon_0 = const$  унаслідок поступового перерозподілу в часі локальних пружних деформацій.

Найбільший розвиток коагуляційних структур у розведених дисперсних системах (гелеутворення) відповідає достатній ліофільності, тобто малому середньому значенню питомої міжфазної вільної енергії, однак не занадто малому, при цьому система стає настільки ліофільною, що здобуває термодинамічну стійкість [8]. Залишаючись двофазною – мікрогетерогенною, система в будь-якому

разі за малих концентрацій дисперсної фази стає оборотно-рівноважною; вона характеризується рівноважним розподілом часток за розмірами, подібно міцелярним розчинам милоподібних поверхнево-активних речовин або емульсіям, що спонтанно виникають поблизу критичної температури змішування двох рідких фаз.

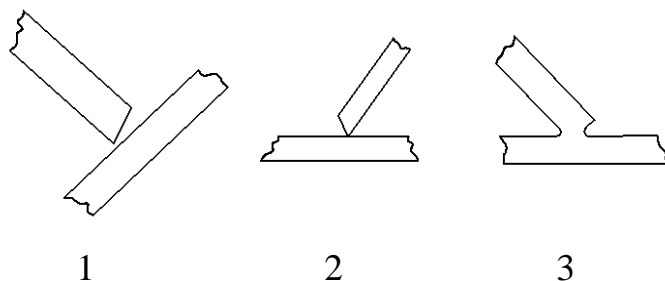
Зі збільшенням об'ємного вмісту дисперсної фази, а отже, і міцності коагуляційна структура перестає бути оборотно-тиксотропною.

Поки розриви просторової сітки відбуваються в пластично-в'язкому середовищі, не супроводжуючись порушенням суцільності, спонтанна тиксотропна відновлюваність структури ще зберігається. У разі подальшого зниження вмісту рідкого середовища – переходу до керамічних паст, що пластично формуються, – міцність дисперсної структури може відновлюватися після руйнування тільки під напругою в умовах пластичної деформації, що забезпечує істинний контакт по всій поверхні розриву.

У ході подальшого ущільнення системи й видалення рідкого дисперсійного середовища випаром – збільшення кількості зв'язків в одиниці об'єму й зменшення товщини прошарків між частками – зникає вже не тільки тиксотропна відновлюваність, але й високоеластичність та пластичність. Міцність при цьому безупинно зростає з об'ємним вмістом дисперсної фази, тобто із кількістю контактів часток в одиниці об'єму й на одиницю площі перетину, а також із міцністю кожного контакту.

Порушення такого безперервного зростання міцності під час концентрування дисперсної системи викликано виникненням капілярних менісків у ході висушування або зворотного початкового зволоження [8; 9]. Ці змочувальні (увігнуті) меніски, виникаючи й переміщаючись до найбільш вузьких зазорів між частками, пов'язують їх капілярним тиском при повному змочуванні, що досягає найбільшої величини, де  $\delta$  – поверхневий натяг на межі «рідина – пар».

Виникнення стягуючих менісків, що далі зникають після повного висушування або, навпаки, повного зволоження, викликає стрибок – злам або навіть мінімум на ділянці кривої міцності, що різко піднімається.



**Рисунок 7.1 – Види контактів у просторових дисперсних структурах: 1 – коагуляційні; 2 – точкові (після висушування); 3 – фазові (після спікання або зрощення)**

У щільних коагуляційних структурах, що мають досить високу міцність, контакти часток (рис. 7.1) ще не фазові, а точкові, тобто відповідають ділянкам в один чи кілька атомів або один осередок кристалічних ґрат. Між цими контактами залишаються відкриті пори, що і є причиною оборотної втрати міцності, наприклад розмокання висушеної коагуляційної структури з гідрофільних часток у результаті адсорбції вологи та її конденсації з пари або всмоктування вологи під час змочування водою [8]. Адсорбційні шари води – сильної поверхнево-активної речовини для гідрофільних поверхонь – мігрують по внутрішній поверхні до ділянок атомних контактів. Двовимірного тиску на межі адсорбційних шарів, де адсорбційне покриття  $x \ll 1$ , виявляється достатньо, щоб перебороти слабе зчеплення на малій ділянці навіть гарного контакту, незважаючи на його високу питому міцність. Адсорбційне зниження міцності як причина неводостійкості характерне для концентрованих (висушених) коагуляційних структур, позбавлених тиксотропних властивостей, але оборотних відносно дії вологи вздовж кривої міцність–вологоміст. У разі значного підвищення температури атомні контакти часток переходять шляхом спікання в міцні фазові

контакти (рис. 7.1), це відбувається під дією молекулярних сил – зі зменшенням вільної поверхневої енергії. Це відповідає початковій стадії коалесценції краплі в'язких рідин і визначається дифузійною рухливістю – повзучістю в умовах досить великої швидкості двовимірної або тривимірної дифузії. У випадку кристалів спікання може завершитися локальною або повною збірною рекристалізацією зерен. Воно відбувається під час випалу керамічних виробів. Але фазові контакти можуть утворюватися й не тільки в умовах підвищених температур спікання, тобто гарячого зварювання, але й в умовах холодного зварювання – для часток, що пластично або в'язко деформуються. У цьому випадку фазовий контакт, тобто істинний контакт на досить великій (фазовій) ділянці, реалізується внаслідок значної пластичної деформації за напруг, що не нижче межі текучості, наприклад під час пресування. На відміну від коагуляційних структур, що розрізняються оборотно, структури з безпосередніми атомними й фазовими контактами, у яких енергія зв'язку в контактах велика ( $E \gg k$ ), є такими, що руйнуються необоротно, тобто нетіксотропними просторовими сітками [8]. До них належать і конденсаційні структури, що виникають у процесах утворення нової дисперсної фази з переохолоджених розплавів або перенасичених розчинів. Кристали нової фази, що утворюються при цьому, зростаються в більш-менш щільний кристалічний каркас. Із розплавів, зокрема металевих, виникає щільний дрібнокристалічний зросток – щільне тонкодисперсне тверде тіло. Його дисперсністю, а отже, і механічними властивостями можна управляти, змінюючи швидкість відведення тепла, уводячи центри кристалізації й адсорбційно-модифікуючі добавки, що блокують зростання кристалів. Усе це дозволяє керувати розмірами й формою кристалів фазових складових сплаву, товщиною й складом міжкристалічних прошарків. Відповідна термомеханічна обробка робить можливим управління дисперсною структурою тіла у твердому стані за досить високих температур, що не досягають, однак, точки плавлення.

Аналогічно цьому здійснюється й тонкодисперсна кристалізація скла, причому між кристалами, що зароджуються, можуть залишитися тонкі прошарки скла [9]. Слід відзначити, що за температур, вище інтервалу розм'якшення цих прошарків (якщо точка плавлення кристалічної дисперсної фази знаходиться ще вище), таке тонко закристалізоване скло може являти собою концентровану коагуляційну структуру з характерними для неї пластичними й високоеластичними властивостями. Подібними дисперсними структурами є й багато видів звичайного скла поблизу інтервалу розм'якшення. Кристалізаційні дисперсні структури можуть виникати також під час утворення кристалів нової фази з перенасичених розчинів. Саме таким є механізм твердіння в'язких матеріалів (цементів). Спочатку вони у вигляді дисперсної фази, після тонкого здрібнювання, замішуються з водою й піском, створюючи коагуляційну структуру. Початкова дисперсна фаза цементу поступово розчиняється у воді, створюючи розчин, перенасичений відносно нової фази – продукту взаємодії з водою, кристалогідратного новотвору, термодинамічно більш стійкого в цих умовах, тому й менш розчинного у воді. Із розчину, перенасиченість якого підтримується розчиненням часток первинної фази в'язкості, виділяються кристали новотвору, за певних умов зрощуються в каменеподібну кристалізаційну структуру [9]. Ця міцна структура поєднує зерна піску (заповнювача), поверхня яких у результаті хімічної (хемосорбційної) взаємодії з гідроокисом кальцію з розчину стає найкращим місцем для утворення зародків кристалогідратної фази. При цьому, з одного боку, можливе зрощення кристалів, що зближуються, з іншого – у результаті відростання можливе утворення дендритоподібних зростків у ниткоподібних анізометричних кристалів (зокрема, у гідросилікатів під час твердіння цементу), їхнє переплетення й взаємне проростання, що за умов достатньої щільності кінцевої структури приводить до її високої міцності й необоротності під час руйнування.



Імовірність утворення контактів зрощення під час зближення зростаючих кристалів підвищується зі збільшенням перенасиченості й тривалості його існування. Отже, зрощення відбувається найбільш інтенсивно після закінчення індукційного періоду, під час якого перенасиченість, підвищуючись, досягає найвищої межі. Надалі, у міру збільшення поверхні нової гідратної фази й падіння перенасиченості, гідратація, тобто процес збільшення кількості гідрату, що виділяється, перебігає ще достатньо швидко, але вже не супроводжується зрощенням кристалів, а лише їхнім стовщенням – обростанням каркаса, що утворився раніше. Якщо аж до цієї стадії зруйнувати виниклу кристалізаційну структуру зрощення, то кристали нової фази, яка буде далі виділятися, у процесі гідратації, що розвивається, не будуть більше зростатися, а, взаємодіючи коагуляційно, утворять не камінь, а оборотну коагуляційну структуру з малою міцністю.

Необоротні структури із твердими частками характеризуються насамперед пружними (внутрішніми) напруженнями, що виникають у процесах розвитку самої просторової структури. У коагуляційних структурах ці напруження не зберігаються, повністю релаксуючи внаслідок рухливості часток – істинної повзучості – і можуть виникати тільки за умов ущільнення й висушування в результаті втрати пластичності. У кристалізаційних же структурах твердіння внутрішні напруження неминуче виникають; вони визначаються кристалізаційними тисками й механічними властивостями структури, збільшуючись зі зростанням перенасиченості, як і ймовірність зрощення кристалів фази, що виникає. Внутрішні напруження зменшують міцність структури твердіння, тому найбільша густина структури, що розвивається, відповідає деякій оптимальній (проміжній) мірі перенасиченості [8].

Необоротні конденсаційно-кристалізаційні структури мають високу міцність унаслідок безпосередніх (фазових) контактів між частками. При цьому міцність зростає зі зменшенням пористості й

розмірів часток, а також товщини прошарків між ними (якщо вони є) не тільки завдяки збільшенню кількості контактів, але й унаслідок меншої ймовірності наявності всередині часток небезпечних дефектів, що пронизують усі реальні тверді тіла [8; 9].

Як ми вже відзначали, навіть при цілком твердих частках, коагуляційні структури мають характерні саме для цих структур механічні властивості – в'язкопластичність і високоеластичність. На відміну від них, необоротні конденсаційні (кристалізаційні) структури відзначаються крихкими тілами через твердість контактів і мають лише особливості, властиві їх елементам – часткам, завдяки зчепленню яких вони утворилися. Так, дрібнозернисті метали мають деяку пластичність, але значно меншу, ніж у кожного окремого кристала (металевого монокристала), а просторові структури еластомірів, скріплені поперечними зв'язками, виявляють високоеластичність, але меншу, ніж у випадку вільних гнучких макромолекул.

Великий інтерес викликають змішані необоротно-оборотні структури, наприклад кристалізаційні структури в тиксотропних олео- і гідрогелях мила, що утворюються під час охолодження їхніх концентрованих розчинів [8].

Милоподібні поверхнево-активні речовини у водяних розчинах узагалі є вдалим прикладом безперервного переходу від істинних розчинів до міцелярних систем, а потім до коагуляційних тиксотропних структур і далі до конденсаційно-кристалізаційних структур із поступовим збільшенням розмірів часток дисперсної фази.

Молекули або іони таких речовин містять сильну полярну гідрофільну групу й досить довгий вуглеводневий ланцюг. За концентрацій, вище критичної, такі речовини утворюють дисперсні системи, хоча й двофазні (мікрогетерогенні), але цілком оборотні – рівноважні. Зі зростанням концентрації міцели збільшуються, перетворюючись потім зі сфероподібних на шаруваті. Такі шаруваті

(пластинчасті) міцели Мак-Бена утворюють коагуляційні просторові сітки, з'єднуючись уздовж периметра вандерваальсовими силами на кінцях вуглеводневих ланцюгів.

## **7.2. Регулювання процесу утворення структур у дисперсних системах**

Під час охолодження гарячі концентровані розчини мила стають метастабільними, й у них може розвиватися кристалічна структура зрощення зародків кристалів мила. Саме такою є будова твердого дрібнокристалічного мила.

Коагуляційні структури мила – сильні поверхнево-активні речовини – утворюються переважно на різних поверхнях поділу фаз у вигляді гелеподібних стабілізуючих адсорбційних шарів. Маючи зовнішню гідрофільну оболонку й досить високу структурну в'язкість і міцність, такі шари надійно захищають дисперсії від коагуляції й коалесценції. Ці властивості становлять основу мийної дії мила і подібних йому поверхнево-активних речовин. Характерні структурно-реологічні й поверхнево-активні властивості водяних розчинів милоподібних речовин виникають у гомологічних рядах стрибкоподібно, починаючи з деякої критичної довжини ланцюга, і не залежать від іонного (аніонного чи катіонного) або неіоногенного (суто молекулярного) характеру мила.

Застосовуючи змішані розчинники, тобто безупинно змінюючи полярність середовища, підвищуючи концентрацію мила або знижуючи температуру й уводячи добавки солюбілізованих речовин (вуглеводнів), удається здійснити дивні безперервні переходи від одного реологічного типу структури до іншого, із виникненням різко вираженої межі текучості й перевищенням граничної найбільшої в'язкості в області малих градієнтів швидкості. Так, наприклад, гранична в'язкість 24%-го розчину олеату натрію в разі зниження температури від 20 до 30° С зростає на сім порядків (від 2104 до

21011 пуазів) унаслідок поступового розвитку кристалізаційної сітки. Процеси кристалізації в таких системах можуть розвиватися дуже повільно й супроводжуватися втратою високоеластичності й тиксотропної оборотності за умов різкого підвищення міцності й крихкості структури. Солюбілізація вуглеводню в концентрованих розчинах олеату натрію приводить до зворотного перетворення шаруватих міцел на сфероподібні стабілізовані міцели, що не мають коагуляційних контактів на своїй поверхні. Це супроводжується зменшенням найбільшої граничної в'язкості на п'ять порядків – від  $10^4$  пуазів для 0,8%-го молярного розчину олеату натрію до  $5 \cdot 10^{-2}$  пуазів, що відповідає повній руйнації просторової структури – розрідженню системи.

Цікавими є типи конденсаційних структур, що виникають під час утворення нової полімерної фази. Такі просторові сітки нової дисперсної фази утворюються в результаті реакції часткового ацетилювання полівінілового спирту альдегідом, наприклад формальдегідом у підкисленому водянному розчині. Полівінілформаль, що утворюється, є нерозчинним у воді через блокування полярних груп і виділяється з розчину в умовах дуже високих перенасиченостей у вигляді тонкодисперсної фази. Її частки в процесі виникнення утворюють ланцюжки – волокна, що зростаються й переплітаються одне з одним. Подальше додаткове ацетилювання (дублення) і висушування таких структур у різних умовах приводить до утворення еластичних дисперсних тіл – плівок із тонкою відкритою пористістю й заданим розподілом пор за розмірами. За умов повного висушування частково ацетилюваного матеріалу в результаті стягуючої дії капілярних менісків у порах, що звужуються, виходить щільна твердо-крихка, гомогенна, майже прозора склоподібна плівка однофазного полімеру, молекули якого зшиті водневими зв'язками гідроксильних груп, що залишилися. У такій плівці під час висушування виникають високі внутрішні напруження, які не релаксують і є причиною своєїрідної «пам'яті» про початкову

двофазну дисперсну структуру. Після зволоження такої висушеної плівки вона знову перетворюється на двофазну початкову структуру, стаючи молочно-білою й еластичною. При цьому усмоктується десятиразова кількість води, спочатку механізмом дифузії з гідратацією гідроксильних груп, що вивільняються при цьому, а потім – усмоктуванням порами, що утворюються, однак без третьої (газової) фази, тобто без капілярних явищ. Таке «механонабухання» під впливом внутрішніх напружень відбувається доти, поки всі напруги не будуть зняті розвитком початкової дисперсної структури.

Якщо ж після висушування такої плівки нагріти її, перевівши полімер у високоеластичний стан за умов невеликого тиску (прасуванням), плівка втрачає «пам'ять» – усі внутрішні напруження швидко релаксують. Така, цілком гомогенна прозора плівка незначно, обмежено набухає у воді зі збереженням однофазності – утворенням розчину води в полімері без виникнення фазових пор. Це чітко видно на спеціально підготовлених зразках, розділених на дві частини, – із пам'яттю й без пам'яті про дисперсну структуру.

Просторові дисперсні структури різних типів сильно розрізняються за своїми термодинамічними властивостями. Коагуляційні структури мають відносний мінімум вільної енергії за найбільшого тискотропного зміцнення. Конденсаційно-кристалізаційні ж структури, що утворюються в умовах досить високих перенасиченостей, наприклад під час зрощення твердих часток (кристалів), можуть виявити досить високу механічну міцність, але є термодинамічно нестійкими. Унаслідок нестійкості – більшої розчинності контактів зрощення, як і дрібних кристалів порівняно з великими, – структура за наявності розчинника (води) повільно мимовільно перебудовується так, що механічна міцність її зменшується одночасно з падінням перенасиченості. Цьому сприяють і виниклі під час утворення структури внутрішні пружні напруження, що роблять її ще більш термодинамічно нестійкою. Припинення дії

цих напруг у результаті місцевих руйнувань структури викликає зниження вільної енергії системи [8].

Утворенням і механічними властивостями дисперсних, насамперед коагуляційних, структур можна управляти за допомогою двох основних чинників, що діють окремо або разом, – це вплив добавок речовин, що адсорбуються, і механічно-вібраційний вплив.

Молекули речовин, що адсорбуються, мігрують знову утвореними поверхнями, покриваючи їх мономолекулярними адсорбційними шарами. Проникаючи крізь поверхневі дефекти структури твердих тіл, яка розвивається під час деформації, що передують руйнуванню, ці адсорбційні шари в кінетичних умовах знижують вільну поверхневу енергію, тобто роботу утворення нової поверхні. Це полегшує процес руйнування – диспергування твердого тіла, збільшуючи ймовірність флуктуаційного розвитку тріщин руйнування за даної інтенсивності складного об'ємно-напруженого стану.

Добре відомо, що тонке здрібнювання в різних млинах завжди різко вповільнюється під час переходу до часток твердого тіла порядку  $10^{-4} \dots 10^{-5}$  см, з одного боку, унаслідок зменшення їхньої дефектності, з іншого – унаслідок розвитку на поверхні дрібних часток зміцненого аморфізованого шару досить великої товщини й порушення в таких частках граничного напруженого стану. Тонке механічне диспергування насухо – за відсутності поверхнево-активних речовин – у вібротлинах практично припиняється із досягненням зазначеної межі, подальше молоття приводить уже не до здрібнювання, а навпаки – до утворення із дрібних часток щільних агрегатів із різким зменшенням питомої поверхні, вимірюваної за низькотемпературною адсорбцією азоту [9].

Таким чином, тонке (колоїдне) диспергування взагалі не можливе за відсутності поверхнево-активного середовища й добавок, що адсорбуються, які можуть бути введені як за умов сухого, так і мокрого здрібнювання. У граничному випадку зниження питомої

вільної поверхневої енергії на межі «частка – середовище» до досить малої величини й досить пухких, не дуже міцних агрегатів уведення поверхнево-активного середовища або домішок, що адсорбуються, може викликати спонтанне диспергування без зовнішніх механічних впливів (однак за участю внутрішніх напружень в агрегатах). Таке «майже мимовільне» диспергування (пептизація) веде до значного збільшення кількості вільних часток в одиниці об'єму, що можуть поєднуватися в просторову структуру, якщо не вся поверхня часток стабілізована, тобто захищена від коагуляції.

Дія домішок, що адсорбуються, полегшуючи процеси диспергування й викликаючи розпад агрегатів на первинні частки, може сприяти розвитку коагуляційних структур, підвищуючи їхню міцність унаслідок збільшення кількості контактів в одиниці об'єму. З іншого боку, адсорбційні шари, що забезпечують стабілізацію первинних часток дисперсної фази, перешкоджають утворенню коагуляційних контактів у випадку первинних пухких структур, знижуючи їхню міцність до нуля, а при гранично високому об'ємному вмісті дисперсної фази – до найменшого значення. Повна стабілізація за цих умов у водному дисперсійному середовищі може бути забезпечена тільки милоподібними поверхнево-активними речовинами, які утворюють в адсорбційних шарах міцелярну структуру – структурно-механічний бар'єр із зовнішньою гідрофільною поверхнею, на якій коагуляція неможлива внаслідок близького до нуля значення поверхневої енергії, а зближення часток ускладнене високою структурною в'язкістю. У вуглеводних же середовищах будь-яка типова поверхнево-активна речовина є стабілізатором [8] у результаті орієнтованої адсорбції полярною групою до поверхні часток твердої фази, а вуглеводним ланцюгом – у навколишнє середовище. Така адсорбція посилюється в разі хімічної взаємодії полярної групи із твердою поверхнею.

Із коагуляційним структуроутворенням у дисперсіях пов'язана посилююча дія активних дисперсних наповнювачів – зміцнення

просторових структур полімерів (наприклад, каучуків у гумових сумішах) і їхніх розчинів. Дійсно, якщо об'ємна концентрація активного наповнювача досить велика, то полімер, адсорбований і зміцнений у вигляді плівок на поверхні часток наповнювача, може утворити зв'язну просторову сітку, що пронизує весь об'єм системи; тоді не потрібне виникнення пухкої коагуляційної структури із часток наповнювача – вони дають найбільший ефект посилення в разі їх граничної стабілізації полімером [8]. Інша картина спостерігається при порівняно малих об'ємних вмістах наповнювача, зазвичай застосовуваних для збереження високоеластичності. У цьому випадку для зміцнення системи необхідне попереднє утворення коагуляційної просторової сітки із часток наповнювача, тим більш пухкої, чим менший ступінь наповнювача. Така коагуляційна сітка, сама по собі слабка, зміцнюється виникненням на ній, як на матриці, плівок або окремих паличок зміцненого полімеру, що зв'язує найближчі вільні ділянки поверхні часток наповнювача поза точковими (ліофобними) контактами коагуляційного зчеплення. Таким чином, на основі коагуляційної структури із часток наповнювача може розвинути, навіть за дуже малих концентрацій високодисперсного наповнювача (2–5%), безперервна зміцнена просторова сітка полімеру [8].

Якщо частки наповнювача недостатньо ліофільні відносно наповнюваного середовища, тобто не взаємодіють адсорбційно належною мірою з певними функціональними групами молекул полімеру, то наповнювач може бути активований хемосорбцією відповідної поверхнево-активної речовини, катіоноактивної для поверхонь кислого характеру й аніоноактивної – для поверхонь основного характеру. При цьому найбільше підвищення зміцнюючої дії наповнювача каучуку під впливом адсорбції активатора досягається не під час граничного насичення мономолекулярного адсорбційного шару, орієнтованого вуглеводними ланцюгами в полімерне середовище, а в разі далеко не повного, приблизно половинного, насичення поверхні часток. При цьому можливе



утворення коагуляційної структури на збережених, відносно ліофобних, ділянках мозаїчної поверхні часток наповнювача. Граничне ж заповнення орієнтованого моношару веде до повної стабілізації часток, наприклад у вуглеводному середовищі, перешкоджаючи в такий спосіб розвитку пухкої коагуляційної структури.

Якщо ж тверда дисперсна фаза представлена агрегатами, які можуть пептизуватися-диспергуватися на первинні частки під впливом адсорбції, то зазначена закономірність стає ще більш вираженою: пептизація викликає при неповному адсорбційному покритті різке збільшення кількості часток і контактів, що сприяє розвитку коагуляційної структури й підвищенню її міцності. У ході подальшого ж заповнення адсорбційного моношару гранична стабілізація всіх первинних часток, тобто повна ліофілізація їхньої поверхні, приводить до руйнування коагуляційної структури – до різкого падіння її міцності.

Отже, основними властивостями тонкодисперсної структури: пористістю (пухкістю), міцністю й низкою інших механічних властивостей – можна керувати, змінюючи поверхневу активність дисперсного середовища й уводячи в різних концентраціях речовини, що адсорбуються, – диспергатори (пептизатори) і стабілізатори часток дисперсної фази. Цього достатньо для управління основними властивостями дисперсних структур за порівняно невисоких концентрацій дисперсної фази. У разі переходу до більших її концентрацій, близьких до граничного ступеня об'ємного заповнення, можна значно підвищити густину і міцність структури, усуваючи в ній макронеоднорідності у вигляді окремих великих пор руйнуванням структурних зв'язків за допомогою доволі інтенсивних вібраційних впливів з одночасним використанням оптимальних добавок поверхнево-активних речовин. Оптимальні умови найбільш легкого та швидкого перемішування й ущільнення структури з досягненням надалі найбільшої її міцності й щільності без виникнення небезпечних

внутрішніх напружень визначаються таким граничним оптимальним сполученням параметрів вібрації й домішок речовин, що адсорбуються, які приводять до найбільшої взаємної рухливості елементів структури, що перемішує й ущільнює, за реологічними вимірами.

Такими методами вдається вирішувати основне завдання фізико-хімічної механіки дисперсних структур – одержання на їх основі тонкодисперсних, високоміцних і стійких тіл, технічних матеріалів і харчових продуктів із заданими оптимальними властивостями.

Із усього викладеного очевидно, що застосовність простих механічних моделей до аналізу пластично-в'язких властивостей колоїдних структур і розчинів високополімерів заснована на проведенні експериментального дослідження в області незруйнованих структур або у випадку високополімерів – за відсутності помітних орієнтаційних ефектів зміни в'язкості. Це означає, що всі виміри пружно-пластично-в'язких характеристик мають проводитися за досить малих напруг зсуву, яким відповідають малі швидкості плину, і в будь-якому разі – за напруг зсуву, далеких від граничного значення, що відповідає розриву – порушенню міцності структури. Тільки за цієї умови в'язкий або пластично-в'язкий плин може стати стаціонарним, після того як еластична деформація в потоці розвилася повністю, і залишатися таким протягом досить тривалого часу спостереження.

Структуроутворення дисперсних систем можна оцінювати сумарно лише за виникненням і розвитком коагуляційних структур із характерною для них механічною міцністю. У високодисперсних суспензіях, унаслідок інтенсивного броунівського руху часток, міцність структури після руйнування тиксотропно зростає, тобто оборотно відновлюється. Це найбільш яскраво виражено в оптимально розведених суспензіях і значно меншою мірою – у концентрованих дисперсіях, що вже мають високу початкову міцність.

### **7.3. Ліофільність і ліофобність дисперсій у процесах структуроутворення**

У ліофобних дисперсіях, одержаних механічним диспергуванням твердих тіл, дисперсність визначається умовами механічного руйнування, що ускладнюється під час переходу до дрібних часток унаслідок так званого масштабного зміцнення, після того як розкрито всі дефекти (слабкі місця) структури твердого тіла, що є зародками руйнування, і подальше здрібнювання вимагає утворення нових дефектів.

У ліофобних емульсіях подальшому диспергуванню краплі перешкоджає посилення зворотних процесів коалесценції, і навіть у разі повної стабілізації середній розмір крапель, що досягається диспергуванням, залишається більше 1–0,1 мкм (навіть за так званої гомогенізації емульсій). Тому вискодисперсні ліофобні системи (золі) отримуються не диспергуванням, а конденсаційними методами – шляхом утворення нової фази, зростання виниклих часток якої загальмоване на стадії зародків, наприклад, стабілізованих адсорбційними шарами.

Ліофільні дисперсні системи, що зберігають двофазність, характеризуються доволі низькими значеннями міжфазної поверхневої енергії, меншими, ніж граничне значення, обумовлене енергією теплового руху. Такі системи утворюються мимовільно, за рахунок колоїдного розчинення за аналогією з істинним розчиненням під дією ентропійного чинника: зростання ентропії внаслідок більш рівномірного розподілу речовини фази, що диспергується, з надлишком компенсує збільшення вільної поверхневої енергії під час зростання поверхні поділу фаз. Дисперсність таких же самих ліофільних систем характеризується рівноважними кривими поділу, зокрема у випадку емульсій, що утворюються мимовільно. У випадку ж мимовільного або майже мимовільного диспергування твердих тіл дисперсність колоїдної суспензії, що утворюється, характеризується

розподілом дефектів структури, тобто блоків мозаїки, за розмірами. Таким чином, у ліофільних системах дисперсність не є випадковою величиною, що залежить від умов утворення й стабілізації, а визначається молекулярною природою обох фаз, що утворюють системи, і їхнім станом, насамперед температурою.

Ліофільні дисперсні системи, що утворилися після досить тривалого співіснування обох фаз, не можуть бути грубо або довільно дисперсними, і обидва шляхи – як конденсація, так і диспергування – є мимовільними, вони приводять до однакового кінцевого результату. Ліофільні системи є напівколоїдами (семиколоїдами) в тому розумінні, що вони містять у помітній кількості істинно розчинну частину речовини колоїдної фази в навколишньому дисперсійному середовищі. Разом із тим, саме такі оборотні системи є дійсними колоїдами – двофазними, ультрамікрогетерогенними системами із гранично високою дисперсністю, термодинамічно рівноважними або квазірівноважними; для них зникає поняття агрегативної нестійкості й необхідність у стабілізації.

Розходження між ліофобними й ліофільними системами найяскравіше виражені для систем із рідкими межами поділу, тобто для емульсій або семиколоїдів. Такими є водяні розчини мила, солубілізуючі, тобто поглинаючі, у своїх міцелах певні кількості вуглеводню. Тільки системи з рідкими межами поділу можна розглядати як термодинамічно рівноважні. У випадку твердих дисперсних фаз така рівновага досягається лише в результаті поперемінного виникнення й розчинення зародків нової фази – ультрамікрочисталів.

Ліофобні емульсії, що складаються із двох чистих рідин, найбільш загальним шляхом перетворюються на ліофільні, тобто мимовільно утворюються, коли температура наближається до критичної точки змішування фаз (критичні емульсії).

Ліофільні (мимовільні) емульсії або семиколоїди можуть утворюватися безупинно зі звичайних ліофобних емульсій типу

«масло у воді» шляхом уведення поверхнево-активного компонента, наприклад мила, у досить великих кількостях. При цьому міжфазний натяг знижується нижче критичного значення, і мимовільне емульгування виникає в результаті своєрідного обігу фаз: зовнішнє середовище (вода) поглинається масляною фазою, що містить велику кількість колоїдно-розчиненого в ній кислого мила. Вода, диспергуючись, солюбілізується в олеоміцелах мила (зворотна солюбілізація). Із поступовим збільшенням вмісту води в масляній фазі відбувається різкий обіг фаз, що може бути виявлено за стрибкоподібним підвищенням електропровідності. Масляне середовище стає гранично концентрованою ліофільно-колоїдною емульсією масла у воді, розподіленою між масляними осередками у вигляді тонких плівок. Така гелеподібна система, яка називається на практиці емульсолем або розчинним маслом, мимовільно розбавляється будь-якою більшою кількістю рівноважного водного середовища. При цьому зворотна солюбілізація води в маслі переходить у пряму – масла у воді.

Такими ліофільними колоїдами у водному середовищі є розчини поверхнево-активних речовин із гідрофільною полярною групою і з досить довгим вуглеводним ланцюгом. Ці милоподібні речовини можуть бути іоногенними й неіоногенними в полярній групі; вони є типовими захисними колоїдами – стабілізаторами, емульгаторами й піноутворювачами, змочувачами й мийними засобами. Усі властивості таких напівколоїдів тісно пов'язані з їх двома характерними рисами – здатністю адсорбуватися на різних поверхнях поділу й утворювати просторові коагуляційні структури як в об'ємі, так і особливо в поверхневих шарах.

У разі недостатньої гідрофільності полярної групи, як, наприклад, у низці граничних спиртів, із подовженням вуглеводного ланцюга істинна розчинність різко падає, а колоїдоутворення стає слабким.

Таким чином, підбираючи полярність змішаного розчинника, співвідношення довжини вуглеводного ланцюга, хімічної природи, гідрофільності полярної групи й уводячи домішки, наприклад, солюбілізованих речовин, можна здійснити безперервний перехід шляхом зниження температури або підвищення концентрації від істинного розчину – однофазної системи – до двофазних ліофільних колоїдних систем, тобто міцелярних семиколоїдів і, нарешті, до ліофобних суспензій кристалів мила або емульсій. Останній випадок особливо характерний: він відповідає введенню у водяний розчин мила надлишку рідкого вуглеводню понад солюбілізовану кількість. Надлишок неполярної рідини стрибком і разом із тим із безперервним наростанням її кількості утворює грубо емульговану фазу, стабілізовану адсорбційними шарами мила, як у звичайних прямих емульсіях.

Таким чином, на розчинах типових поверхнево-активних речовин як у воді, так і в рідинах різної полярності можуть бути виявлені загальні закономірності утворення й стійкості колоїдних систем різних типів.

Вернімося тепер до ліофобних систем, що потребують стабілізувальних шарів для достатньої агрегативної стійкості, тобто для тривалого існування.

Розглянемо всі три можливих чинники стабілізації.

1. У системах із рідкими межами поділу, особливо в пінах і окремих плівках (пухирцях), тоншанню плівки перешкоджають місцеві миттєві різниці поверхневого натягу внаслідок розтягання адсорбційних шарів, що покривають плівку (ефект Марангоні–Гіббса). Ці різниці вирівнюються поверхневою та об'ємною дифузійними речовини-стабілізатора, що адсорбується, і тому можуть забезпечувати лише малу тривалість існування, – ефект Марангоні–Гіббса може виявитися тільки слабким чинником стабілізації.

2. Утворення подвійних шарів іонів і рівною мірою молекулярних адсорбційних шарів стабілізує частки в ліофобних

системах у випадках, якщо самі шари на своїй зовнішній поверхні є ліофільними. Це означає, що на доволі великих відстанях, тобто за умов слабого вандерваальсового зчеплення між частками, ці сили зчеплення малі також між зовнішніми межами оболонки, що можна трактувати як малі залишкові поверхневі натяги на цих межах.

Таку стабілізацію можна назвати термодинамічною, незалежно від того, зумовлена вона іонним або молекулярним стабілізатором, тобто заряджені частки чи ні. Така стабілізація, досить поширена й у випадку оборотно орієнтованої адсорбції типових поверхнево-активних речовин на гідрофільних частках суспензій у вуглеводних середовищах, вже докладно вивчена [8].

3. Термодинамічна стабілізація теж є тільки слабким чинником стабілізації. Зближення часток може відбуватися на достатньо великій миттєвій швидкості за рахунок кінетичного чинника, не контрольованого термодинамікою. З огляду на це в умовах високої часткової концентрації й дисперсності значна й практично гранична стабілізація може бути досягнута тільки тоді, коли захисна адсорбційно-сольватна оболонка є структурованою, тобто має структурну в'язкість за малих градієнтів швидкості, що набагато перевищує в'язкість середовища, і являє собою структурно-механічний бар'єр [9]. Однак наявність такого бар'єра, що є необхідною умовою практично повної стабілізації ліофобних систем, стає достатньою тільки тоді, коли на зовнішній межі поверхнева енергія мала, а не різко зростає поблизу частки. У протилежному випадку, за наявності хоча й структурованої, але не ліофільної, а ліофобної оболонки, коагуляція (вторинна флокуляція) відбувається шляхом зчеплення оболонок зовнішніми поверхнями.

У найпростішому вигляді такі явища досліджувалися під час хемосорбції поверхнево-активних речовин полярними групами на поверхні гідрофільних твердих часток. Спрямовані назовні вуглеводні ланцюги зв'язуються один з одним своєю місцевою коалесценцією гідрофобних оболонок. Надалі цей вид флокуляції

часток набув широкого практичного застосування не тільки в процесах флотації, але й для підвищення швидкості процесу фільтрації.

Коагуляційні структури утворюються шляхом зчеплення часток слабкими вандерваальсовими силами через тонкі залишкові прошарки середовища [8]. За малого об'ємного вмісту твердої фази такі коагуляційні структури утворюються тільки в разі високої дисперсності, тобто великої часткової концентрації, достатньої анізотропії часток і достатньої поверхневої ліофільності, тобто малої кількості коагуляційних центрів, зазвичай локалізованих на кінцях і ребрах часток.

Стабілізація дозволяє значно збільшувати об'ємний вміст твердої дисперсної фази, тобто ступінь заповнення зі збереженням незмінної міцності коагуляційної структури. При цьому діючою виявляється тільки сильна стабілізація, створена в рідких прошарках структурно-механічного бар'єра. Так, наприклад, уведення поверхнево-активних захисних колоїдів типу гуматів або сульфолігнатів є єдиним шляхом розведення концентрованих або обважнених глинистих суспензій, таких як промивні розчини в промисловому бурінні.

Слід зазначити, що за умов найбільш високої щільності прилягання часток, яка може бути досягнута тільки завдяки граничній стабілізації, незважаючи на цю стабілізацію, зберігається висока пластична міцність системи, при цьому значною мірою викликана структуроутворенням самого стабілізатора – захисного колоїду – у прошарках між частками. Тонкими прошарками середовища в місцях контакту між частками коагуляційної структури визначаються всі її високі властивості, а саме: здатність до оборотного руйнування – відновлення (тиксотропність), низька міцність, пластичність і повзучість при як завгодно малих напругах зсуву, що відповідає повільному плину із гранично високою в'язкістю практично незруйнованої структури, яка на 9 або навіть 10



порядків перевищує найменшу (ньютонівську) в'язкість гранично зруйнованої структури, що лише трохи більше за в'язкість середовища (розчинника).

Цим же пояснюється й висока загальна властивість коагуляційних структур – їх високоеластичність, тобто вповільнена пружність, сильно розвинена пружна післядія. Усі ці властивості є властивостями самої коагуляційної структури загалом, а не її окремих часток [9].

Конденсаційно-кристалізаційні структури, на відміну від коагуляційних, утворюються хімічними силами головних валентностей як у разі просторової полімеризації (або вулканізації за допомогою мостичних зв'язків), так і за умов безпосереднього зрощення кристалів виниклої нової фази.

Кінетика розвитку кристалізаційних структур, на основі первинних концентрованих коагуляційних структур, набуває особливого значення в теорії твердіння в'язких речовин у високов'язких продуктах. Конденсаційно-кристалізаційні структури відрізняються гранично високою міцністю, принципово необоротним характером руйнування й відсутністю тиксотропних властивостей.

Коагуляційні структури можуть бути відносно термодинамічно стійкими: у процесі тиксотропного зміцнення, характерного для доволі розведених суспензій, і мимовільного ущільнення (синерезис у концентрованих суспензіях – стоншення рідких прошарків між частками коагуляційної структури) прагнуть до термодинамічно стійкіших рівноважних станів, що відповідає наростанню їхньої механічної міцності.

На противагу цьому кристалізаційні структури як зрощування кристалів утворюються з перенасичених розчинів тільки в разі досить високих перенасичень і є термодинамічно нестійкими внаслідок нерівноважності ділянок зрощення кристалів. Подальше прагнення кристалізаційних структур до термодинамічної рівноваги виражається в розчиненні контактів зрощення, із падінням механічної

міцності до нуля в результаті ізотермічної перегонки речовини твердої фази – переходу речовини крізь розчин із ділянок зрощення на вільні поверхні кристалів з утворенням при цьому вільних, незрощених один з одним кристалів.

Перехідні колоїдні системи, близькі до ліофільних, легко утворюють навіть за малого вмісту дисперсної фази коагуляційні тиксотропні структури – гелі, у випадку розчинів милоподібних поверхнево-активних речовин. Це пов'язано з високою дисперсністю, тобто великою кількістю часток – міцел або мікрокристалів в одиниці об'єму, з їх анізотрією й розташуванням коагуляційних центрів на окремих крайових ділянках поверхні часток. На противагу цьому кристалізаційні структури характерні для більш ліофобних систем із досить високим міжфазним поверхневим натягом. Це й забезпечує можливість виникнення досить високого перенасичення в ході утворення й розвитку нової фази, що необхідно для зрощення кристалів.

Підвищуючи ступінь заповнення системи твердою дисперсною фазою, управляючи її первинною дисперсністю, уводячи добавки стабілізаторів і речовин, що коагулюють, можна керувати механічними властивостями коагуляційних структур. Це має визначальне значення для сучасного виробництва харчових продуктів. Зменшуючи товщину рідких прошарків між частками дисперсної фази, зокрема, поступовим сушінням пастоподібних плодоовочевих концентратів, можна перейти від м'яких високопластичних коагуляційних структур до крихких структур із високою міцністю. Ці структури відрізняються, однак, від кристалізаційних тим, що вони є неводостійкими й оборотно розріджуються в разі поглинання навіть невеликих кількостей води, що відповідає граничному адсорбційному зниженню міцності – мимовільному диспергуванню в даному рідкому середовищі, відносно якого тверда фаза є ліофільною (гідрофільною).

Міцністю кристалізаційних структур можна керувати на першій стадії виникнення й зростання нової фази – в індукційному періоді структуроутворення, змінюючи дисперсність кристалів-зародків за допомогою адсорбційного модифікування й, наприклад, припинення подальшого зростання блокуванням адсорбційними шарами, а також зміною умов подальшого зрощення кристалів і обростання каркаса [8].

Одним із найважливіших проявів коагуляційного структуроутворення варто вважати дію активних наповнювачів, насамперед у високомолекулярних речовинах і їхніх розчинах.

Частки наповнювача, що утворюють суспензію в наповнюваному середовищі, сприяють розвитку в ній просторової структури навіть за малих ступенів об'ємного заповнення, значно підвищуючи міцність цієї структури, створюючи в ній вузли – центри її розвитку – унаслідок адсорбційних сил поверхні часток наповнювача. Було показано [9], що, якщо взяти за вихідну систему розчин полімеру (наприклад, каучуку) такої малої концентрації, що в ньому звичайними вимірами не може бути виявлена структурна сітка, то під час уведення малих доз добавок наповнювача, які самі по собі недостатні для розвитку коагуляційної структури, у розчині виникає сітчаста структура з помітною міцністю (граничною статичною напругою зсуву).

Зі збільшенням добавки наповнювача його частки починають утворювати вторинну коагуляційну структуру, взаємодіючи одна з одною через тонкі залишкові прошарки середовища – полімеру або його розчину. Це приводить до подальшого підвищення міцності й, відповідно, підвищення найбільшої граничної в'язкості практично незруйнованої структури [8]. Саме такі ступені заповнення є оптимальними й можуть використовуватися в технології харчових продуктів. Наявність тонких прошарків середовища (діелектрика) між частками електронно-провідного активного наповнювача (наприклад, сажі в каучуку), що утворює коагуляційну структуру зчепленням своїх часток у ланцюжки й каркаси, доведена тим, що

електропровідність таких систем не залишається постійною, а в певному інтервалі різко зростає зі збільшенням різниці потенціалів відповідно до механізму пробою [8].

Якщо поверхня часток наповнювача недостатньо ліофільна відносно наповнюваного середовища, то наповнювач є інактивним: за малих кількостей домішок його частки не сприяють розвитку сітки в полімері, а за великих ступенів заповнення виявляють компактну коагуляцію, тобто не диспергуються в полімері й, отже, не можуть утворювати в ньому коагуляційної структури. Таким чином, інактивні (ліофобні) наповнювачі не дають явища посилення – поліпшення механічних властивостей (міцності). Такі наповнювачі можна активувати орієнтованою адсорбцією поверхнево-активної речовини, що викликає інверсію вибіркового змочування поверхні часток. Гідрофільні наповнювачі можна перетворити на карбофільні (каучукофільні) внаслідок адсорбції на поверхні їхніх часток поверхнево-активних речовин із досить довгим вуглеводним ланцюгом за умови хімічної фіксації (хемосорбції) полярної групи. Така фіксація на певних ділянках поверхні кристалічних ґрат закріплює гідрофобізуючу орієнтацію вуглеводними ланцюгами назовні, що й приводить до стійкої гідрофобності твердих поверхонь, як це спостерігається й під час дії флотаційних реагентів-колекторів. Для гідрофільних наповнювачів, що є з'єднаннями лужноземельних металів (карбонати кальцію й магнію, сульфат барію тощо), активувальними адсорбтивами є карбонові кислоти чи мило, а для двоокису кремнію, силікатів і алюмосилікатів – катіоноактивні реагенти (аміни, солі чотиризаміщених амонієвих основ, похідні піридину).

Орієнтовані адсорбційні шари активатора підсилюють молекулярний зв'язок полімеру з наповнювачем, частки якого стають, таким чином, центрами просторової сітки, утвореної макромолекулами полімеру. Разом із тим, активувальні адсорбційні шари пептизують і стабілізують частки наповнювача в полімері або

його розчині, що сприяє розвитку коагуляційних структур за досить високих ступенів заповнення, усуваючи компакту коагуляцію, і робить можливим і доцільним перехід до більших ступенів заповнення, які відповідають оптимальним властивостям матеріалу. Така адсорбційна активація дисперсних пігментів у фарбах і лаках відповідає різкому зниженню маслоємності, тобто виникненню коагуляційних структур за більшого об'ємного вмісту пігменту. При цьому зрозуміло, що пігмент у лакофарбових системах має відігравати роль активного наповнювача, не тільки забезпечуючи кольоровість і гарне покриття, але й поліпшуючи механічні якості лакофарбового покриття – його міцність і твердість.

Процес вулканізації зводиться, як відомо, до виникнення в лінійних полімерах просторової сітки шляхом утворення хімічних поперечних зв'язків (містків) на ненасичених ділянках макромолекул. При цьому виникає типова конденсаційна структура, аналогічна структурі просторового полімеру, як, наприклад, у драглях пектинового розчину. Такі конденсаційні структури мають високу міцність, руйнуються необоротно й позбавлені тиксотропних властивостей. Однак зрозуміло, що роль містків можуть відігравати вандерваальсові (адсорбційні) зв'язки, що виникають під час уведення часток активного наповнювача. Просторові структури, які при цьому утворюються, є коагуляційними, мають тиксотропні властивості й легко регенеруються, тобто мимовільно відновлюються після руйнування. Можна зробити висновок про здійсненність безперервного переходу від коагуляційних структур, що виникають у полімері за участю активних наповнювачів, до структур конденсаційних, що є продуктами вулканізації. Такий перехід здійснюється у виробничій практиці у вигляді високонаповнених сажею гум, що вулканізуються з дуже малими дозуваннями вулканізатора (сірки) протягом короткого часу за підвищеної температури. Вулканізати відрізняються своєрідними тиксотропними особливостями й легко регенеруються.

#### **7.4. Процеси структуроутворення – основа одержання матеріалів із заздалегідь заданими механічними властивостями**

Розробка проблеми структуроутворення приводить до вирішення основної проблеми фізико-хімічної механіки [8] – одержання матеріалів із заданою структурою й механічними властивостями. Такими є найрізноманітніші матеріали – від рідиноподібних і твердоподібних пластичних структур до різних високоміцних твердих тел.

У ході розв'язання цих завдань особливого значення набуває спільний вплив фізико-хімічних чинників і механічних, особливо вібраційних, впливів для диспергування й граничного руйнування структур на початковому етапі, а отже, і для рівномірного розподілу часток і граничного ущільнення структури в новій науково обґрунтованій технології виробництва харчових продуктів, що розвивається. Проблема структуроутворення в дисперсних системах є, як уже зазначалось, основною проблемою фізико-хімічної механіки. Друга важлива проблема – це проблема тонкого здрібнювання, тобто диспергування різноманітних твердих тіл, а також проблема деформації як передруйнування й самого процесу руйнування твердих тіл, тобто утворення в них нових поверхонь поділу з навколишнім середовищем.

Фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ визначає об'єкти цієї науки й підкреслює важливе значення міжфазних поверхневих явищ.

У наш час можна уточнити й розширити колишні умовні межі області колоїдної дисперсності. Нижня межа цієї області відповідає найменшим розмірам фазових утворень, тобто  $10^{-7}$  см, що в 3–5 разів більше лінійних розмірів молекул низькомолекулярних з'єднань, і отже, припускає включення в таку фазову частку 30–100 молекул. Верхня межа колоїдної області – перехід до низької дисперсності – визначається припиненням поступального броунівського руху, тобто

$10^{-4}$  см. Саме нижче цієї межі починає помітно проявлятися ефект Кельвіна – підвищення тиску насиченої пари або розчинності зі зменшенням розміру часток.

Область колоїдної дисперсності відповідає розмірам блоків мозаїки в реальних твердих тілах, як у кристалах, так і в склі, – від  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  см.

Верхня межа області часток низької дисперсності значно менше виражена. Вважається, що вона має відповідати умовам, при яких сила ваги (зовнішні впливи) досягає рівня молекулярних сил, що зв'язують частки в агрегати або просторові структури (внутрішні сили). Це співвідношення залежить від густини та структури часток, складу й властивостей дисперсійного середовища, але, як правило, перебуває в межах  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  см.

Дисперсні фази можуть бути не тільки тривимірними, але й дво- та одновимірними (тонкі плівки й нитки волокна).

У процесі об'єднання молекул або атомів у частки нової фази фазові утворення обов'язково проходять крізь область колоїдної дисперсності, наприклад під час утворення зародків у перенасичених розчинах. Така сама проміжна стадія може мати місце й під час зворотних процесів, зокрема в ході розчинення. В одних умовах колоїдний стан зникає практично миттєво, тоді як в інших він існує необмежено довго. Ідея про розподіл речовин на колоїди й кристалоїди давно відкинута: відомо, що всі речовини можуть бути отримані в дисперсному й у колоїдно-дисперсному стані. Однак слід звернути увагу на те, що деякі з них у відповідних середовищах специфічної будови утворюють колоїдно-дисперсні системи мимовільно (мило, милоподібні та деякі пектинові речовини), тоді як в інших це досягається тільки за допомогою добавок стабілізаторів і в спеціальних умовах виготовлення.

Із термодинамічної точки зору умова мимовільного утворення стійкої дисперсної системи без стабілізатора виражається досить низькою, хоча й позитивною, міжфазною питомою поверхневою енергією.

За цієї умови робота з утворення нових поверхонь поділу фаз (збільшення міжфазної поверхневої енергії) компенсується збільшенням ентропії внаслідок рівномірного розподілу речовини дисперсної фази в повному об'ємі середовища.

Як відомо, високодисперсні системи відрізняються гранично високою міжфазною поверхневою енергією й інтенсивним броунівським рухом. Основні закономірності броунівського руху були визначені на початку ХХ сторіччя. Однак дотепер повною мірою (кількісно) не з'ясований вплив розміру й форми часток на деякі їхні властивості, зокрема на коагуляцію дисперсних систем і пептизацію їх осадів.

Доволі актуальне подальше вивчення впливу хімічного складу дисперсної фази й дисперсійного середовища на властивості дисперсної системи. Хімічний склад значною мірою визначає фазові взаємодії компонентів дисперсної системи (адгезію, змочування тощо), формування адсорбційно-сольватних захисних шарів і часто приводить до утворення специфічних хімічних сполук на поверхні часток і в адсорбційному шарі. Цікаво простежити вплив складу й будови молекул, їхньої величини (молекулярна вага й об'єм, ступінь полімеризації), складу, кількості й положення активних функціональних груп, а для розчинів електролітів – кількості зарядів (валентність) і розміру іонів. Особливої уваги заслуговують утворення, будова, форма та властивості міцел поверхнево-активних речовин (ПАР) залежно від складу й будови їхніх молекул і властивостей дисперсійного середовища.

Залежність властивостей часток від їхнього розміру докладно досліджувалася, але низка закономірностей залишилася нез'ясованою, зокрема залежність питомої поверхневої енергії від кривизни, тобто від розміру часток у колоїдній області. У першому наближенні будова мікроскопічних і відповідних високодисперсних часток подібна, але в останніх фазова структура може не досягти повного розвитку або частково деградувати, зокрема під впливом адсорбційно-активного



середовища. Показано, що адсорбційно-активне середовище може обумовити різні перетворення часток: їхнє набрякання, адсорбційне пластифікування, що полегшує диспергування, фазові перетворення й за певних умов утворення включень у кристалічних ґратах.

Дисперсні системи, у яких питома міжфазна поверхнева енергія перевищує  $\sigma_m$  термодинамічно нестійкі й можуть існувати тривалий час тільки тоді, коли частки захищені від злипання (коагуляції) і злиття (коалесценції) адсорбційно-сольватними шарами. Саме вони визначають стійкість більшості реальних дисперсних систем. Для рідких меж поділу діє особливий кінетичний чинник стабілізації – виниклі під час зближення крапель або бульбашок локальні різниці поверхневих натягів, які приводять до двовимірного тиску, що перешкоджає витіканню рідкого середовища (стоншенню прошарку). Однак цей чинник слабкий, а під час тривалого часу зближення різниці поверхневого натягу встигають вирівнятися дифузією.

Відомо кілька видів захисних стабілізуючих шарів: дифузійні шари адсорбованих іонів, сольватні (гідратні) оболонки, молекулярні шари неіоногенних поверхнево-активних і високомолекулярних речовин, структуровані плівки милоподібних речовин, мікроемульсій і високодисперсних часток. Умови утворення, склад, будова й механізм захисної дії таких шарів є різними. Іони дифузійних шарів створюють електростатичний розклинювальний тиск; сольватні оболонки ліофілізують поверхню часток, знижуючи питому міжфазну енергію, а у випадку несиметричних плівок можуть створювати позитивний молекулярний розклинювальний тиск. Роль адсорбованих ПАР і полімерів зводиться як до ліофілізації поверхні, так у випадку гнучких довголанцюгових молекул і до розвитку ентропійного чинника стійкості внаслідок обмеження рухливості ланцюгів (зменшення кількості ступенів свободи, зміни конформації). Структуровані плівки можуть створювати механічний бар'єр із зовнішньою ліофільною поверхнею, що перешкоджає зближенню й злиттю часток; це особливо

яскраво проявляється в пінах, концентрованих емульсіях і висококонцентрованих суспензіях.

Є вказівки на виникнення в захисних шарах ПАР і полімерах нових фаз і фазових перетворень. Викликають інтерес фахівців хімічні реакції в цих шарах, зокрема під час емульсійної полімеризації. Проблема включає вивчення вільних двосторонніх тонких рідких плівок.

Коагуляція та структуроутворення в дисперсних системах починаються з елементарних актів взаємодії часток (міжфазні взаємодії) під час їх зближення. Прямі виміри показують, що виниклі сили контактного зв'язку в рідкому середовищі дуже малі порівняно з когезійною міцністю й залежать від природи та складу дисперсійного середовища. Коагуляційні взаємодії здійснюються через тонкі залишкові прошарки середовища. Можливо, знання сил контактного зв'язку (коагуляційна, кристалізаційна) та їхніх змін дозволить обчислити теоретичну міцність структури дисперсної системи. Для модельних систем це вже зроблено, однак у випадку реальних систем потрібно буде подолати певні труднощі.

Енергія взаємодії часток визначається балансом сил притягання й відштовхування, що залежить, у свою чергу, від природи сил і відстані між частками. Фізична теорія стійкості іоностабілізованих колоїдних розчинів заснована на обліку вандерваальсових сил притягання й електростатичного відштовхування дифузійних шарів адсорбованих іонів. Теорія розвинена окремо для сильно- і слабозаряджених поверхонь стосовно до різних дисперсних систем. Цікавим є дослідження не тільки коагуляції, але й значно менш розробленого механізму пептизації, зокрема зниження міцності агрегатів, утворених коагуляцією первинних часток. Доволі актуальною є розробка теорії взаємодії неіоностабілізованих часток, що враховує вплив сольватації, адсорбційних шарів ПАР, полімерів та інші чинники стійкості. Залишається відкритим питання про вплив кінетичних чинників на контактні взаємодії.

Показано, що міцність коагуляційного зв'язку залежить не тільки від контактної напруги, але й від тривалості контакту.

Проблема контактних взаємодій становить основу фізико-хімічної механіки дисперсних структур, що визначає своєю головною метою управління реологічними властивостями структур, процесами їх утворення й руйнування.

Структурування пралінової маси як дисперсної системи є результатом мимовільних зчеплень часток, наприклад коагуляції (флокуляції) дисперсної фази або кристалізації (конденсації) жиру після охолодження, які приводять до зменшення вільної енергії системи.

Два основних етапи визначають специфічні особливості утворення пралінової маси: одержання системи з розмелених твердих часток горіха й горіхового (рідкого) жиру навколо них, перемішування розмеленого горіха з какао-маслом або кондитерським (твердим) жиром і смаковими добавками. На остаточну структуру пралінової маси також помітно впливає сукупність фізико-хімічних процесів формування часток певних розмірів під час диспергування й термічної обробки.

Розвиток просторової сітки періодичної структури пралінової маси лежить в основі її здатності виступати в новій, порівняно з вихідним незв'язаним станом, якості – ставати матеріалом із певними механічними властивостями.

Структура пралінової маси, що складається з твердих часток горіха й різних твердих домішок, розчинених у рідкому жирі (температура маси 15°C) і краплях рідкого жиру, оточених твердим нерозплавленим жиром, схильна до агрегування. З урахуванням цього обґрунтовувалися методи впливу для управління її властивостями.

Пралінову масу можна розглядати як емульсію типу «мастило–масло». Це підтверджує порівняння її із шоколадною масою, що містить приблизно таку саму кількість жиру (близько 35%), води (близько 1,5%), схожі смакові добавки (какао-порошок, цукрова

пудра та ін.). Однак властивості шоколадної маси значно відрізняються від пралінової, незважаючи на те, що подрібнюється вона в кілька стадій і тверді частки мають менший розмір, більшу однорідність і, отже, більшу поєднувальну поверхню, більшу здатність утворювати просторову структуру.

Основна відмінність шоколадної маси від пралінової – набагато менша кількість часток горіха й рідкого жиру, що визначає складну просторову структуру пралінової маси й під час її охолодження діє як пластифікатор. У разі охолодження шоколадної маси нижче температури застигання жиру він кристалізується, маса твердішає, і подальше охолодження незначно змінює її структурно-механічні властивості.

Розробка методів впливу на дисперсні структури з метою регулювання їх реологічних властивостей і привела до зародження фізико-хімічної механіки. При цьому використовувались спеціально розроблені методи дослідження: тонкі оптичні методи виміру товщини рідких плівок і відстаней між поверхнями, нові специфічні колоїдні методи (наприклад, методи потокової ультрамікроскопії в рідинах і газах, визначення питомої поверхні за швидкістю фільтрації рідин і розріджених газів та ін.).

Коагуляційні структури (гелі) мають тиксотропію. Тиксотропія, пластичність, досить низька міцність і високоеластичні властивості таких дисперсних структур визначаються залишковими найтоншими прошарками рідкого середовища в місцях зчеплення між частками дисперсної фази. Конденсаційно-кристалізаційні ж структури, що утворюються в результаті безпосередніх фазових контактів зрощення часток виниклої нової фази, відрізняються високою міцністю, відсутністю пластичності й еластичності, якщо тільки цих властивостей не мають самі частки, що утворюють просторову сітку. Конденсаційні структури виникають також у ході виділення нової полімерної фази з перенасиченого розчину, наприклад, у результаті хімічної реакції. При

цьому можуть утворюватися міцні тонкопористі, високоеластичні плівки із заданою пористістю.

Ребіндер П.О. зі співавторами (1923 р.) [8; 9] розробили низку основних проблем фізико-хімії поверхневих явищ у дисперсних системах, зокрема такі: проблеми утворення й стійкості дисперсних систем, розвитку просторових структур у цих системах, управління їхніми властивостями й відповідними процесами за допомогою додавання поверхнево-активних речовин, що утворюють адсорбційні шари на поверхнях поділу фаз. Ці дослідження привели до розподілу всіх дисперсних систем на дві великі групи за величиною роботи з утворення одиниці поверхні поділу фаз: ліофобні дисперсії з високим міжфазним натягом і ліофільні дисперсії з низьким міжфазним натягом, однак кінцевим і позитивним, що забезпечує збереження двофазності системи.

Ліофобні дисперсії завжди термодинамічно нестійкі: їх частки мимовільно агрегуються, утворюючи агрегати різної пухкості й просторові структури, виявляючи явища коагуляції й коалесценції. Стійкість таких систем варто розглядати лише в умовно-кінетичному аспекті, як величину, зворотну швидкості коагуляції або розшарування системи, як «повільність» її руйнування в цих умовах. Для забезпечення практичної стійкості ліофобних дисперсій (золів, суспензій, емульсій, пін) необхідна їхня стабілізація — уведення речовини, що адсорбується, тобто стабілізатора, який утворить у дисперсійному середовищі на поверхні часток захисну оболонку, що перешкоджатиме коагуляції й коалесценції. Дисперсність таких систем невелика, якщо вони утворились шляхом диспергування, із розміром крапель у ліофобних емульсіях не менше 1 мкм. Висока дисперсність може бути досягнута лише шляхом конденсації, тобто пригнічуванням подальшого зростання зародків нової фази і їхньою стабілізацією.

Гранична стабілізація забезпечується утворенням адсорбційно-сольватного шару із зовнішньою ліофільною оболонкою. Однак концентровані дисперсії можуть бути гранично стабілізовані тільки у

випадку, якщо такий адсорбційно-сольватний шар структурований і являє собою пластичну оболонку з високою структурною в'язкістю або достатньою пружністю й міцністю (структурно-механічний бар'єр, що перешкоджає зближенню часток).

Ліофільні дисперсії, на противагу ліофобним, є термодинамічно стійкими, а отже, двофазними системами, що утворюються мимовільно. Робота з утворення нових поверхонь відбувається за рахунок кінетичної енергії теплового (броунівського) руху, тобто компенсується збільшенням ентропії внаслідок більш рівномірного розподілу речовини дисперсної фази у вигляді колоїдних часток за всім об'ємом дисперсійного середовища. Ліофільним емульсіям відповідає певний рівноважний розподіл часток за розмірами, що встановлюється в колоїдній області за визначеної температури й хімічної природи фаз, які утворюють систему: більші краплі мимовільно диспергуються, дрібніші – коалесцюють під час броунівського руху.

Гранична ліофільність відповідає безмежній взаємній розчинності речовин обох фаз: система із двофазної стає однофазною – істинним розчином, що відповідає зникненню поверхні поділу:  $\sigma_{12} = 0$  при критичній температурі змішування двох фаз. Поблизу цієї точки при  $0 < \sigma_{12} < \sigma_m$  мимовільно утворюються ліофільні дисперсії – критичні високодисперсні емульсії й тумани, що виявляються за інтенсивним розсіюванням світла. Особливо докладно вивчалися ліофільні колоїдні системи (семиколоїди), що виникають у розчинах милоподібних поверхнево-активних речовин, у зв'язку з їх різноманітним застосуванням (утворення міцел різного роду, солюбілізація – колоїдне розчинення в міцелах).

Новий розділ науки про поверхневі явища й дисперсні системи перетворився у своєму розвитку на фізико-хімічну механіку дисперсних структур і твердих тіл як наукову основу виробництва високоякісних харчових продуктів із заданими властивостями. Фізико-хімічна механіка пояснює механізм процесів деформації й руйнування

дисперсних структур і твердих тіл з урахуванням дії фізико-хімічних чинників, насамперед адсорбційного впливу середовища й добавок поверхнево-активних речовин. Ці дослідження значною мірою ґрунтуються на ефекті адсорбційного зниження міцності й полегшення деформації, розглянутого в працях П.О. Ребіндера зі співавторами (В.І. Ліхтман, Г.І. Логінов, Е.Д. Щукін та ін.) [8; 9].

Робота з утворення нових поверхонь під час деформації й руйнування твердих тіл визначається поверхневою енергією на межі з навколишнім середовищем і знижується під впливом адсорбції, якщо адсорбційний шар встигає покрити шляхом двовимірної міграції поверхню, що виникає, за час розвитку тріщини. Цим ефектом пояснюється знижена тривала міцність твердих тіл в активних середовищах за умов статичного і циклічного впливу (адсорбційна втома). Адсорбційне зниження міцності й полегшення деформацій пояснює прискорення притирання деталей машин у вузлах тертя під впливом поверхнево-активних мастил і дію цих мастил під час обробки металів тиском і різанням. Адсорбційне пластифікування тонкого шару оброблюваного металу приводить до зниження зусиль і необхідної потужності, а також до зменшення зношування обробного інструменту й покращення якості оброблюваної поверхні. Домішки речовин, що адсорбуються, у кількостях, необхідних для покриття поверхні, яка знову утворюється, полегшують процеси тонкого здрібнювання твердих тіл і усувають межу здрібнювання. Розробка цієї важливої галузі показала, що надтонке колоїдне здрібнювання твердих тіл узагалі неможливе без участі поверхнево-активного середовища.

## Контрольні запитання

1. Що таке процес структуроутворення дисперсних систем?
2. У чому полягають розбіжності теорій структуроутворення?
3. Яким є завдання фізико-хімічної механіки дисперсних структур і матеріалів?
4. У чому полягають особливості і відмінності коагуляційних і конденсаційно-кристалізаційних структур?
5. Як відбувається процес утворення коагуляційних і конденсаційно-кристалізаційних структур?
6. Як здійснюється регулювання процесу утворення структур у дисперсних системах?
7. Які відмітні ознаки ліофобних і ліофільних дисперсних систем?
8. Які особливості процесів утворення ліофобних і ліофільних дисперсних систем?
9. Який зв'язок між процесами структуроутворення й одержанням матеріалів із заздалегідь заданими механічними властивостями?



## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Азаров Б. М. Инженерная реология пищевых продуктов / Б. М. Азаров, В. А. Арет. – М. : МТИПП, 1978. – 112 с.
2. Маслов А. М. Инженерная реология пищевой промышленности / А. М. Маслов. – Л. : ЛТИХП, 1977. – 88 с.
3. Структурно-механические характеристики пищевых продуктов / А. В. Горбатов [и др.]. – М. : Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 296 с.
4. Горбатов А. В. Гидравлика и гидравлические машины для пластичновязких мясных и молочных продуктов / А. В. Горбатов, В. Д. Косой, Я. И. Виноградов. – М. : Агропромиздат, 1991. – 176 с.
5. Николаев Б. А. Измерение структурно-механических свойств пищевых продуктов / Б. А. Николаев. – М. : ЭКОНОМИКА, 1964. – 223 с.
6. Мачихин Ю. А. Инженерная реология пищевых материалов / Ю. А. Мачихин, С. А. Мачихин. – М. : Легкая и пищевая пром-сть, 1981. – 216 с.
7. Структурно-механические характеристики пищевых продуктов : справочник / под ред. А. В. Горбатова. – М. : Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 295 с.
8. Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – 378 с.
9. Реология пищевых масс / К. П. Гуськов [и др.]. – М. : Пищевая пром-сть, 1970. – 208 с.
10. Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М. : Наука, 1973. – 279 с.
11. Михайлов В. М. Вплив вмісту сухих речовин на структурно-механічні характеристики цукатів / В. М. Михайлов, В. І. Маяк, М. М. Смілик // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць /

Харк. держ. ун-т харчування та торгівлі. – Х., 2006. – Вип. 1 (3). – С. 157–162.

12. Черевко О. І. Дослідження тиксотропних властивостей концентратів для приготування безалкогольних напоїв / О. І. Черевко, О. А. Маяк // Обладнання та технології харчових виробництв : зб. наук. праць / Дон. нац. ун-т екон. та торг. ім. М. Туган-Барановського. – Донецьк, 2005. – Вип. 12. – С. 195–201.

13. Маяк В. І. Дослідження тиксотропних властивостей цукатів / В. І. Маяк, В. М. Михайлов, М. М. Смілик // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць / Харк. держ. ун-т харч. та торг. – Х., 2005. – Вип. 2. – С. 232–238.

14. Михайлов В. М. Залежність реологічних властивостей цукатів від розміру твердих часток / В. М. Михайлов, В. І. Маяк, М. М. Смілик // Обладнання та технології харчових виробництв : зб. наук. праць / Дон. нац. ун-т екон. і торг. ім. М. Туган-Барановського. – Донецьк, 2006. – Вип. 14. – С. 238–243.

15. Черевко О. І. Вплив діаметра частинок і вмісту сухих речовин на реограми пастоподібних концентратів напоїв / О. І. Черевко, О. А. Маяк // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне обґрунтування. Економічні проблеми торгівлі : зб. наук. праць / Харк. держ. ун-т харч. та торг. – Х., 2005. – Ч. 1. – С. 85–91.

16. Черевко О. І. Вплив терміну зберігання, температури та тиску на швидкість зсуву пастоподібних концентратів напоїв / О. І. Черевко, В. І. Маяк // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць / Харк. держ. ун-т харч. та торг. – Х., 2005. – Вип. 1. – С. 77–85.

17. Маяк В. И. Научное обоснование и совершенствование оборудования производства концентрированных продуктов из плодоовощного сырья : дисс. ... доктора техн. наук : 05.18.12 / Маяк Виталий Иванович. – Х., 2010. – 364 с.

18. Маяк В. И. Гидромеханика высоковязких пищевых продуктов в процессах их производства / В. И. Маяк, В. М. Михайлов, М. М. Смілик. – Х. : ХГУПТ, 2007. – 213 с.
19. Маяк О. А. Усовершенствование аппарата для производства пастообразных концентратов напитков на основе овощного сырья : дисс. ... кандидата техн. наук : 05.18.12 / Маяк Ольга Анатольевна. – Х., 2008. – 143 с.
20. Реометрия пищевого сырья и продуктов / Ю. А. Мачихин [и др.]. – М. : Агропромиздат, 1990. – 180 с.
21. Дисперсные системы мясных и молочных продуктов / И. А. Рогов [и др.]. – М. : Агропромиздат, 1990. – 160 с.
22. Гуць В. Зміна структурно-механічних властивостей замороженої заливної риби при зберіганні / В. Гуць // Товари і ринки. – 2010. – № 2. – С. 104–112.
23. Структурно-механические характеристики пищевых продуктов / А. В. Горбатов [и др.]. – М. : Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 380 с.
24. Рогов И. В. Физические методы обработки пищевых продуктов / И. В. Рогов. – М. : Пищевая пром-сть, 2004. – 84 с.
25. Шалыгина А. М. Структурно-механические характеристики пищевых продуктов / А. М. Шалыгина. – М. : Колос, 2002. – 201 с.
26. Малюк Л. П. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологии полуфабрикатов многофункционального назначения из растительного сырья : дисс. ... доктора техн. наук : 05.18.16 / Малюк Людмила Петровна. – Х., 1995. – 406 с.
27. Новое в технологии переработки плодоовощного сырья / Л. П. Малюк [и др.]. – Х. : ХГАТОП, 1995. – 106 с.

Навчальне видання

ЧЕРЕВКО Олександр Іванович  
МИХАЙЛОВ Валерій Михайлович  
МАЯК Віталій Іванович  
МАЯК Ольга Анатоліївна

**РЕОЛОГІЯ В ПРОЦЕСАХ ВИРОБНИЦТВА  
ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

Навчальний посібник  
У двох частинах

Частина 1  
**КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА  
НЕНЬЮТОНІВСЬКИХ РІДИН**

Редактор Л.Ю. Кротченко

---

Підп. до друку 11.12.2014 р. Формат 60x84 1/16. Папір офсет.  
Друк офсет. Ум. друк. арк. 15,3. Наклад 100 прим. Зам. № 232

---

Видавець і виготівник  
Харківський державний університет харчування та торгівлі  
вул. Клочківська, 333, Харків, 61051  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4417 від 10.10.2012 р.