

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
II. АНАЛИЗ КРИВЫХ ТЕЧЕНИЯ**

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
II. ANALYSIS OF FLOW CURVES**

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
Коломна, Московская область. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Описаны кривые вязкости и кривые течения структурированных систем. Показано, что сложное реологическое поведение можно объяснить в рамках обобщённой модели течения. Причиной неньютоновского течения дисперсных и полимерных систем является разрушение и образование агрегатов частиц (макромолекул) в процессе сдвигового течения.

Ключевые слова: кривые течения и вязкости, неньютоновское поведение.

We describe the curves of viscosity and flow curves of structured systems. It is shown that the complex rheological behavior can be explained within the framework of a generalized model of the flow. The reason for non-Newtonian flow of dispersed and polymer systems is due to the destruction and formation of aggregates of particles (macromolecules) in shear flow.

Key words: flow curves, curves of viscosity, non-Newtonian behavior.

В реологии текучих систем наибольший интерес вызывает неньютоновское поведение жидкости [1]. В этом случае эффективная вязкость η является функцией скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ . К таким системам относятся структурированные жидкости (суспензии, эмульсии, растворы полимеров, мицеллярные растворы), а также расплавы полимеров и жидкие кристаллы.

Основными реологическими характеристиками являются кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ или кривые вязкости $\eta(\dot{\gamma})$, полученные в условиях стационарного течения, т. е. по достижении в ходе измерения постоянного значения эффективной вязкости системы [2]. Известны следующие особенности реологических кривых: участки ньютоновского течения при высоких или при низких скоростях сдвига; снижение вязкости (сдвиговое разжижение) или увеличение вязкости (сдвиговое затвердевание или дилатансия) на определённых интервалах скорости сдвига. Математическое описание кривых течения сводится к подбору подходящего эмпирического уравнения, причём с увеличением числа подгоночных коэффициентов точность и величина области аппроксимации увеличиваются. Двухпараметрическое уравнение обычно описывает малую часть кривой течения, четырёхпараметрическое уравнение способно иногда описать очень большой интервал скоростей сдвига [3]. Обычно предлагают два пути для описания неньютоновского течения: либо использовать многопараметрические реологические уравнения на большом интервале скоростей сдвига, допуская, что систематические отклонения на некоторых участках входят в погрешность эксперимента, либо выделять конкретные участки кривой, предполагая на каждом из них отдельную модель течения со своим реологическим уравнением. Существуют десятки реологических уравнений для описа-

ния сдвигового разжижения, но только некоторые из них имеют теоретическое обоснование. Для инженерных приложений обычно выбирают уравнение, обеспечивающее наилучшую аппроксимацию, не обращая внимания на причины неньютоновского течения, т. е. не определяя механизма течения, выраженного с помощью микрореологической модели. Таким образом, эмпирическое описание неньютоновского поведения текучих систем намного опережает его теоретическое объяснение. Отсутствует общепринятое мнение о причинах неньютоновского течения дисперсных и полимерных систем, отсутствует общая теория неньютоновского течения и универсальное реологическое уравнение, описывающее поведение максимально широкого круга текучих систем. Существует мнение, что получить универсальное реологическое уравнение, в принципе, невозможно.

В этой работе будет показано, что особенности кривых течения любых неньютоновских систем можно описать и объяснить с единой точки зрения в рамках обобщённой модели течения [4, 5].

1. Кривые вязкости и кривые течения структурированных жидкостей в условиях стационарного и равновесного течения

Типичные кривые вязкости и кривые течения показаны на рис. 1. Рассматривается стационарное сдвиговое течение (значение вязкости не изменяется с течением времени) и равновесное состояние течения, когда реологические кривые, полученные при увеличении (\uparrow) и при уменьшении (\downarrow) скорости сдвига совпадают между собой (обратимые кривые течения).

Введём понятие режима течения как характерного вида течения, существующего на строго определённом интервале скоростей сдвига. Например, можно выделить следующие режимы течения: пластичное, псевдопластичное и ньютоновское течение. Каждое из них подчиняется определённому механизму течения, выраженному реологическим уравнением с конкретными значениями коэффициентов. Будем называть реологическое поведение системы простым, если на исследованном интервале скоростей сдвига наблюдается один режим течения; сложное реологическое поведение наблюдается, если на исследованном интервале скоростей сдвига имеются несколько различных режимов течения, между которыми существуют переходные участки скоростей сдвига.

Неньютоновское поведение со снижением вязкости (сдвиговое разжижение) представлено двумя режимами течения: псевдопластичное течение с предельным значением вязкости $\eta(0)$ при нулевой скорости сдвига, пластичное течение с предельным напряжением сдвига τ_c и бесконечно большой вязкостью при нулевой скорости сдвига. Будем обозначать такое поведение общим термином «вязкопластичное течение».

Мы полагаем, что главной причиной неньютоновского поведения любых дисперсных и полимерных систем является разрушение и возникновение агрегатов в процессе сдвигового течения. В рамках обобщённой модели течения [4,5] получено обобщённое уравнение течения:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad \text{или} \quad \eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}.$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц.

Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц и связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц. Он определяет пластичное или псевдопластичное поведение структурированной систе-

мы. Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \rightarrow 0$. Коэффициент вязкости Кэссона η_c равен вязкости системы при полном разрушении исходных агрегатов, т. е. связан с обтеканием отдельных частиц вязкой дисперсионной средой.

Обобщённое уравнение течения сводится к уравнению Кэссона или к уравнению Ньютона при нулевых значениях соответствующих коэффициентов уравнения.

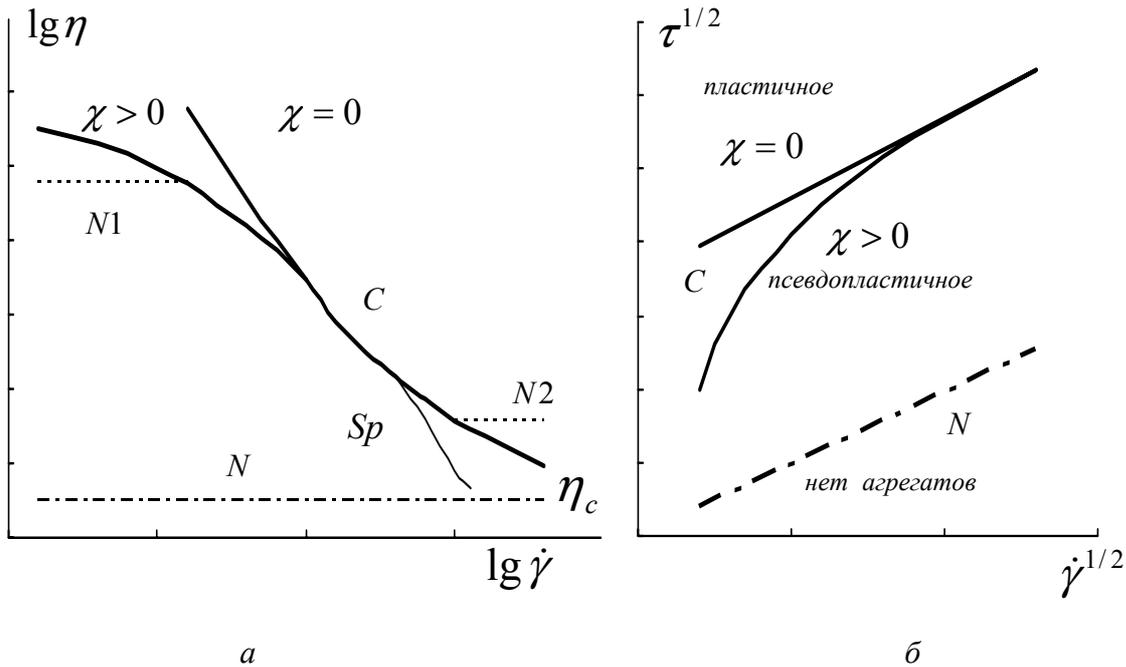


Рис. 1. Типичные кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Кривые C вязкопластичного течения, выделенные жирной линией, описываются обобщённым уравнением течения с различными значениями коэффициента χ : пластичное ($\chi = 0$), псевдопластичное течение ($\chi > 0$).

Ньютоновское течение (N) системы с полностью разрушенными агрегатами показано штрих-пунктирной линией ($\tau_c = 0$). Другие режимы течения показаны штриховыми линиями: ньютоновское течение агрегированной системы на участке низких ($N1$) и на участке высоких ($N2$) скоростей сдвига. Символ Sp отмечает участок резкого спада вязкости при постоянном или снижающемся значении напряжения сдвига (явление срыва течения или потока)

Обобщённое уравнение течения справедливо в условиях стационарного равновесного течения, когда имеется равновесное распределение агрегатов по размерам отдельной частицы до критического размера агрегата, при котором агрегат разрывается при заданной скорости сдвига. Этому распределению реальных агрегатов по размерам соответствует равновероятное распределение модельных цилиндров, для которого получены исходные уравнения реологической модели [5].

Характер реального распределения агрегатов по размерам и характер соответствующего распределения модельных цилиндров по осевому отношению не зависят от скорости сдвига, т. е. относительное число агрегатов (или модельных цилиндров) не

изменяется со скоростью сдвига, хотя средний размер агрегатов в системе уменьшается с ростом скорости сдвига. По-видимому, равновесное распределение агрегатов устанавливается в процессе течения при постоянной скорости в результате разрушения агрегатов и их укрупнения при столкновениях. Исходное распределение может отличаться от равновесного распределения, и значение вязкости будет тогда изменяться со временем при фиксированной скорости сдвига. Причиной уменьшения вязкости структурированной жидкости является разрушение достаточно больших агрегатов частиц. Разрушение агрегата начинается, когда скорость сдвига, увеличиваясь, соответственно уменьшает критическую величину размера агрегата l_c : $l_c \approx F_A^{1/2} / \dot{\gamma}^{1/2}$, где F_A – нормированная на сечение агрегата сила сцепления между частицами. Агрегаты, размеры которых выше критического, разрушаются в сдвиговом течении за счёт растягивающих гидродинамических сил. Как только распределение агрегатов по размерам становится равновесным, кривая течения начинает описываться обобщённым уравнением течения (ОУТ).

Отклонение экспериментальных данных от теоретических кривых обобщённого уравнения течения вызвано двумя причинами: неравновесными условиями течения на отдельном участке скоростей сдвига (обычно при низких скоростях) или переходом к другим режимам течения (например, ньютоновскому течению или срыву течения) на соседних интервалах скоростей сдвига. Таким образом, аппроксимацию экспериментальных данных следует проводить только в пределах участка скоростей сдвига, где предполагается конкретный режим течения.

Неравновесное состояние течения легко определяется по наличию гистерезиса кривых течения, когда кривая течения, полученная при увеличении скорости (\uparrow), не совпадает с кривой, полученной при уменьшении скорости сдвига (\downarrow). Возникновение максимума (пика) на участке низких скоростей сдвига также указывает на неравновесное распределение агрегатов, а именно, преобладание агрегатов большого размера.

Если в исходной дисперсной системе существуют ограничения на размер агрегатов «сверху», т. е. большие агрегаты не могут по каким-то причинам образоваться, то при низких скоростях сдвига существующие агрегаты не способны разрушаться. Для системы модельных цилиндров (рис. 2) это означает, что существующее максимальное осевое отношение цилиндра меньше критического осевого отношения при данной скорости сдвига: $J_{\text{lim}} < J_c(\dot{\gamma})$.

Пока сохраняется это условие, система сохраняет постоянное значение вязкости, т. е. наблюдается участок ньютоновского течения агрегированной системы при низких скоростях. Как только достигается условие $J_{\text{lim}} > J_c(\dot{\gamma})$, возникает равновесное распределение цилиндров с максимальным критическим осевым отношением, и становится справедливым обобщённое уравнение течения. Диаграмма функции распределения модельных цилиндров по величине осевого отношения $\Psi(J)$ показана на рис. 2. «Прямоугольная форма» распределения указывает на равное количество длинных и коротких модельных цилиндров. При увеличении скорости сдвига форма распределения сохраняется, но критическое значение осевого отношения уменьшается.

Аналогично сохраняется форма неизвестного *a priori* распределения агрегатов по размерам, но уменьшается критический размер агрегата l_c .

На участке высоких скоростей сдвига течение становится ньютоновским, если возникает ограничение на размер агрегатов «снизу». Это выражается в прекращении процесса разрушения агрегатов, хотя система остаётся агрегированной.

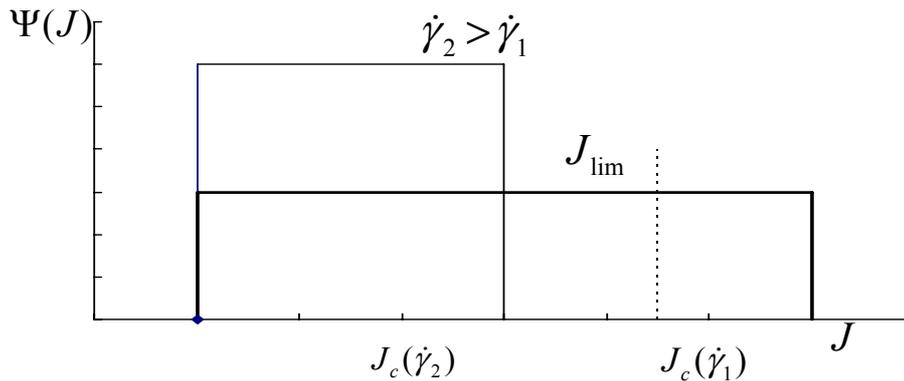


Рис. 2. Диаграмма функции распределения модельных цилиндров по осевому отношению при двух скоростях сдвига в условиях равновесного течения. Пока критическое осевое отношение не уменьшится до предельного значения J_{lim} , сохраняется неньютоновское течение

Не вдаваясь пока в причины таких ограничений, отметим, что существенные участки неньютоновского течения при низких скоростях часто наблюдаются для растворов полимеров [6], а также для электростатически стабилизированных суспензий [7]. Неньютоновское течение агрегированной системы при высоких скоростях наблюдается иногда для грубодисперсных суспензий с предельным напряжением сдвига [6]. На участке высоких скоростей сдвига (рис. 1) происходит переход от пластичного течения (S , $\chi=0$) к неньютоновскому течению агрегированной системы (N2).

Неньютоновское течение реализуется в агрегированной системе, если средние размеры агрегатов и распределение агрегатов по размерам не изменяются при изменении скорости сдвига. Появление «неньютоновского участка» зависит от исходного состояния системы. Если исходные размеры агрегатов меньше критического размера на этом интервале скоростей сдвига, то имеющиеся агрегаты не разрушаются в сдвиговом течении. При достижении более высокой скорости сдвига размеры агрегатов превышают критический, начинающееся разрушение агрегатов приводит к уменьшению вязкости. Легко предположить, что при уменьшении концентрации дисперсной фазы крупные агрегаты частиц исчезают из распределения, поэтому разрушение агрегатов начинается при более высоких скоростях сдвига, и величина неньютоновского участка увеличивается.

В растворах и расплавах полимеров часто наблюдается явление «срыва потока» или «срыва течения», при котором напряжение сдвига τ становится постоянным или даже уменьшается, а значение вязкости резко уменьшается с ростом скорости сдвига. Обычно [1] это явление объясняют разрушением адгезионных связей и скольжением материала по стенке, в альтернативном варианте могут разрушаться не адгезионные, а когезионные связи, т. е. разрыв и скольжение могут происходить внутри полимера. На рис. 1 символ S_p отмечает участок резкого спада вязкости при постоянном или снижающемся значении напряжения сдвига τ , причём наименьшее полученное значение вязкости приближается к величине коэффициента вязкости Кэссона η_c , т. е. к значению вязкости системы с полностью разрушенной структурой. Примеры срыва течения приведены в работах [6, 8].

Аппроксимацию экспериментальных данных на участках неньютоновского, пластичного и псевдопластичного поведения, а также срыва потока необходимо проводить

отдельно, не включая в рассмотрение реологические данные на переходных между ними участках.

Наблюдаются другие виды сложного реологического поведения (рис. 3). Однако все имеющиеся детали кривых вязкости также можно объяснить в рамках единого механизма течения, описывающего потери энергии при обтекании отдельных частиц и агрегатов [4, 5], т. е. с помощью обобщённого уравнения течения.

В мицеллярных растворах [9], концентрированных эмульсиях и суспензиях волокон [8] часто наблюдаются два неньютоновских режима сдвигового разжижения: при низких (C1) и при высоких (C2) скоростях сдвига. Обычно режим C1 представляет собой пластичное течение (χ равно нулю или очень близко к нулю), режим C2 – псевдопластичное течение ($\chi > 0$). Иногда наблюдается переход от ньютоновского течения неагрегированной системы (N1) к участку сдвигового разжижения (C2).

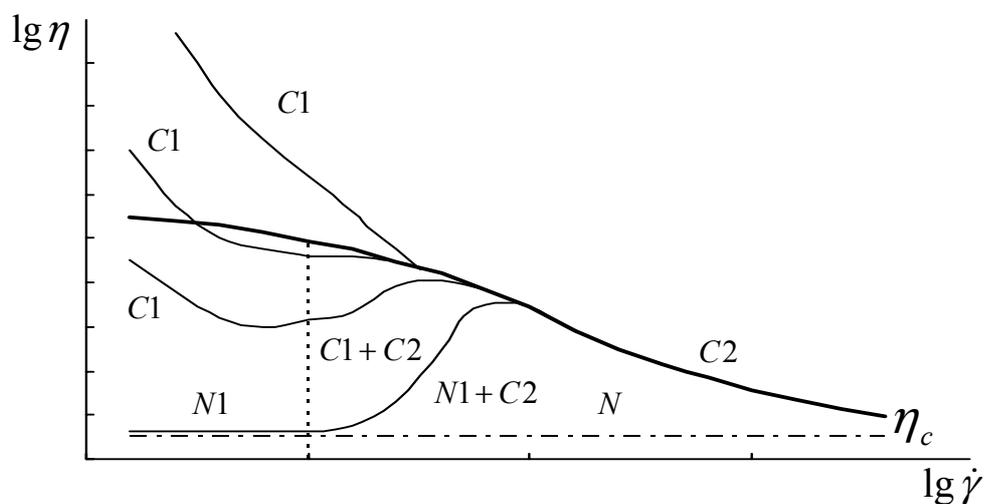


Рис. 3. Виды сложного реологического поведения структурированных жидкостей с двумя режимами пластичного, псевдопластичного или ньютоновского течения при низких и при высоких скоростях сдвига и промежуточным переходным участком течения

Промежуточные участки увеличения вязкости можно описать как постепенный переход от одного режима течения к другому (C1 + C2 или N2 + C2), то есть дилатантный режим между двумя режимами сдвигового разжижения не является самостоятельным видом течения. Такое предположение поддерживается мнением Барнеса [10], что участок увеличения вязкости (дилатантное течение) находится между двумя участками сдвигового разжижения.

Барнес считает, что все суспензии твёрдых частиц демонстрируют сдвиговое затвердевание (дилатансию) на определённом интервале скоростей сдвига, причём это явление обратимо, т. е. повторяется в опытах \uparrow и \downarrow . Обычно это явление объясняют переходом от двумерной слоевой упорядоченности в системе к случайной трёхмерной упорядоченности частиц [11], т. е. изменением структуры системы, не имеющей, в общем, агрегатов частиц.

Мы считаем, что сдвиговое затвердевание связано с образованием новых агрегатов в результате соударений при высоких скоростях сдвига, причём возникает более значительное сцепление между частицами. Таковую новую структуру в мицеллярных растворах иногда называют структурой, индуцированной сдвигом [12]. Промежуточ-

ный, переходный участок на кривой течения представляет собой смешение двух режимов течения, доля агрегатов, «принадлежащих» второму режиму течения постепенно увеличивается с увеличением скорости сдвига. В книге Виноградова и Малкина [13] сообщается о сходном допущении, принятом при выводе формулы Пауэлла – Эйринга: полимер состоит из частиц, которые при любых напряжениях ведут себя как ньютоновская жидкость, и из частиц, обуславливающих неньютоновское поведение системы. В нашем случае «второй сорт» частиц образует агрегаты больших размеров и систему с более высокой вязкостью, за счёт увеличения прочности контакта частиц при более интенсивных столкновениях.

2. Описание экспериментальных кривых течения

Раствор ДНК (DNA in Tris-EDTA) проявляет реологические свойства [14], типичные для растворов полимеров в широком интервале скоростей сдвига (рис. 4, а).

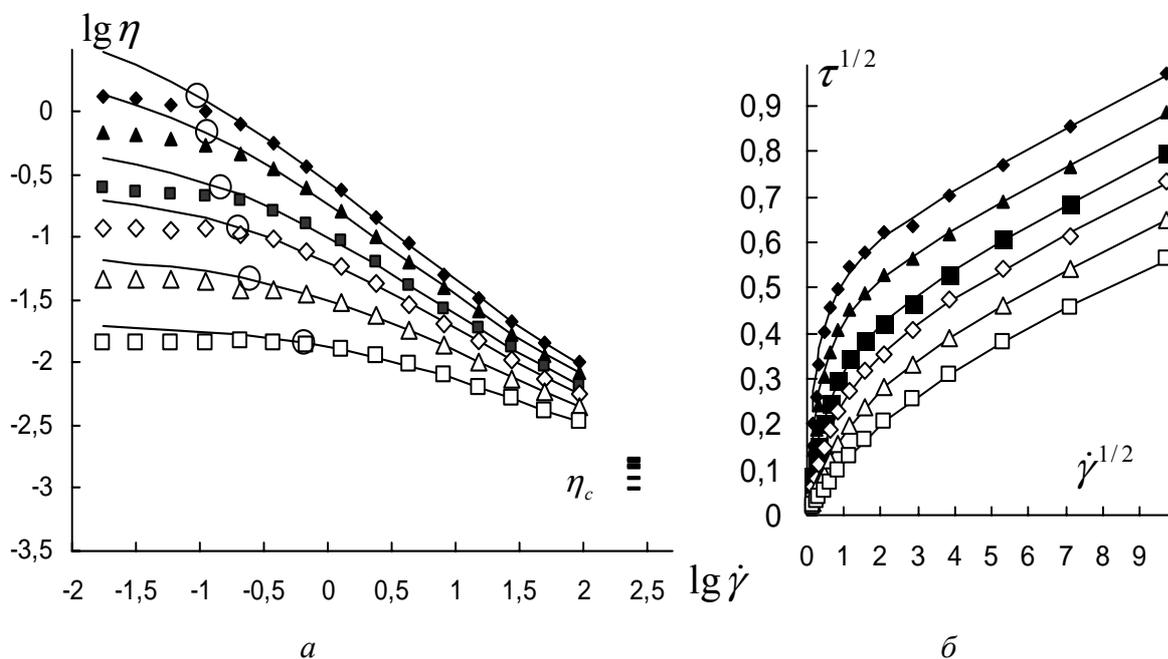


Рис. 4. Кривые вязкости раствора ДНК в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б) для различных концентраций биополимера. Пояснения в табл. Кружками обозначена точка пересечения «прямой» ньютоновского течения с кривой обобщённого уравнения течения. Справа отмечены значения η_c

Чётко определены участки с постоянным значением вязкости в области низких скоростей сдвига при низкой концентрации биополимера. Эти участки исключены из процедуры аппроксимации обобщённым уравнением течения (ОУТ), выбран интервал скоростей сдвига с заметным снижением вязкости. Расчёт проводился методом нелинейной регрессии с $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$, результаты представлены на рис. 4.

За величину «ньютоновской вязкости» η_N принято экспериментальное значение вязкости при наименьшей скорости сдвига, поэтому величина скорости сдвига $\dot{\gamma}_x$, при которой «ньютоновская прямая» пересекает кривую ОУТ, завышена при высоких концентрациях биополимера.

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для раствора ДНК при различных концентрациях, значения предельной нулевой вязкости и ньютоновской вязкости при низких скоростях сдвига, значения скорости сдвига, при которой «ньютоновская прямая» пересекается с кривой обобщенного уравнения течения

C , г/л	0,720	0,600	0,500	0,390	0,280	0,210
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	0,579	0,508	0,440	0,393	0,367	0,333
$\eta_c^{1/2}$, (Па с) ^{1/2}	0,0411	0,040	0,0391	0,0377	0,0342	0,0315
χ , с ^{-1/2}	0,212	0,316	0,583	0,837	1,589	2,955
$\eta_N^{1/2}$, (Па с) ^{1/2}	1,150	0,817	0,493	0,343	0,213	0,120
$\eta^{1/2}(0)$	2,770	1,640	0,793	0,507	0,274	0,144
$\dot{\gamma}_x^{1/2}$, с ⁻¹	0,309	0,337	0,385	0,451	0,502	0,811
Симв. точек	ромб	треуг.	квадрат.	отк. ромб	отк. треуг	отк. квадрат

В корневых координатах (рис. 4, б) наблюдается тенденция к переходу к «прямым Кэссона» в пределе высоких скоростей сдвига, что является признаком пригодности ОУТ для анализа экспериментальных данных. Ясно выраженные участки ньютоновского течения при низких скоростях имеются на реограммах многих растворов и расплавов полимеров [13].

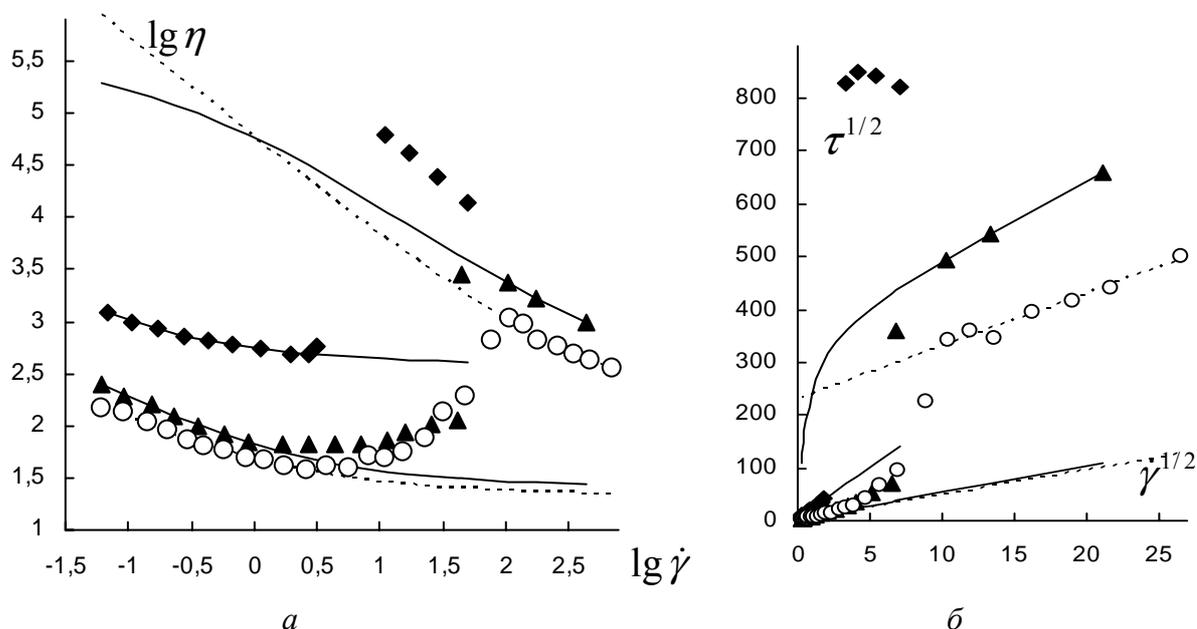


Рис. 5. Реологическое поведение суспензии поливинилхлорида (ПВХ) в пластификаторе ди-2-этилгексил θ -фталат (DOP) вязкостью 0,054 Па·с: полидисперсная суспензия сферических частиц радиусом 0,7 мкм с объёмной концентрацией 0,57 [15] отмечена кружками; монодисперсная суспензия частиц радиусом 0,625 мкм с концентрацией 0,53 – треугольником, с концентрацией 0,57 – ромбом [11]

Переход от одного режима вязкопластичного течения к другому через дилатантный участок показан на рис. 5. Экспериментальные данные взяты из работы [15].

Режимы течения при низких и высоких скоростях сдвига хорошо описываются ОУТ, за исключением случая, где наблюдается срыв течения (снижение напряжения сдвига со скоростью сдвига). При переходе к режиму высоких скоростей резко увеличиваются как коэффициент агрегации τ_c , так и коэффициент вязкости Кэссона η_c . Последнее связано, по-видимому, с образованием устойчивых дублетов частиц, которые играют роль первичных частиц в образовании агрегатов.

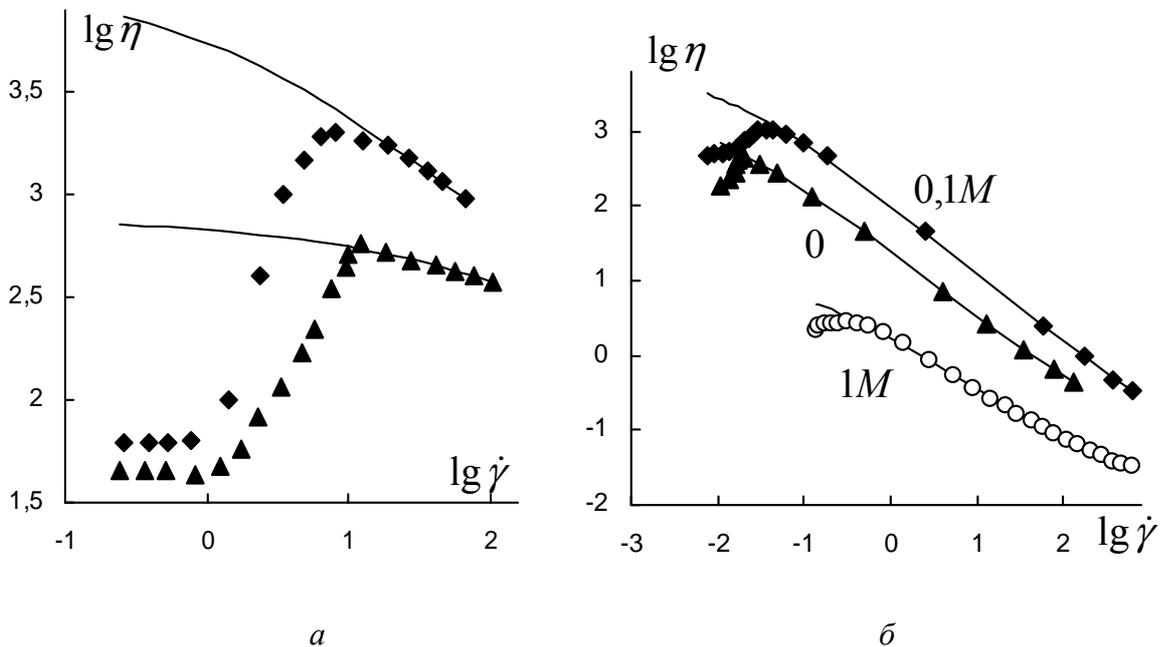


Рис. 6. Переход от режима ньютоновского течения к режиму псевдопластичного течения через дилатантный участок: *a* – суспензия стеклянных сфер радиусом 1,2 мкм в смеси глицерин-вода (86,1/13,9 по массе) при концентрации 0,57 (ромбы) и 0,55 (треугольники) – данные из [15]; *б* – 2 мас. % водного раствора гидрофобизированной полиакриловой кислоты (НМРАА3%250кС18) при pH 7 [16] при различной концентрации NaCl, указанной на рисунке

Переход от ньютоновского режима к вязкопластичному показан на рис. 6, *a*. Также имеется резкое превышение предельной вязкости η_c над величиной ньютоновской вязкости η_N , что указывает на образование устойчивых дублетов. Переход от режима ньютоновского течения структурированной системы к псевдопластичному течению через небольшой дилатантный участок показан на рис. 6, *б*.

Заключение

Причиной неньютоновского поведения дисперсных и полимерных систем является разрушение и образование агрегатов частиц (макромолекул) в процессе сдвигового течения. Вязкопластичное течение (сдвиговое разжижение) разделяется на режимы

пластичного и псевдопластичного течения, которые описываются обобщённым уравнением течения (ОУТ). Режим ньютоновского течения соответствует движению агрегатов постоянного размера в агрегированной системе или отдельных частиц в неагрегированной системе. Участок дилатантного течения между упомянутыми режимами течения представляет собой постепенный переход от одного режима к другому и не является самостоятельным режимом течения. Его характер будет зависеть от особенностей столкновений частиц, при которых изменяется сила сцепления между частицами.

Список использованной литературы

1. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения : пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с.
2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М. : КолосС, 2003. 312 с.
3. Barnes H. A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
4. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
5. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 21 – 30.
6. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 4 (30). С. 16 – 25.
7. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2011. Т. 66. № 4. С. 243 – 276.
8. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4. С. 62 – 72.
9. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2. С. 54 – 62.
10. Barnes H. A. // J. Rheol. 1989. Vol. 33. P. 329 – 366.
11. Hoffman R. L. // J. Colloid Interface Sci. 1974. Vol. 46. P. 491 – 506.
12. Koch S., Schneider T., Kuter W. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1998. Vol. 78. P. 47 – 59.
13. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М. : Химия, 1977. 440 с.
14. Youngsuk Neo. Universal scaling of linear and nonlinear rheological properties of semidilute and concentrated polymer solutions. Thesis, 2008.
15. Boersma W. H., Laven J., Stein H. N. // AIChE Journal. 1990. Vol. 36. P. 321 – 332.
16. Guo X., Abdala Ah. A., May B. L., Lincoln S. F., Khan S. A., Prud'homme R. K. // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 2976 – 2983.

Поступила в редакцию 28.08.2012 г.