

УДК 541. 182. 022: 532. 135

*Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин*

## НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. IV. ПОЛНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ КРИВАЯ ТЕЧЕНИЯ

### NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. IV. COMPLETE RHEOLOGICAL FLOW CURVE

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

*Обсуждается понятие полной реологической кривой течения. Показано, что обобщённое уравнение течения описывает кривые вязкости со снижением значения вязкости на несколько порядков величины. Величина коэффициента агрегации  $\tau_c$  соответствует напряжению сдвига, при котором происходит резкое уменьшение вязкости.*

**Ключевые слова:** *полная реологическая кривая течения, обобщённое уравнение течения.*

*We discuss the notion of complete rheological flow curve. It is shown that the generalized flow equation describes the viscosity curves with a decrease in the viscosity by several orders of magnitude. The coefficient of aggregation  $\tau_c$  corresponds to the shear stress at which a sharp decrease in viscosity occurs.*

**Key words:** *complete rheological flow curve, generalized flow equation.*

Полная реологическая кривая была впервые экспериментально получена для водной суспензии бентонита П. А. Ребиндером с сотрудниками [1, 2]. Изменение вязкости  $\eta$  на 6—8 порядков величины объяснялось постепенным разрушением структуры системы. В этой же работе были введены представления о наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры  $\eta(0)$ , которая соответствует верхнему плато на кривой течения, и о наименьшей ньютоновской вязкости  $\eta_\infty$  предельно разрушенной структуры. В монографии А. Я. Малкина и А. И. Исаева представлена реконструкция одной из этих кривых – зависимость вязкости от напряжения сдвига (рис. 3.3 [3]). Эту зависимость назвали полной реологической кривой, видимо, потому, что она описывает чрезвычайно большой спад вязкости. Кроме того, на кривой вязкости предполагаются три разных участка течения: ньютоновское плато на участках низких и высоких напряжений сдвига и «сдвиговое разжижение» на участке средних напряжений.

Резкое падение вязкости 5 % суспензии бентонита (на 8 порядков величины) на узком интервале напряжений сдвига приписано разрушению твердообразной структуры суспензии при достижении предела текучести  $\tau_y$  и переходу к жидкообразной дисперсной системе. Дальнейшее развитие теория течения таких систем получила в работах Н. Б. Урьева [4, 5, 6], который детально рассмотрел переход от сплошной сетки (каркаса) частиц к отдельным агрегатам под действием сдвигового течения. Механизм течения рассматривался как последовательный распад структуры под действием возрастающей скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (или напряжения сдвига  $\tau$ ): в начале происходит разрыв связей между частицами с их последующим восстановлением в потоке (вязкость

$\eta(0)$ ), далее структура распадается на суперагрегаты, затем на агрегаты и, наконец, при бесконечно высокой скорости может происходить полный распад структуры. Теоретическая модель [6] предполагает условия однородного сдвига, причем на первой стадии разрушения происходит разрыв сплошности, то есть развитие неких макроскопических «трещин». Урьев [4, 5, 6] предложил формулу для оценки эффективной вязкости  $\eta$

$$\frac{\eta}{\eta_1} = 1 + \frac{1}{\frac{\eta}{\eta_2} + (\dot{\gamma} t_r)^n},$$

где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  – некоторые коэффициенты,  $t_r$  – время релаксации доминирующего взаимодействия частиц. В общем, эффективная вязкость описывается степенным законом  $\frac{\eta}{\eta_1} \approx \frac{1}{(\dot{\gamma} t_r)^n}$ , который удовлетворительно описывает различные этапы разрушения агрегированной суспензии на разных интервалах скоростей сдвига по мере роста скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Было также отмечено, что предельного разрушения агрегатов на отдельные частицы в эксперименте не происходит, поэтому предельное значение вязкости  $\eta_\infty$  недостижимо в обычных условиях.

### 1. Полная кривая течения по П. А. Ребиндеру

Недавно в обзорной статье Барнеса [7] были рассмотрены структурированные жидкости со значительным уменьшением вязкости. В частности, приведена кривая вязкости для 10 % водной суспензии бентонита, реконструированная Малкиным по работе Ребиндера 1955 года. Она воспроизведена на рис. 1, а. Кроме того, приведены кривые вязкости, полученные на вискозиметрах с контролируемым напряжением сдвига при отсутствии эффекта проскальзывания (рис. 2, а и 3, а). Отметим, что в работах [1—3, 7] отсутствуют попытки описать полную реологическую кривую на всём интервале скоростей сдвига с помощью конкретного реологического уравнения. Покажем здесь, что эти экспериментальные результаты можно описать обобщённым уравнением течения.

Аппроксимация проводилась с помощью обобщённого уравнения течения [8, 9], представленного в виде

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (1)$$

Использовано следующее выражение суммы квадратов разностей:  $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ , которое обеспечивает наибольшее сходство теоретических и экспериментальных величин в области высоких скоростей сдвига. Аппроксимация проводилась либо по всем экспериментальным точкам, либо на специально выбранном участке кривой вязкости. Наиболее полное представление о характере сдвигового течения структурированных систем можно получить, используя четыре вида графиков, показанных на рис. 1—3.

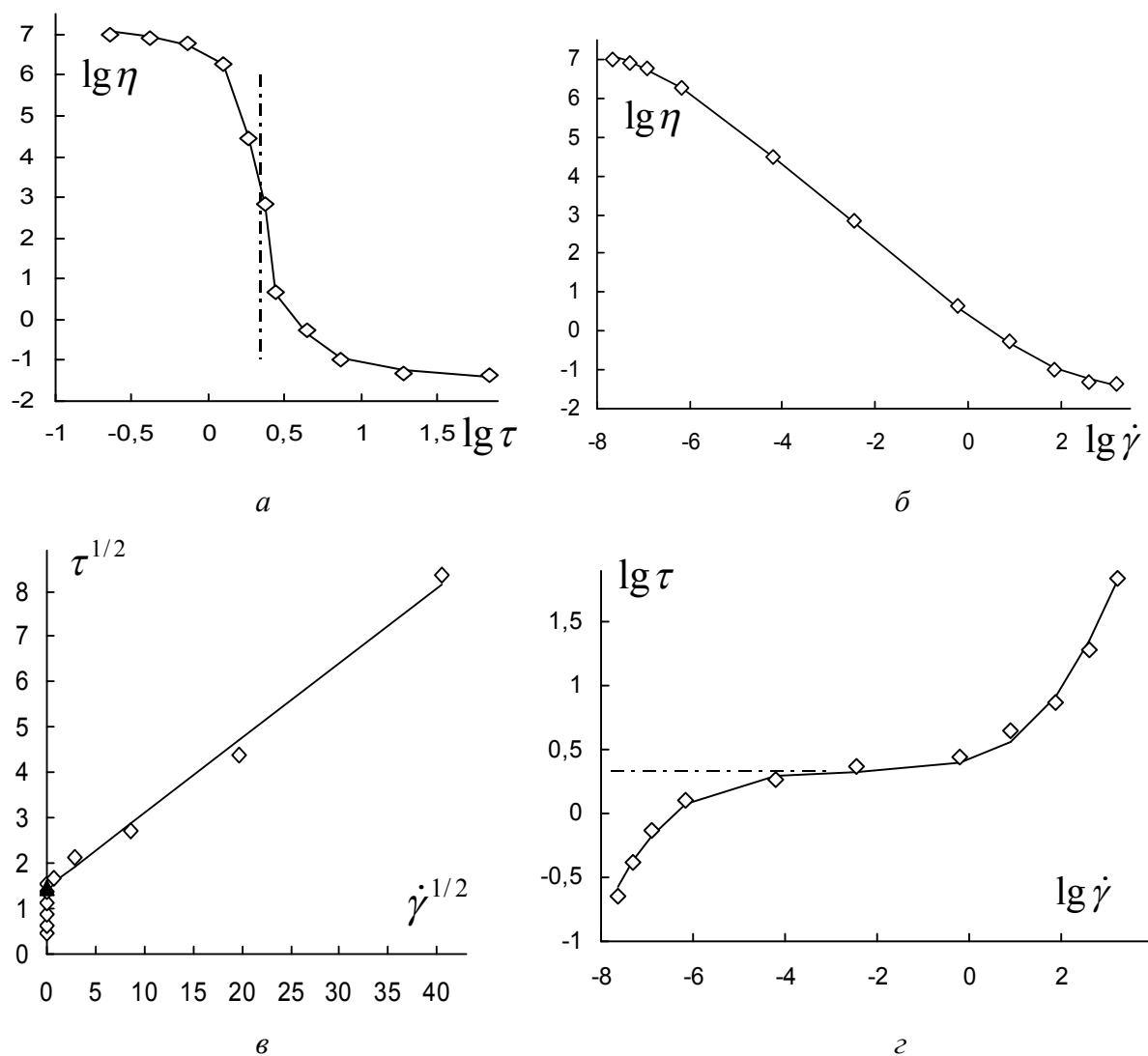


Рис. 1. Полная реологическая кривая 10 % водной суспензии бентонита в различных координатных осях. Пояснения в тексте и в табл. 1

Таблица 1

**Реологические характеристики структурированных жидкостей  
(значения измеренных величин в системе СИ: Па, Па с, с<sup>-1</sup>)**

Вид структурированной жидкости	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	$\chi$	$\eta^{1/2}(0)$	Число точек
10 % водная суспензия бентонита	1,46	0,165	0,00027	5376,7	все
0,2 % водный раствор полимера КАРБОПОЛ 980	5,79	0,251	0,00198	2918,0	все
	5,65	0,258	0,00136	4172,3	8
Томатная паста	14,53	0,742	0,00605	2402,8	все
	12,54	1,021	0,114	111,0	7

Часто используют координаты  $\log \eta - \log \tau$ , в которых резко выражен спад вязкости  $\eta$  на узком интервале напряжений сдвига  $\tau$  и хорошо заметен возможный «ньютоновский» участок течения (рис. 1—3, а). Участок «сдвигового разжижения» хорошо представлен в координатах  $\log \eta - \log \dot{\gamma}$ . Аппроксимация данных по обобщённому уравнению течения проводится в корневых координатах  $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ , причём выход на прямую линию при высоких скоростях сдвига прямо указывает на возможность применения данного уравнения. Наименее информативным является представление данных в координатах  $\log \tau - \log \dot{\gamma}$ .

Течение суспензии бентонита достаточно хорошо описывается обобщённым уравнением течения [8, 9] на всём диапазоне реологических измерений (рис. 1), причём нет серьёзных оснований говорить о наличии участков ньютоновского течения.

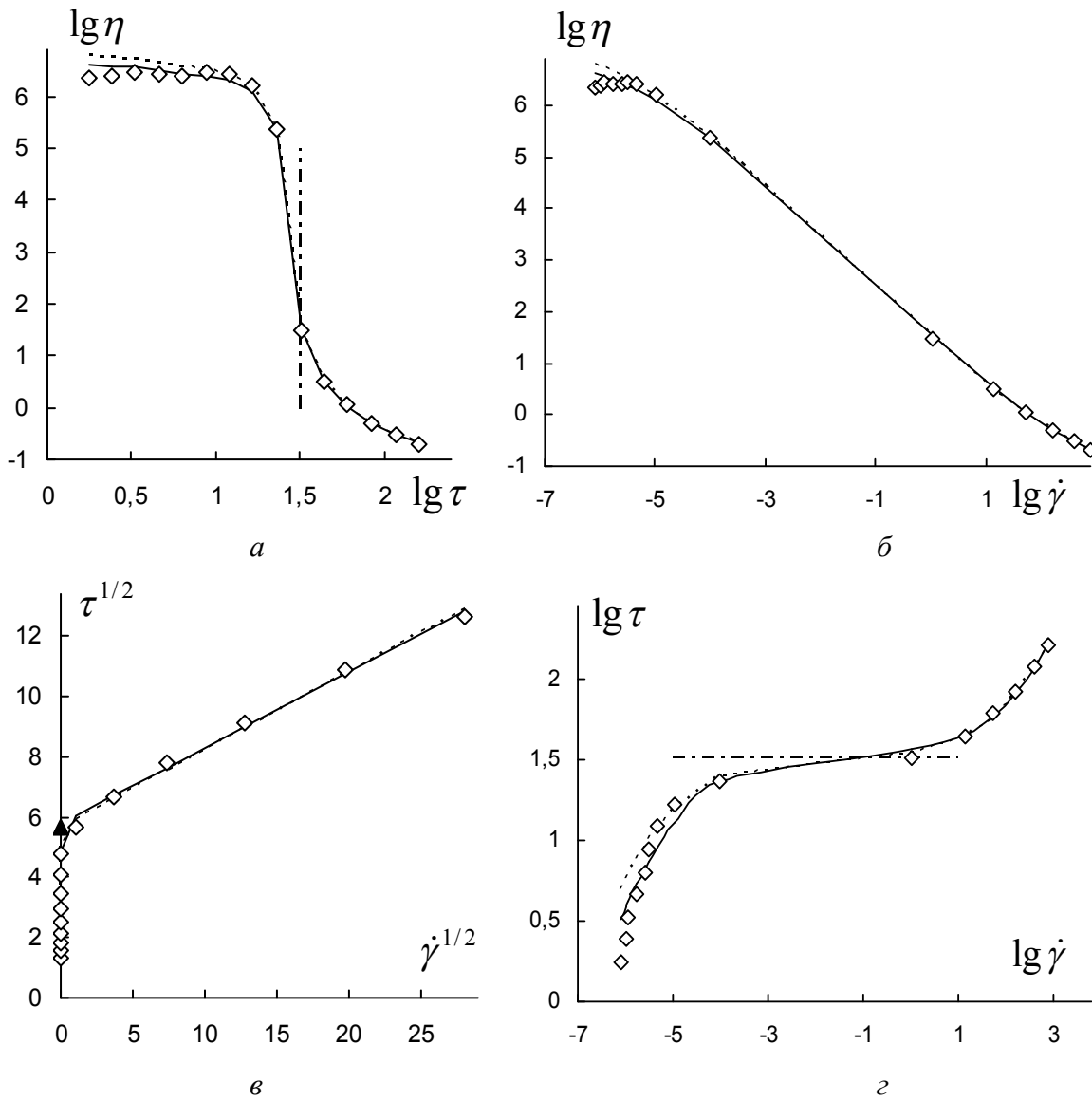


Рис. 2. Полная реологическая кривая водного раствора полимера 0,2 % Карбопол 980 в различных координатных осях. Пояснения в тексте и в табл. 1

Важно отметить, что величина коэффициента агрегации  $\tau_c$  практически совпадает с тем напряжением сдвига, при котором происходит резкое снижение вязкости (отмечено на рисунках штрих-пунктирной линией). Значение  $\tau_c^{1/2}$  обозначено на оси  $\tau^{1/2}$  чёрным треугольником; оно практически совпадает со значением, экстраполированным по «прямой Кэссона» из области высоких скоростей сдвига. Таким образом, оценка предела текучести  $\tau_y$  по интервалу спада вязкости [3] вполне согласуется с пониманием коэффициента агрегации  $\tau_c$  как предельного напряжения сдвига при условии  $\chi/\dot{\gamma}^{1/2} \rightarrow 0$ . Это условие соблюдается ввиду малости коэффициента  $\chi$  (табл. 1).

На полной реологической кривой раствора Карбопол 980 хорошо виден участок ньютоновского течения при низких скоростях сдвига (рис. 2, а). В принципе, его не следует включать в интервал аппроксимации обобщённым уравнением течения, поскольку на ньютоновском участке исходные размеры агрегатов меньше критического и эти агрегаты не разрушаются в процессе сдвигового течения. При этом нельзя исключить объединения некоторых агрегатов при столкновениях с последующим быстрым разрушением аномально большого агрегата. Такое реологическое поведение можно сопоставить с явлением ползучести, когда связи между частицами образуются и сразу разрываются, причём средний размер агрегатов остаётся неизменным. Аппроксимация по всем экспериментальным точкам показана сплошной линией на рис. 2, пунктирная линия соответствует аппроксимации на участке «сдвигового разжижения» (8 точек). Значения коэффициентов обобщённого уравнения течения отличаются незначительно, но значение предельной вязкости  $\eta(0)$  существенно выше при выборе «правильного» интервала аппроксимации (табл. 1).

Поскольку весь участок спада вязкости (рис. 1, 2) описывается одним реологическим уравнением, нет смысла говорить о «твёрдообразном» и «жидкообразном» состоянии дисперсной системы. По-видимому, здесь существует одно равновесное состояние текучей дисперсной системы, а именно, псевдопластичное течение. Коэффициент  $\chi$  по величине близок к нулю (табл. 1), что свидетельствует о большой рыхлости агрегатов. При условии  $\chi=0$  уменьшение скорости сдвига до нуля приводит к образованию сплошной сетки частиц и прекращению течения (вязкость  $\eta \rightarrow \infty$ ).

На рисунке 3 представлен анализ реологического поведения томатной пасты. Аппроксимация по всем экспериментальным точкам показана сплошной линией. Однако в корневых координатах явно выделяются семь точек на участке высоких скоростей сдвига (рис. 3, в). Если считать эти данные достоверными, то следует говорить об изменении характера течения и аппроксимировать эти точки отдельно (рис. 3, пунктирная линия). Судя по таблице 1, этот новый режим течения характеризуется более плотной упаковкой частиц в агрегатах, поскольку коэффициент  $\chi$  существенно больше. Соответственно, резко уменьшается предельная вязкость  $\eta(0)$ , которая определяется формулой

$$\eta(0) = \tau_c^{1/2} / \chi + \eta_c^{1/2} .$$

Легко видеть, что на рис. 2 и 3 отсутствует участок ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига, но имеется тенденция к ньютоновскому течению при низких скоростях сдвига. Это означает, что предельная вязкость  $\eta_\infty$  не достигается в этих опытах, то есть предельного разрушения структуры в измеренном интервале скоростей сдвига не происходит.

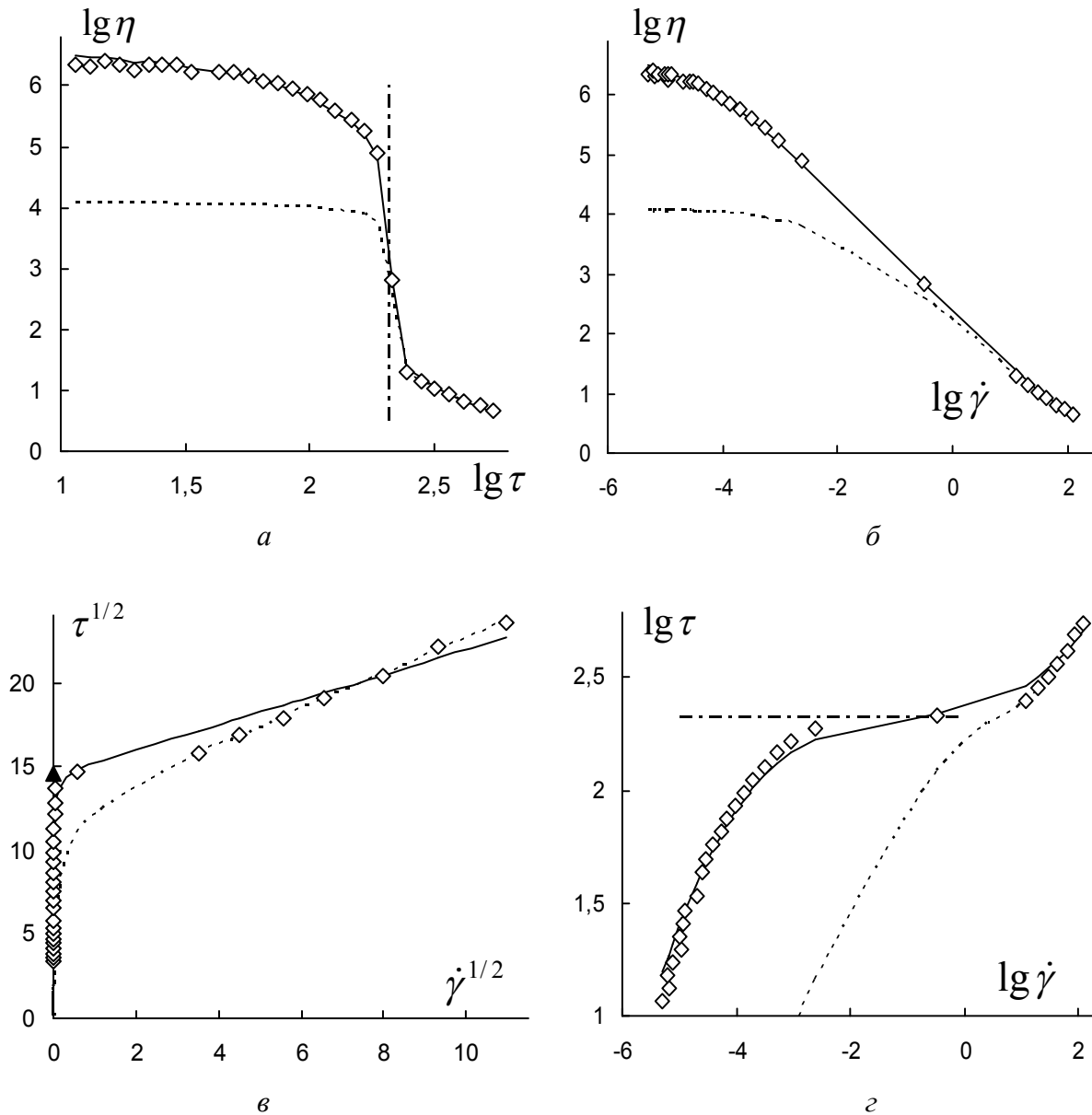
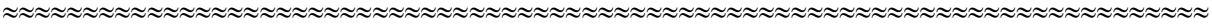


Рис. 3. Полная реологическая кривая суспензии томатной пасты в различных координатных осях. Пояснения в тексте и в табл. 1

Можно заключить, что причиной неньютоновского течения описанных структурированных систем является разрушение и формирование агрегатов в процессе сдвигового течения, что, в общем, совпадает со взглядами Оствальда, Ребиндера, Урьева. Поскольку в исходной системе до начала сдвигового течения уже существуют агрегаты частиц, то их распределение по размерам не обязательно совпадает с равновесным распределением, при котором реализуется псевдокопластичное течение. Поэтому начальный участок течения в опыте с увеличением скорости сдвига отличается от участка более высоких скоростей, где в процессах разрушения-восстановления агрегатов формируется равновесное распределение агрегатов по размерам. Наличие в системе распределения агрегатов, близкого к равновесному, позволяет описывать экспериментальные данные с помощью трехпараметрического обобщенного уравнения течения [8, 9].

## 2. Кривые течения и физический смысл предельного напряжения сдвига

Пластичный раствор гипса в воде является типичной тиксотропной системой. Кривые течения  $\tau(\dot{\gamma})$  были получены [10] для различных объемных концентраций  $\Phi$  и проверены на соответствие двенадцати реологическим уравнениям. Наиболее подходящим автор [10] считает уравнение Кэссона.

С этим выводом легко согласиться, изучив графики в корневых координатах (рис. 4, а), где отчётливо видны «прямые Кэссона», особенно в районе высоких скоростей сдвига.

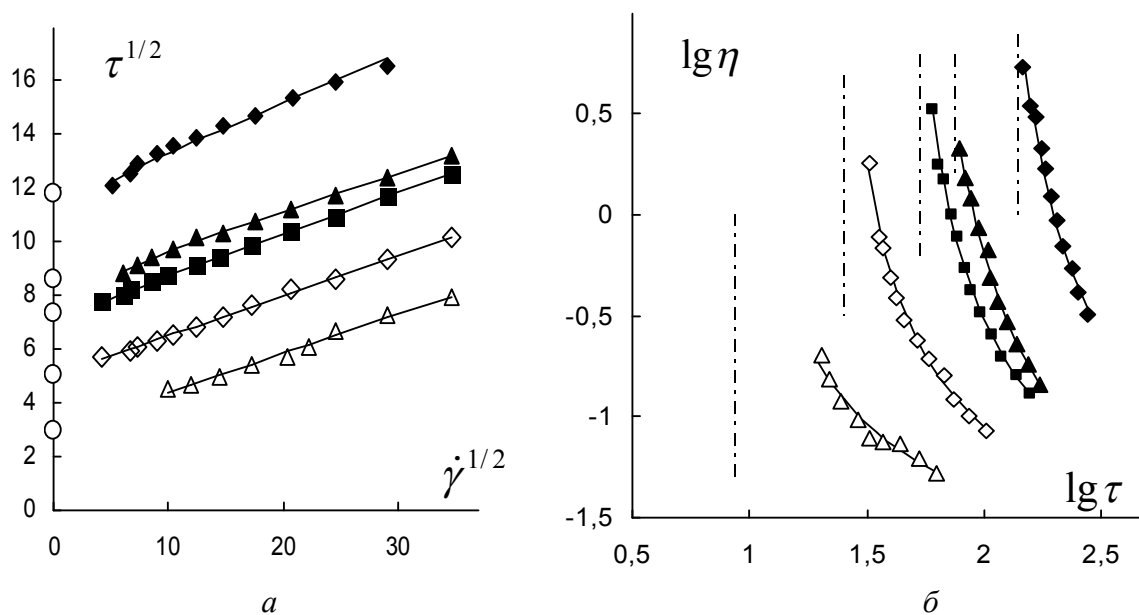


Рис. 4. Реологическая кривая суспензии гипса в корневых координатах (а) и в двойных логарифмических координатах (б). Пояснения в тексте и в табл. 2

Уравнение Кэссона

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2)$$

является частным случаем обобщённого уравнения течения (1). Нами проведена аппроксимация по уравнению (1), представленная на рис. 4 и в табл. 2.

Таблица 2

Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения образцов гипсовой пасты при различных объемных концентрациях

$\Phi$	$\chi, c^{-1/2}$	$\tau_c^{1/2} \text{ Па}^{1/2}$	$\eta_c^{1/2} (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	$\eta^{1/2}(0)$	символы
0,437	0,22	11,8	0,18	53,2	Ромб
0,424	0,41	8,6	0,13	21,0	Треугольник
0,41	0,13	7,3	0,15	56,1	Квадрат
0,396	0	5,0	0,15	$\infty$	Ромб открытый
0,38	0	2,9	0,14	$\infty$	Треугольник откр.

Использовано следующее выражение для суммы квадратов разностей:

$$СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2.$$

Отклонения от «прямой Кэссона» немного увеличиваются с увеличением коэффициента  $\chi$  (рис. 4, а), хотя различия между кривыми вязкости практически не заметны в двойных логарифмических координатах (рис. 4, б). Действительно, величина коэффициента  $\chi$  достаточно мала, а при низких концентрациях дисперсной фазы равна нулю, что указывает на рыхлость упаковки частиц в агрегатах и на тенденцию к формированию сплошного каркаса при нулевой скорости сдвига. Кривые течения, соответственно, близки к прямолинейной зависимости в корневых координатах. Рассчитанное значение  $\tau_c^{1/2}$  обозначено на оси  $\tau^{1/2}$  кружком, а в логарифмических координатах – штрих-пунктирной линией. При двух низких концентрациях гипса в водном растворе эти линии ограничивают значения функции  $\eta(\tau)$  слева ( $\tau \rightarrow \tau_c, \eta \rightarrow \infty$ ), то есть  $\tau_c$  является реальным предельным напряжением сдвига в условиях пластичного течения. При более высоких концентрациях слева от вертикальной линии должно наблюдаться течение с очень высокой вязкостью, то есть течение является псевдопластичным, однако измерения в этом интервале скоростей сдвига не проводились.

В монографии А. Я. Малкина и А. И. Исаева [3, с. 469] приведена кривая течения фармацевтической суспензии, полученная с помощью реометра HAAKE MARS с коаксиальными цилиндрами при контролируемой скорости сдвига. Указано, что тиксотропные свойства отсутствуют, кривая представлена при возрастании скорости сдвига (рис. 5, а). Сторонники модели Бингама обычно выбирают участок кривой в области высоких скоростей, например от 400 до 700 с<sup>-1</sup>, и аппроксимируют его прямой линией до пересечения с осью  $\tau$ , определяя предельное напряжение по Бингаму ( $\tau_B \approx 12$  Па). В корневых координатах кажущаяся прямолинейность распространяется на участок от 100 до 700 с<sup>-1</sup> и пересечение с осью  $\tau^{1/2}$  даёт величину  $\tau_c \approx 8$  Па. Рассчитанная по обобщенному уравнению течения величина  $\tau_c = 8,64$  Па. На рисунке 5, в вертикальная линия отмечает значение коэффициента агрегации  $\tau_c$ , который в случае псевдопластичного течения не является, строго говоря, динамическим предельным напряжением сдвига.

### 3. Динамический и статический предельные напряжения сдвига

В книге Е. С. Бингама [11, 7] приведена диаграмма «пластичного тела», которая включает в себя «прямую Бингама» и участок отклонения при низких скоростях. Экстраполированное значение  $\tau_B$  предельного напряжения сдвига (*yield stress*) является условной величиной, поскольку при более низких значениях напряжения  $\tau$  течение продолжается с конечной скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$  (см. рис. 5, а). Подобные экстраполированные значения, полученные по уравнениям Кэссона, Гершеля — Балкли и др., обычно называют динамическим предельным напряжением сдвига. Впервые концепцию предельного напряжения (*yield stress*) выдвинули Бингам и Грин (1920 г). Эта концепция относилась к переходу от твёрдого (упругого) к жидкому (текущему) состоянию системы. Под действием малых напряжений система испытывает упругую деформацию, но если напряжение превышает некую предельную величину, то система течёт как вязкая жидкость. Таким образом, статическое предельное напряжение  $\tau_s$  обычно связывают



с силой (на единицу площади), которая требуется для разрыва сплошной структуры и образования единиц течения. Статическое предельное напряжение  $\tau_s$  определяется как напряжение сдвига, при котором появляются признаки течения в ходе эксперимента.

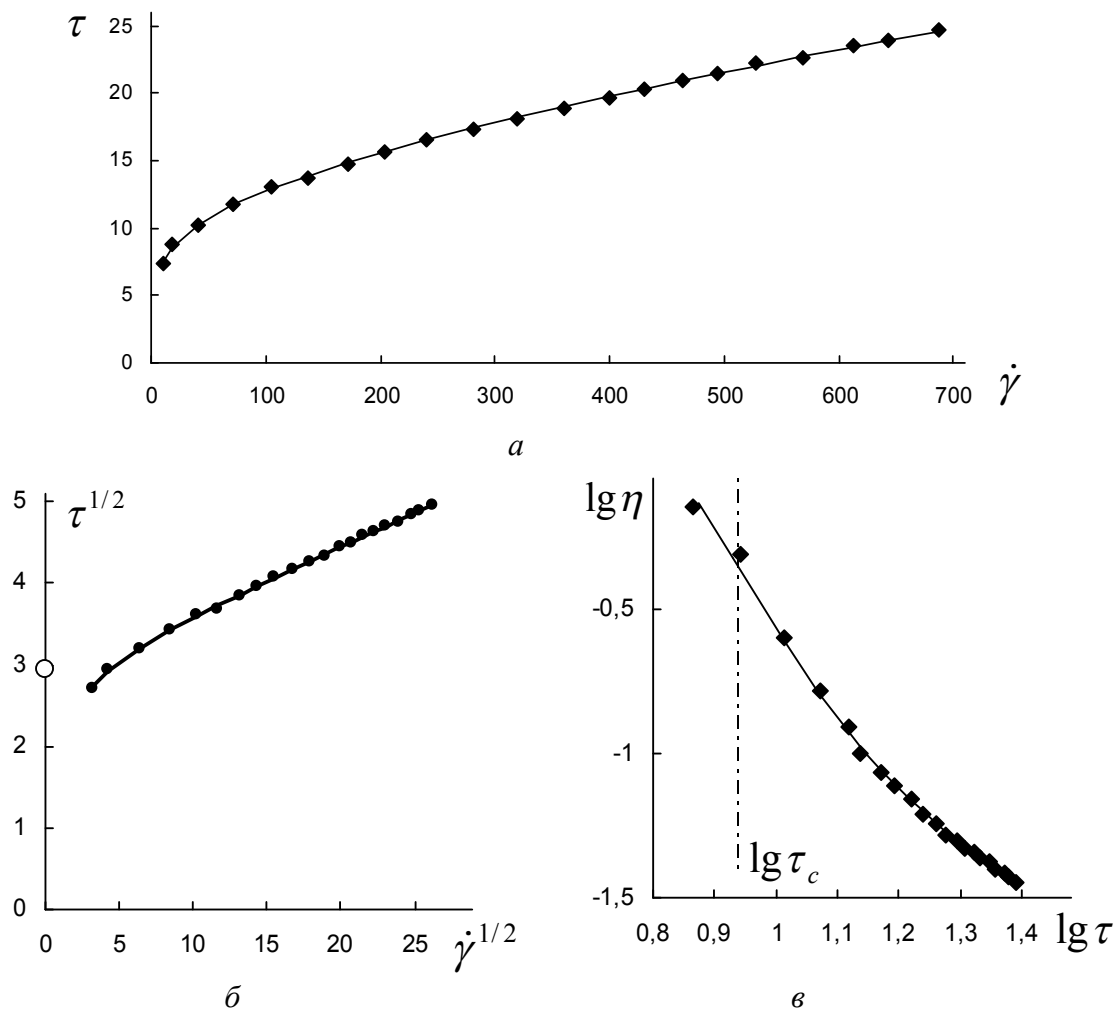


Рис. 5. Реологические кривые фармацевтической суспензии в обычных координатах (а), в корневых координатах (б) и в двойных логарифмических координатах (в). Сплошная линия соответствует расчёту по обобщённому уравнению течения с параметрами:

$$\tau_c^{1/2} = 2,94, \eta_c^{1/2} = 0,08, \chi = 0,59, \eta^{1/2}(0) = 5,03$$

В последнее время для определения величины  $\tau_s$  используется метод крыльчатки (*vane method*), который подробно описан в работе [12]. В суспензию вводятся лопасти крыльчатки, которые при вращении приводят в движение цилиндрический объем жидкости. Максимальная сила, соответствующая началу движения, сопоставляется с предельным напряжением. Установлено [12] соответствие между величинами предельного напряжения, полученными прямыми методами и с помощью экстраполяции. Использовалась минеральная паста полупродукта, полученного при обработке бокситовой руды. Кривые течения в корневых координатах являются прямыми линиями и коэффициенты уравнения Кэссона определялись простой экстраполяцией к началу координат. В общем, величины предельного напряжения, рассчитанные по Кэссону, по Гершелю —

Балкли, по методу релаксации напряжения и по методу крыльчатки – достаточно близки между собой.

Соотношение между динамическим и статическим значениями предельного напряжения показаны на рис. 6. Точки на графике соответствуют массовым концентрациям твёрдой фазы: 1(68,5 %), 2(67,5 %), 3(66,5 %), 4(66 %), 5(65 %), 6(63 %). Значения  $\tau_c$  всегда немного ниже значений  $\tau_s$ .

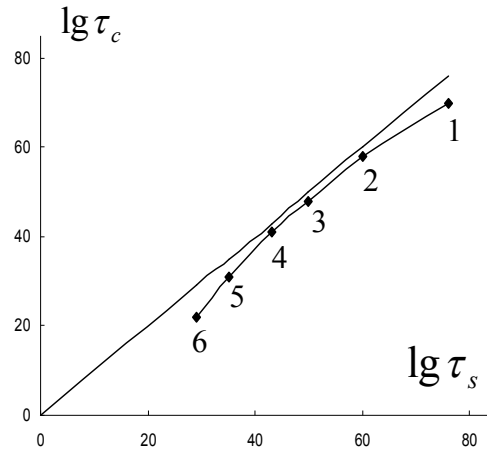


Рис. 6. Сравнение коэффициента Кэссона  $\tau_c$  и предельного статического напряжения сдвига  $\tau_s$  для суспензии, содержащей окислы железа, алюминия и кремния (*red mud waste product*).

Точки соответствуют массовым концентрациям от 63,5 (1) до 68 % (2) [12]

В работе [13] также отмечено, что существуют отдельные значения динамического и статического предельных напряжений, причём  $\tau_s$  имеет большую величину.

#### Список использованной литературы

1. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. // Колл. ж. 1955. Т. 17, № 2. С. 107—109.
2. Абдурагимова Л. А., Ребиндер П. А., Серб-Сербина Н. Н. // Коллоид журн. 1955. Т. 17, № 2. С. 184—190.
3. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология : концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с.
4. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М. : Химия, 1988. 256 с.
5. Урьев Н. Б., Потанин А. А. Текучесть суспензий и порошков. М. : Химия, 1992. 264 с.
6. Урьев Н. Б. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 1. С. 39—62.
7. Barnes H. A. // J. Non – Newtonian Fluid Mech. 1999. Vol. 81. P. 133—178.
8. Курсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
9. Матвеев В. Н., Курсанов Е. А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2011. Т. 66, № 4. С. 243—276.
10. Papp A. // Rheol. Acta. 1988. Vol. 27. P. 320—325.
11. Bingham E. C. Fluidity and plasticity. New York, 1922.
12. Dzuy Ng. Q., Boger D. V. // J. Rheology. 1983. Vol. 27, № 4. P. 321—330.
13. Cheng D. C-H. // Rheol. Acta. 1986. Vol. 25. P. 542—554.

Поступила в редакцию 18.09.2012 г.