

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. X. ПРЕДЕЛЫ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ПОВЕДЕНИЯ

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

Рассмотрена проблема пределов неньютоновского поведения молекулярных жидкостей. Обычно вещества со средней молекулярной массой демонстрируют ньютоновское поведение в интервале низких скоростей сдвига. Однако при достижении определенной критической скорости сдвига вязкость начинает уменьшаться. Критическая скорость сдвига при переходе от ньютоновского режима к режиму псевдопластичного течения увеличивается с уменьшением молекулярной массы расплава полимера.

Течение силиконового масла описывается в рамках структурной реологической модели с помощью обобщенного уравнения течения. Структурная часть вязкости определяется выражением $\tau_c^{1/2} / \chi$. Коэффициент χ резко увеличивается при уменьшении молекулярной массы. Например, величина χ для расплавов обычных полимеров (полиэтилен, полипропилен) имеет сравнительно небольшую величину от 0,3 до $7 \text{ с}^{-1/2}$, что соответствует высокой структурной вязкости. Значение коэффициента χ резко увеличивается с уменьшением молекулярной массы: от 21 при 145000 г/см^3 до 553 при 40000 г/см^3 для силиконовых масел Rhodorsil Oil 47.

Ключевые слова: неньютоновское течение, силиконовое масло, обобщенное уравнение течения.

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. X. THE LIMITS OF NON-NEWTONIAN BEHAVIOR

Moscow State Region Socio-Humanitarian Institute
Kolomna, Moscow Oblast. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

The limits problem of non-Newtonian behavior of molecular liquids considered. Usually substance with an average molecular weight exhibit Newtonian behavior in the range of low shear rates. However, when it reaches a certain critical shear rate, the viscosity begins to decrease. Critical shear rate of transition from Newtonian regime to pseudoplastic flow regime increases with decreasing molecular weight of the polymer melt.

The flow of silicone oil is described in terms of structural rheological model with the aid of generalized flow equation. The structural part of the viscosity is determined by the expression $\tau_c^{1/2} / \chi$. The coefficient χ increases dramatically with decreasing molecular weight. For example, the value χ for melts of conventional polymers (polyethylene, polypropylene) has a relatively small amount of from 0.3 to $7 \text{ s}^{-1/2}$, which corresponds to the high structural viscosity. The coefficient χ dramatically increases with decreasing molecular weight: 21 at 145000 g/cm^3 and 553 at 40000 g/cm^3 for silicone oils Rhodorsil Oil 47.

Key words: non-Newtonian flow, silicone oil, generalized flow equation.

Введение

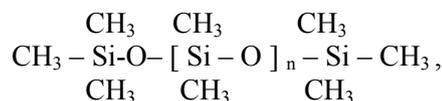
Молекулярные жидкости демонстрируют различное реологическое поведение в зависимости от величины молярной массы (или относительной молекулярной массы M). Низкомолекулярные вещества ($M < 10^3$) показывают ньютоновское течение с постоянной сдвиговой вязкостью η на некотором доступном для измерения интервале скоростей сдвига $\dot{\gamma}$. Высокомолекулярные соединения ($10^4 < M < 10^6$) обычно показывают неньютоновское поведение $\eta(\dot{\gamma})$ при достаточно больших скоростях сдвига. Такие расплавы полимеров текут «по Ньютону» при низких скоростях сдвига и становятся неньютоновскими при высоких скоростях. Вещества с промежуточной молекулярной массой ($10^3 < M < 10^4$) называют олигомерами. Реологическое поведение таких расплавов сильно зависит от скорости течения.

В книге Барнеса [1] есть рассуждения о пространственности неньютоновского поведения текучих систем. Он считает, что при достаточно высоких скоростях сдвига все жидкости становятся неньютоновскими. Однако для низкомолекулярных соединений величина критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_x$, при которой происходит переход от «ньютоновского плато» к сдвиговому разжижению, очень велика. Например, величина критической скорости $\dot{\gamma}_x$ для глицерина и минеральных масел примерно равна 10^5 с^{-1} . Силиконовые масла, которые используются как стандарты ньютоновских жидкостей при низких скоростях сдвига, становятся неньютоновскими при высоких скоростях. При этом чем меньше молекулярная масса вещества, тем ниже ньютоновская вязкость на «плато» и тем выше значение $\dot{\gamma}_x$ (от 1 до 10^2 с^{-1}). Существуют оценки возможной критической скорости для пентана ($\dot{\gamma}_x \approx 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$) и для воды ($\dot{\gamma}_x \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$).

2. Течение силиконового масла

Молярная масса силиконового масла **Rhodorsil Oil 47** [2] находится в интервале от 1000 г/моль (кинематическая вязкость 5 сСт) до 145 000 г/моль (кинематическая вязкость 100 000 сСт). Будем далее использовать как сдвиговую вязкость, так и кинематическую вязкость

для описания состояния масла. Собственно, наименование масла содержит значение кинематической вязкости μ на «ньютоновском» участке течения, например Oil 47 V 100 000. Соответствующий полимер полидиметилсилоксан имеет общую формулу



где n – степень поликонденсации.

Реологические характеристики некоторых силиконовых масел показаны на рис. 1 и в табл. 1. Вязкость увеличивается при увеличении молярной массы от 40 000 до 145 000 г/моль. Отметим, что величина плотности масла увеличивается при этом незначительно, от 0,970 до 0,973 г/см³. Очевидно, что в диапазоне трех-четырех порядков величины скорости сдвига $\dot{\gamma}$ вязкость μ остается постоянной. Поэтому нет смысла описывать этот участок кривой вязкости известными уравнениями с предельными значениями коэффициентов вязкости.

Следующий участок сдвигового разжижения хорошо аппроксимируется обобщенным уравнением течения [3]: $\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}$. Легко перейти в выражении для обобщенного уравнения течения от сдвиговой вязкости η к кинематической вязкости μ :

$$(\eta/\rho)^{1/2} = (\tau_c^{1/2}/\rho^{1/2})/(\dot{\gamma}^{1/2} + \chi) + (\eta_c^{1/2}/\rho^{1/2})$$

и использовать для аппроксимации уравнение $\tau_c^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \mu_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$, где получается другая величина и другая размерность двух коэффициентов реологического уравнения. Величина и размерность коэффициента χ остается неизменной при таком переходе.

Значение нулевой вязкости $\mu(0)$ рассчитывается по следующему уравнению:

$$\mu^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \mu_c^{1/2}. \text{ Для всех представленных текучих систем значение } \mu(0) \text{ превышает значение вязкости на «ньютоновском плато» } \mu_N.$$

Важно отметить, что значение коэффициента χ резко увеличивается с уменьшением молекулярной массы: от 21 при 145 000 г/см³ до 553 при 40 000 г/см³.

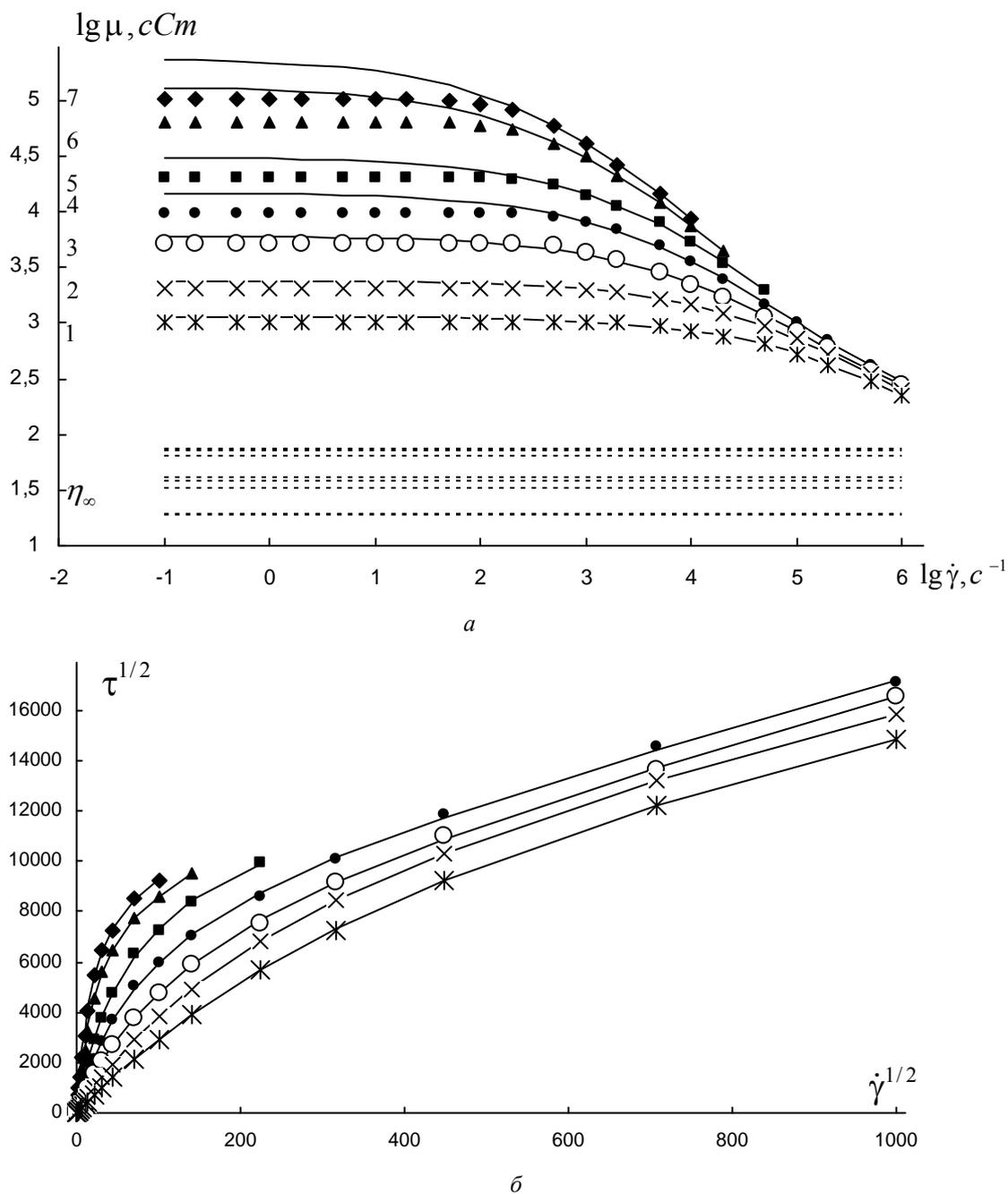


Рис. 1. Реологическое поведение образцов силиконового масла Rhodorsil Oil 47 при температуре 25 °С и с различной «ньютоновской» кинематической вязкостью (сСт): 1000 (1), 2000 (2), 5000 (3), 10 000 (4), 20 000 (5), 60 000 (6), 100 000 (7):

a – зависимость кинематической вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах;
б – кривая течения в корневых координатах. При уменьшении молекулярной массы значение $\dot{\gamma}_x$ увеличивается.
 Штриховыми линиями показаны рассчитанные значения вязкости при бесконечной скорости сдвига

В то же время величина χ для расплавов обычных полимеров (полиэтилен, полипропилен и т. п.) имеет [4] сравнительно небольшую величину: от 0,3 до $7 \text{ с}^{-1/2}$, причем величина коэффициента χ всегда увеличивается с ростом температуры расплава полимера. В обобщенной модели течения [3, 5] коэффициент χ характеризует плотность упаковки частиц (или макромолекул) в отдельном агрегате частиц (или ассоциате макромолекул). Чем выше значение χ , тем более компактны агрегаты или ассоциаты. Если ассоциаты образованы зацеплениями более длинных макромолекул, то они будут более рыхлыми. Тогда для веществ с большой молекулярной массой значение χ будет более низким, чем для веществ с низкой молекулярной массой. Физический смысл коэффициента χ подробно рассмотрен в [6]. Коэффициент описывается уравнением $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, где \tilde{k}_0 – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, \tilde{k}_1 – константа скорости разрушения

агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил.

Спонтанное разрушение ассоциатов макромолекул происходит независимо от скорости течения и связано с разрывом зацеплений в результате теплового движения. При этом из ассоциата будут уходить наиболее удаленные макромолекулы. Поэтому с увеличением вероятности отрыва и, соответственно, увеличением величины \tilde{k}_0 , ассоциаты будут становиться более компактными или менее рыхлыми. Отсюда следует, что коэффициент χ увеличивается, когда агрегаты становятся более компактными.

Кажется правдоподобным, что вероятность разрыва зацеплений увеличивается при увеличении температуры вещества или при уменьшении размеров макромолекул. Соответственно, увеличивается величина коэффициента χ .

Вязкость других образцов силиконового масла измерена [7] в специальном капиллярном вискозиметре при высоких скоростях сдвига (рис. 2, а).

Таблица 1. Коэффициенты обобщенного уравнения течения силиконового масла Rhodorsil Oil 47 с различной «ньютоновской» кинематической вязкостью μ_N (сСт), установленной для ньютоновского участка течения

Кинематическая вязкость, μ_N , сСт	1000	2000	5000	10 000	20 000	60 000	100 000
$\tau_c^{1/2}$, (сСт/с) ^{1/2}	16 277	12 479	9149	9372	11 145	10 468	10 281
$\mu_c^{1/2}$, (сСт) ^{1/2}	4,4	6,2	8,5	8,6	5,7	6,4	8,0
χ , с ^{-1/2}	554	291	132	83	65	31	21
$\mu(0)$, сСт	1140	2414	6038	14 359	31 000	119 649	240 847
кривая	1	2	3	4	5	6	7

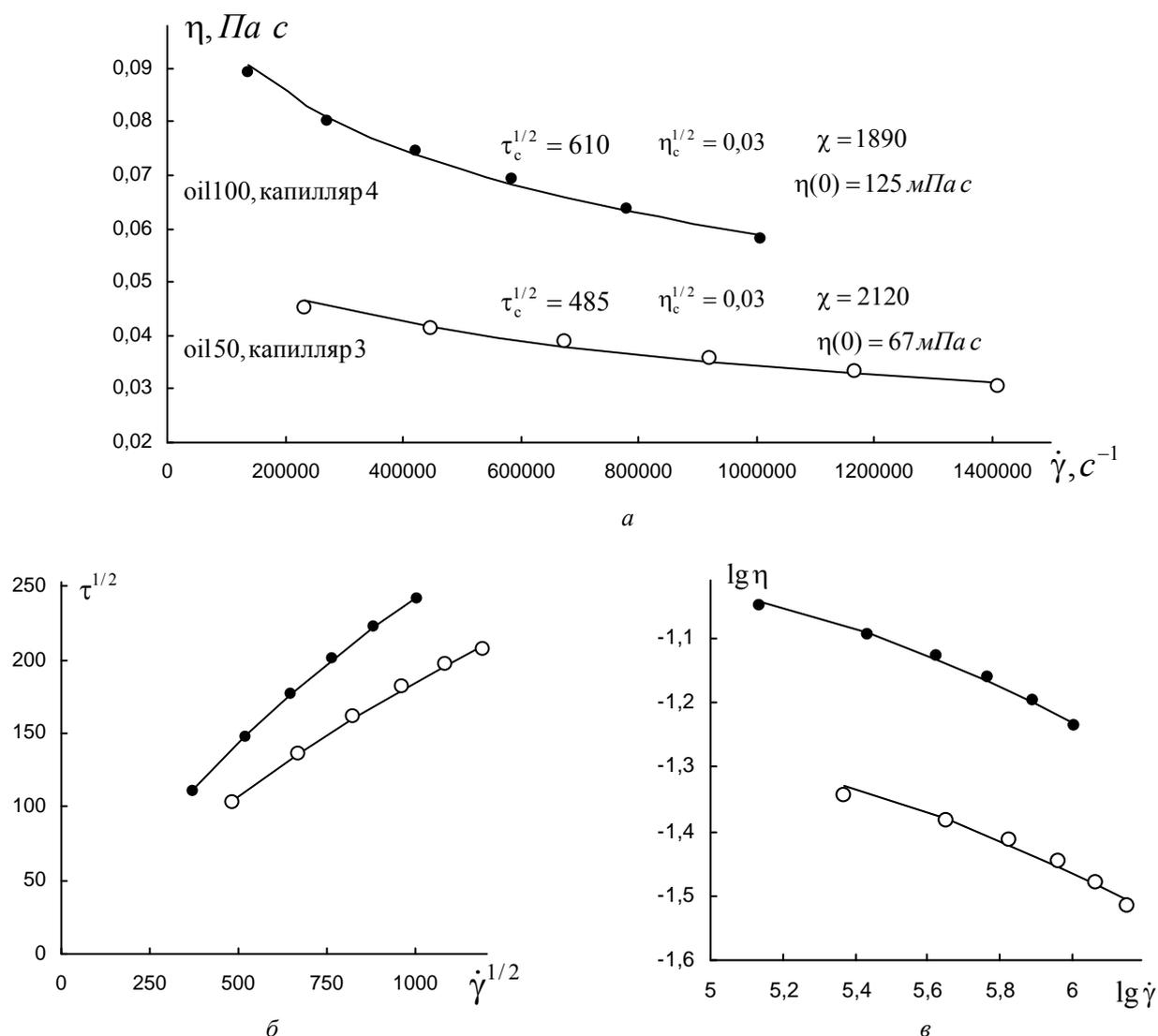


Рис. 2. Реологическое поведение образцов силоксанового масла Algol Oy с различной стандартной «ньютоновской» вязкостью (мПа с) 100 (точки), 50 (кружки):

a – зависимость вязкости от скорости сдвига в линейных координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах; *в* – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах.

Значения коэффициентов обобщенного уравнения течения указаны на графике в единицах системы СИ

При низких скоростях сдвига вязкость, измеренная в вискозиметре Убеллоде, соответствует стандартным значениям: 50 и 100 мПа с, плотность масел равна 0,9712 и 0,9693 г/см³ соответственно. Однако необходимо учитывать, что значения вязкости существенно уменьшаются при увеличении температуры образца.

Известно [8], что при высоких скоростях сдвига энергия сдвига превращается в теплоту трения и не может быть быстро отведена во внешнюю среду. В результате температура образца становится выше заданной, и вязкость, соответственно,

снижается. Действительно, при использовании стеклянного капилляра [7] масло на входе имело температуру 24 °С, а на выходе из капилляра – до 40 °С. Поэтому необычное неньютоновское поведение силоксанового масла авторы [7] объяснили снижением вязкости из-за сдвигового нагрева. Однако при этом предположении не понятно, почему при учете поправки на кинетическую энергию и куэзтовской поправки совпадают экспериментальные реологические данные для капилляров разной длины и радиуса, где должны быть различны характеристики теплообмена.

Если предположить, что в капиллярном вискозиметре большая часть образующегося тепла уходит из капилляра вместе с экструдатом, то можно допустить, что в капилляре имеется некоторая средняя температура, примерно постоянная по объему и постоянная внутри изучаемого интервала скоростей сдвига. Только в этом случае можно говорить о возможности применения конкретной реологической модели.

Для аппроксимации экспериментальных данных [7] нами использовано обобщенное уравнение течения в виде $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$. Результаты расчета представлены на графике (рис. 2). Величина «нулевой вязкости» незначительно превышает стандартное значение ньютоновской вязкости силоксанового масла. Судя по величине вязкости, исследованное вещество следует относить к смолам (олигомерам).

Сравним результаты, полученные для различных видов силоксановых масел. В работе [2] описывались масла со стандартной ньютоновской вязкостью от 1000 до 100 000 сСт, величина χ менялась от 553 до 21 соответственно. Величина коэффициента вязкости Кэссона η_c находилась в интервале от 18 до 72 сСт. Переход от ньютоновского к псевдопластичному течению происходил в интервале от 10^2 с^{-1} до 10^3 с^{-1} .

В работе [7] использованы менее вязкие масла с вязкостью 52 сСт и 103 сСт, величина χ равна 2120 и 1890 соответственно, величина коэффициента вязкости Кэссона η_c равна примерно 1 сСт. В общем уменьшение молекулярной массы расплава полимера и, соответственно, стандартной ньютоновской вязкости (при низких скоростях сдвига) приводит к увеличению критической скорости $\dot{\gamma}_x$ перехода к неньютоновскому течению и значительному увеличению величины коэффициента χ .

Таким образом, структурная модель неньютоновского течения может быть распространена на молекулярные жидкости со средней молеку-

лярной массой, такие как силиконовые масла. В системах, содержащих молекулы малого размера, образуются более компактные ассоциаты небольшого размера. Поэтому требуются более высокие скорости сдвига для разрыва ассоциатов под действием гидродинамических сил.

3. Возможная граница между ньютоновской жидкостью и неньютоновской жидкостью

Как определить наименьшую молярную массу жидкости, ниже которой уже невозможно неньютоновское поведение? Рассмотрим данные из работы [2].

На рисунке 3 показано уменьшение ньютоновской кинематической вязкости по мере уменьшения молярной массы силиконового масла. С уменьшением M плотность уменьшается от 0,97 до 0,95 г/см³, одновременно уменьшается ньютоновская вязкость жидкости. В изученном интервале скоростей сдвига только у образца с $M = 39 \cdot 10^3$ появляется участок сдвигового разжижения. Поэтому для этого образца масла можно определить предельную вязкость по обобщенному уравнению течения $\mu_\infty = \mu_c = 19 \text{ сСт}$. Важно отметить, что значение этой предельной вязкости близко к значениям ньютоновской вязкости масел с малой молярной массой.

Из рисунка 1 и таблицы 1 следует, что с уменьшением молярной массы протяженность ньютоновского «плато» увеличивается, величина χ растет, а величины ньютоновской μ_N и предельной $\mu(0)$ вязкостей сближаются. Можно предположить, что в предельном случае, когда $\chi \rightarrow \infty$, $\mu(0) \rightarrow \mu_N$, течение жидкости становится ньютоновским на доступном для измерения интервале скоростей сдвига.

Действительно, значение ньютоновской вязкости резко уменьшается с приближением величины $(1/\chi)$ к нулю (рис. 4, а). Также сближаются значения вязкостей μ_N и $\mu(0)$ по мере уменьшения молярной массы жидкости (рис. 4, б).

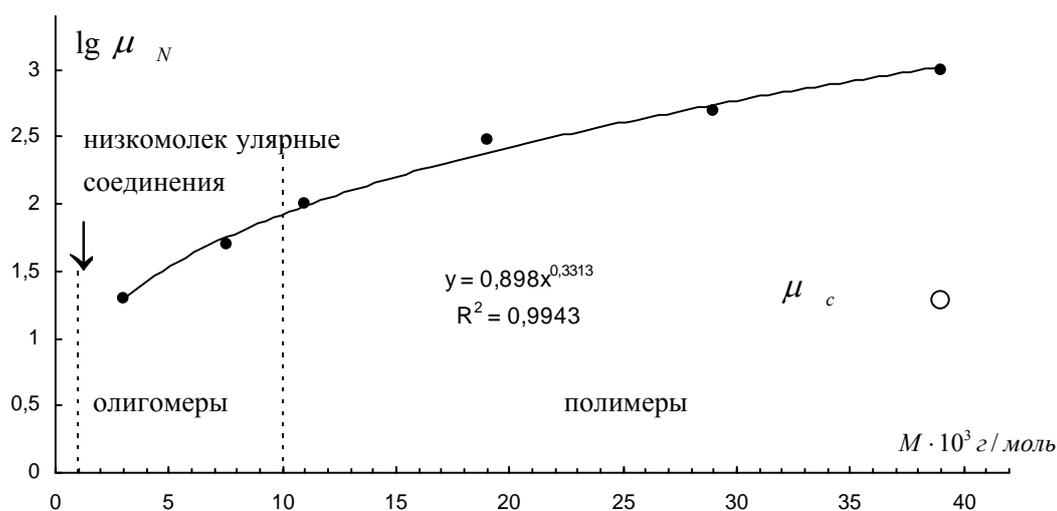


Рис. 3. Ньютоновская кинематическая вязкость μ_N (сСт) образцов силиконового масла Rhodorsil Oil 47 при температуре 25 °С с различной молярной массой M . Указано аппроксимационное уравнение тренда. Кружком отмечено значение коэффициента вязкости Кэссона μ_c для образца с наибольшей молярной массой, где отмечено сдвиговое разжижение при высоких скоростях сдвига

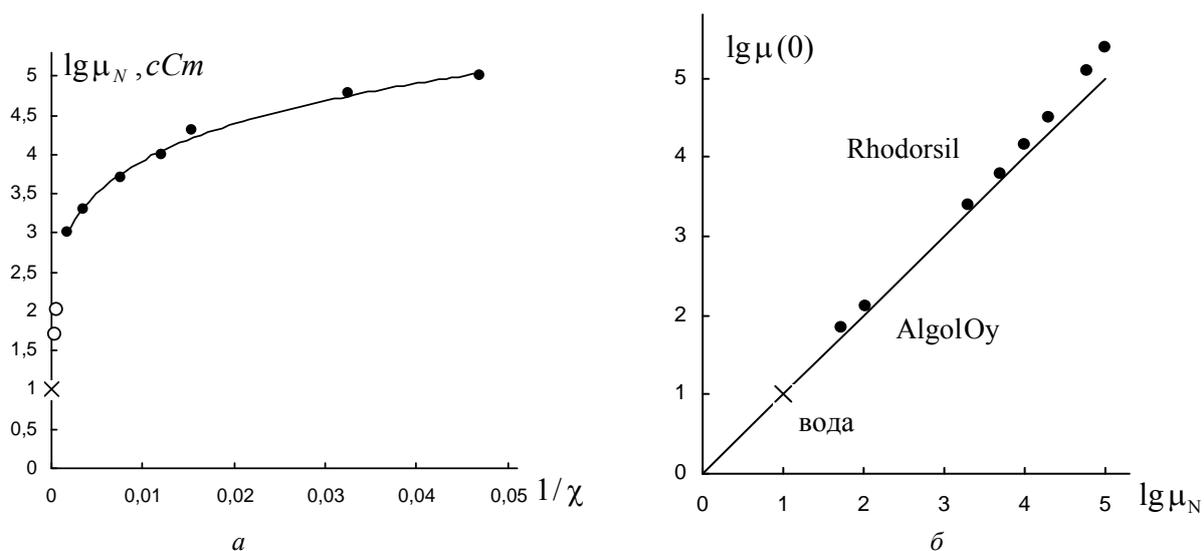


Рис. 4. Уточнение границы между ньютоновским и неньютоновским поведением молекулярных жидкостей:
 а – зависимость ньютоновской кинематической вязкости μ_N от обратной величины коэффициента χ ;
 б – отклонение рассчитанной предельной вязкости $\mu(0)$ от вязкости на ньютоновском «плато» μ_N .
 Точки соответствуют силиковому маслу Rhodorsil Oil 47, кружки – образцам силосанового масла Algol Oy, крестиком показано положение воды как типичной ньютоновской жидкости

Это вполне объяснимо в рамках обобщенной модели течения. Действительно, реологическое уравнение состоит из двух частей: $\eta^{1/2} = \eta_c^{1/2} + \tau_c^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2})$. Второе слагаемое представляет потери энергии на обтекание ассоциатов молекул, т. е. структурную вязкость.

Вязкость неассоциированной жидкости представлена первым слагаемым. При значительном увеличении коэффициента χ вклад структурной вязкости становится пренебрежимо малым, жидкость демонстрирует ньютоновское течение. Поскольку коэффициент χ связан с вероятностью спонтанного разрыва зацепления макромолекул, то его величина должна возрастать при увеличении температуры образца и уменьшении размеров молекул.

Аналогично из соотношения $\eta^{1/2}(0) - \eta_c^{1/2} = \tau_c^{1/2} / \chi$ следует сближение значений вязкости при увеличении значения χ и уменьшении величины τ_c .

4. Расплав полиэтилена при высоких скоростях сдвига

Имеет смысл сравнить результаты, полученные для соединений со сравнительно низкой мо-

лекулярной массой, с особенностями поведения типичных высокомолекулярных соединений, в особенности при высоких скоростях сдвига. Обычно для изучения большого интервала скоростей приходится использовать различные экспериментальные методы: ротационные вискозиметры при низких скоростях и капиллярные вискозиметры – при высоких скоростях. В работе [9] был изучен образец полиэтилена высокой плотности с помощью ротационного вискозиметра при низких скоростях, в капилляре диаметром 1 мм при средних скоростях и в капилляре диаметром 0,5 мм при высоких скоростях сдвига. Суперпозиция данных этих трех экспериментов показана на рис. 5.

Таблица 2. Коэффициенты обобщенного уравнения течения полиэтилена высокой плотности

Интервал аппроксимации	$\tau_c^{1/2}$ (Па) ^{1/2}	$\eta_c^{1/2}$ (Па с) ^{1/2}	χ с ^{-1/2}	$\eta^{1/2}(0)$
низкие скорости 1	552	0,074	15,8	35
высокие скорости 2	774	0,17	30,7	25

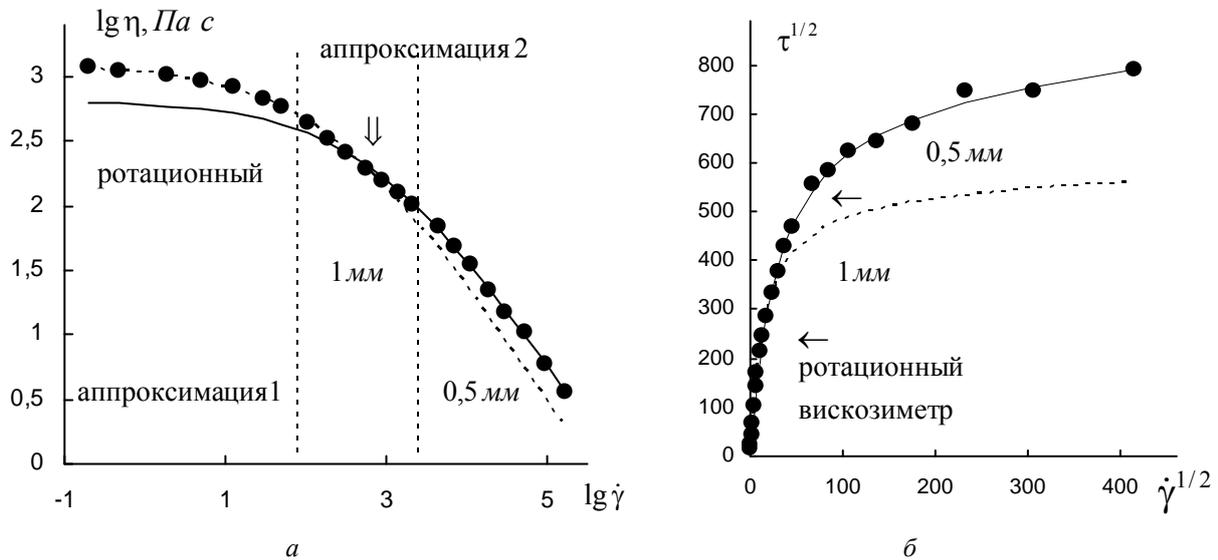


Рис. 5. Реологическое поведение полиэтилена высокой плотности [9]:

а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах. Указаны два интервала аппроксимации: при низких и при высоких скоростях; три интервала, где использованы различные измерительные устройства. Коэффициенты обобщенного уравнения течения приведены в табл. 2

Заключение

Из проведенного анализа особенностей течения силиконового масла с различной молярной массой следует, что неньютоновские свойства проявляются по мере увеличения молярной массы при все более низких скоростях сдвига. Можно предположить, что у жидкостей с достаточно малыми молекулами неньютоновское поведение (сдвиговое разжижение) проявляется при очень больших скоростях сдвига, что трудно реализовать экспериментально.

В то же время неньютоновское поведение прямо связано с возможностью образования ассоциатов макромолекул, которые выступают как самостоятельные единицы течения. Таким образом, ньютоновское течение таких ассоциированных жидкостей не дает основания считать их истинно ньютоновскими жидкостями. Истинно ньютоновское поведение на предельно широком диапазоне скоростей сдвига, по-видимому, возможно только у жидкостей, молекулы которых не способны образовывать ассоциаты, движущиеся как единое целое в сдвиговом течении. В рамках обобщенной модели течения неньютоновское поведение жидкости прямо связано со структурной составляющей вязкости системы.

Список литературы / References

1. *Barnes H. A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
2. Rhodorsil Oils 47. Technical information. Bluestar Silicones.
3. *Курсанов Е. А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н.В. Усолицевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
4. *Курсанов Е. А., Тимошин Ю. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3 (37). С. 30–40.
5. *Матвеев В. Н., Курсанов Е. А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52, № 4. С. 243–276.
6. *Курсанов Е. А., Тимошин Ю. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 1 (43). С. 55–64.
7. *Egorova N.* Helsinki University of Technology. Laboratory of Paper and Printing Technology : Reports, Series A25, Espoo, 2006.
8. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М. : КолосС, 2003. 312 с.
9. *Mnekbi C., Vincent M., Agasant J. F.* // 13th ESA-FORM Conference on Material forming. Brescia: Italie, 2010.

Поступила в редакцию 6.06.2014 г.