

УДК 541. 182. 022: 532. 135

*Е. А. Кирсанов*

## **НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. I. ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНОГО И НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ТЕЧЕНИЯ**

### **NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. I. THEORY OF EQUILIBRIUM STATE FLOW AND NON-EQUILIBRIUM STATE FLOW**

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

*Представлена обобщённая модель течения, предназначенная для описания равновесного и неравновесного состояния течения структурированных систем. Обсуждаются механизм течения, гидродинамический подход и кинетический подход к проблеме.*

**Ключевые слова:** *неньютоновское течение, структурированные системы, уравнения реологической модели.*

*The generalized flow model is suggested for the description of the equilibrium and non-equilibrium state flow of structured systems. The flow mechanism, hydrodynamic approach and kinetic approach are discussed.*

**Key words:** *non-Newtonian flow, structured systems, equations of rheological model.*

Недавно разработанная реологическая модель [1 – 3] позволяет описывать стационарное пластичное и псевдопластичное течение любых структурированных дисперсных систем [4 – 11]. Однако отмечалось, что обобщённое уравнение течения (или уравнение Кэссона как его частный случай) справедливо для равновесного течения или для течения, близкого к равновесному состоянию [10, 12, 13]. Неравновесное состояние течения типично для тиксотропных систем и некоторые теоретические подходы к проблеме отражены в работах [3, 12, 13]. Имеет смысл рассмотреть в целом теоретические вопросы, связанные с равновесным и неравновесным течением дисперсных и полимерных систем.

### **1. Механизм течения**

Обобщённое уравнение течения получено из новой реологической модели [1 – 3], которая представляет собой обобщение микрореологической модели Кэссона [14], распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов (на базе модели Кросса [15]). Предлагаемый механизм течения состоит в диссипации энергии вязкого течения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, возможного разрушения агрегатов за счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов.

Под структурированной системой понимается система, состоящая из частиц (твёрдых частиц, капель, мицелл или макромолекул), которые способны объединяться в

агрегаты, причем агрегаты двигаются как единое целое в течение определённого времени в процессе сдвигового течения. Структурированная система становится неструктурированной при значительном снижении концентрации дисперсной фазы, при котором агрегаты исчезают. Структура системы включает в себя совокупность агрегатов разного размера и отдельных частиц. Равновесное состояние течения достигается, если измеряемая экспериментально величина не изменяется с течением времени (стационарное течение), а процессы разрушения и восстановления структуры при этом находятся в динамическом равновесии. Это означает, что среднее число агрегированных частиц и средний размер агрегатов при данной скорости сдвига не изменяются с течением времени. Равновесное состояние течения является обратимым, т. е. гистерезис отсутствует.

## 2. Гидродинамический подход. Равновесное состояние течения

В рамках гидродинамического подхода [1] аналогом реальной дисперсной системы является система идеальных модельных цилиндров, которые способны разрываться под действием растягивающих гидродинамических сил и объединяться при столкновениях (рис. 1).

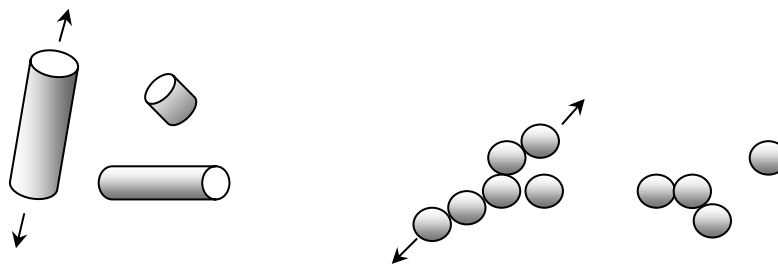


Рис. 1. Аналогия между реальными агрегатами и модельными цилиндрами. Отдельная частица соответствует цилиндру с минимальным осевым отношением

Вязкость системы при простом сдвиговом течении определяется потерями энергии при обтекании внешней поверхности цилиндров, поэтому в уравнения для диссипации энергии и растягивающей гидродинамической силы входит осевое отношение цилиндра  $J$ . Предполагается, что существует минимальное осевое отношение  $j$  модельного цилиндра, которое соответствует размеру отдельной частицы. Максимальное критическое осевое отношение  $J_c$  соответствует максимальному размеру реального агрегата, при превышении которого он разрывается под действием гидродинамических сил. Вводится функция распределения числа цилиндров по осевому отношению  $\Psi(J)$ , соответствующая некоторому распределению реальных агрегатов по размерам. Для упрощения расчёта принимается, что существует одинаковое число цилиндров с большими и малыми осевыми отношениями, то есть используется равновероятная функция распределения «прямоугольной» формы  $\Psi_p(J) = 1/(J_c - j)$ .

Критическое осевое отношение цилиндра  $J_c$  определяется равновесием (балансом) между разрывающей цилиндр гидродинамической силой  $F_H$  и силой сцепления  $F_S$ , откуда

$$J_c = \left( \frac{F_A}{3\eta_0 a} \right)^{1/2} \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + j, \quad (1)$$

где  $a$  – коэффициент, связанный с гидродинамическим взаимодействием модельных цилиндров [1 – 3], который используется как подгоночный параметр, не зависящий от скорости сдвига,  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной (жидкой) среды. Коэффициент  $\chi$  прямым образом вводится нами для ограничения величины осевого отношения при нулевой скорости сдвига. Разрыв агрегата частиц соответствует разрыву модельного цилиндра; сила сцепления, нормированная к площади сечения модельного цилиндра равна  $F_A = F_s / \pi r^2$ , где  $r$  – радиус сечения модельного цилиндра, соответствующий усреднённому радиусу частицы. Среднее осевое отношение ансамбля модельных цилиндров равно

$$J_f = \frac{2}{3} \left( \frac{F_A}{3\eta_0 a} \right)^{1/2} \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \frac{4}{3} j \quad (2)$$

и соответствует среднему размеру реального агрегата частиц.

В результате обобщения реологической модели Кэссона получено [1] обобщённое уравнение течения

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (3)$$

которое состоит из двух частей.

Первое слагаемое описывает диссипацию энергии, возникающую при обтекании агрегатов среднего размера (или модельных цилиндров с осевым отношением  $J_f$ ); второе слагаемое соответствует диссипации энергии при обтекании отдельных частиц (или модельных цилиндров с минимальным осевым отношением  $j$ ). Значение предельной эффективной вязкости при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  равно  $\eta_\infty = \eta_c$ ; в этом предельном случае агрегаты полностью разрушены. Если коэффициент  $\chi$  равен нулю, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) неограниченно возрастают при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . В этом случае наблюдается нелинейное пластичное течение, коэффициент  $\tau_c$  приобретает смысл предельного динамического напряжения и имеется тенденция к образованию сплошной сетки (каркаса) при нулевой скорости сдвига. Если  $\chi$  больше нуля, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига, при этом наблюдается псевдопластичное течение.

Коэффициент  $\tau_c$  характеризует степень агрегации системы, он уменьшается при уменьшении объёмной концентрации  $\Phi$  и равен нулю, если агрегаты отсутствуют. В последнем случае наблюдается ньютоновское течение, которое описывается уравнением

$$\tau^{1/2} = \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2} = \eta_N^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (4)$$

Таким образом, обобщенное уравнение течения сводится к уравнению Ньютона или к уравнению Кэссона при нулевом значении одного из трёх реологических коэффициентов. Оно описывает ньютоновское течение, нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение структурированных систем.

Аналитические зависимости двух коэффициентов от объёмной концентрации  $\Phi$  дисперсной фазы имеют следующий вид:

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left[ \frac{1}{1 - k\Phi} \right]^4, \quad (5)$$

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[ \left( \frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (6)$$

откуда коэффициенты  $k$ ,  $A$ ,  $k_2$ ,  $A_2$ , а также нормированная сила сцепления  $F_A$  могут быть рассчитаны [2] по реологическим данным.

Можно допустить, что уравнение (4) одинаковым образом описывает зависимость эффективной вязкости от концентрации как в условиях неньютоновского течения при бесконечной скорости сдвига ( $\eta_\infty = \eta_c$ ), так и в условиях ньютоновского течения при низкой концентрации дисперсной фазы ( $\eta_\infty = \eta_N$ ). В обоих случаях агрегаты отсутствуют. Тогда получим соотношение

$$\eta_\infty = \eta_N = \eta_c = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-A^*}, \quad (7)$$

где  $\eta_0$  – вязкость ньютоновской дисперсионной среды. В таком случае коэффициенты  $k$  и  $A^*$  (где  $A^* = 2A$ ) характеризуют гидродинамическое взаимодействие при движении отдельных частиц (или модельных цилиндров с минимальным осевым отношением) и не связаны с какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах. Выражение (7) совпадает по форме с известным уравнением Кригера-Догерти для зависимости вязкости суспензий от концентрации.

Обобщённое уравнение течения можно также представить как зависимость вязкости от скорости сдвига:

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \quad (8)$$

или

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + \frac{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (9)$$

где  $\eta(0)$  – предельное значение вязкости при нулевой скорости сдвига, представленное уравнением

$$\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}. \quad (10)$$

Ясно, что реальные частицы и агрегаты в дисперсных системах не являются идеальными цилиндрами. Поэтому необходимо сделать допущение, что общие закономерности диссипации энергии вязкого течения одинаковы для реальных дисперсных систем и для системы модельных цилиндров. Это означает, что функциональные зависимости напряжения сдвига (или эффективной вязкости) от скорости сдвига, выраженные уравнениями (3), (8), (9) должны быть справедливы для реальных дисперсных систем с агрегатами произвольной формы, состоящими из частиц любой формы и размеров и в дисперсионных средах различной природы и вязкости. Кроме того, предполагается, что в определённых системах также выполняются функциональные зависимости (5) и (6) коэффициентов реологического уравнения от объёмной концентрации  $\Phi$ .

### 3. Кинетический подход. Равновесное состояние течения

В рамках кинетического подхода [2] аналогом реальной дисперсной системы являются некие частицы, которые движутся в вязкой жидкости, образуя агрегаты при

столкновениях и разделяясь на отдельные частицы за счёт теплового движения и при воздействии растягивающих гидродинамических сил. Кинетические уравнения процессов разрушения и восстановления агрегатов получены методом, сходным с выводом уравнения Кросса [15], но с учётом ранее описанного гидродинамического подхода.

Кинетическое уравнение для состояния системы задано следующим образом:

$$\frac{dN_2}{dt} = N\tilde{k}_2 - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2})N_2, \quad (11)$$

где  $N_2$  – число частиц, объединенных в агрегаты,  $N$  – полное число частиц в единице объема,  $\tilde{k}_2$  – константа скорости формирования агрегатов,  $\tilde{k}_0$  – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов,  $\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}$  – константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил. Допустим, что в равновесном состоянии течения скорость агрегирования равна нулю, т. е.  $(dN_2/dt) = 0$ , откуда

$$\frac{N_2^*}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (12)$$

Звездочкой здесь и далее обозначено равновесное состояние течения.

Введём уравнение для эффективной вязкости по аналогии с подходом Кросса, но учитывая наличие степени (1/2) в реологических уравнениях:

$$\eta^{*1/2} = \eta_\infty^{*1/2} + BN_2^*, \quad (13)$$

где  $B$  – некоторая постоянная, возможно, зависящая от концентрации.

Из (12) и (13) легко получить выражение

$$\eta^{*1/2} - \eta_\infty^{*1/2} = BN_2^* = \frac{BN\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (14)$$

Представим обобщённое уравнение течения в виде

$$\eta^{*1/2} - \eta_c^{*1/2} = \frac{\tau_c^{*1/2}}{\chi^* + \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (15)$$

Сравнение уравнений (14) и (15) позволяет определить значения коэффициентов обобщенного уравнения течения через константы скоростей в кинетическом уравнении состояния, а именно:

$$\eta_\infty^{*1/2} = \eta_c^{*1/2}, \quad (16)$$

$$\chi^* = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1, \quad (16)$$

$$\tau_c^{*1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1). \quad (17)$$

Коэффициент  $\eta_c^{*1/2}$  не определяется через константы скоростей кинетического уравнения, поскольку относится к обтеканию системы отдельных частиц вязкой дисперсионной средой (имеется только гидродинамическое взаимодействие между частицами). Коэффициент Кэссона  $\tau_c^{*1/2}$  прямо пропорционален константе скорости формирования агрегатов  $\tilde{k}_2$  и обратно пропорционален константе скорости разрушения агрегатов под действием гидродинамических сил ( $\tilde{k}_1$ ).

Коэффициент  $\chi$  выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата (например, под действием теплового движения частиц или в результате

соударений агрегатов) и скоростью разрушения агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил.

Если спонтанного разрушения агрегатов не происходит, то  $\tilde{k}_0 = 0$ , что приводит к выражению  $\tau^{1/2} = \eta^{*1/2} \dot{\gamma}^{1/2} + BN\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1$ , которое переходит в обычное уравнение Кэссона при условиях:  $\tau_c^{*1/2} = BN\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1$  и  $\eta_c^{*1/2} = \eta_\infty^{*1/2}$ .

Число частиц, объединенных в агрегаты, можно выразить соотношениями:

$$N_2^* = \frac{N\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1}{\tilde{k}_0 / \tilde{k}_1 + \dot{\gamma}^{1/2}} = \frac{1}{B} \frac{\tau_c^{*1/2}}{\chi^* + \dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (18)$$

$$N_2^*(0) = \frac{1}{B} \frac{\tau_c^{*1/2}}{\chi^*}, \quad (19)$$

$$\frac{N_2^*}{N_2^*(0)} = \frac{\eta^{*1/2} - \eta_\infty^{*1/2}}{\eta^{*1/2}(0) - \eta_\infty^{*1/2}} = \frac{1}{(\tilde{k}_1 / \tilde{k}_0)\dot{\gamma}^{1/2} + 1} = \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^{1/2} / \chi^*}. \quad (20)$$

#### 4. Гидродинамический подход. Неравновесное состояние течения

В условиях неравновесного течения происходит уменьшение или увеличение размеров агрегатов с течением времени при постоянной скорости сдвига, что сопровождается уменьшением или увеличением вязкости. Такие системы обычно называют тиксотропными, для них характерно пластичное течение с предельным напряжением сдвига. Чтобы ввести тиксотропные свойства в реологические уравнения, необходимо установить характер зависимости реологических параметров от времени.

Предположим [3,12,13], что в неравновесном состоянии течения также существует некоторая функция распределения  $\Psi(J)$  модельных цилиндров по осевому отношению. Ей соответствует эквивалентная монодисперсная система цилиндров с осевым отношением  $J_f(\dot{\gamma})$ . Отклонение этой функции распределения от равновероятной функции  $\Psi_p(J)$  будем учитывать с помощью коэффициента отклонения от равновесия  $\xi$ , который вводится следующим образом в выражение для осевого отношения:

$$J_f = \frac{2}{3} \xi \tilde{J}_c + \alpha, \quad (21)$$

где  $\alpha = 4/3 j$ , величина  $j$  есть осевое отношение наименьшего модельного цилиндра, соответствующего отдельной частице.

Равновероятному распределению цилиндров по осевому отношению соответствует равенство  $\xi = 1$ . В соответствующей реальной дисперсной системе существует равновесное состояние, где имеется некоторое распределение агрегатов по размерам, сохраняющееся в процессе течения при данной скорости сдвига. Если  $\xi > 1$ , то в распределении модельных цилиндров по осевому отношению преобладают длинные цилиндры (соответственно, агрегаты больших размеров в реальной системе). Если  $\xi < 1$ , то преобладают короткие цилиндры (или агрегаты малых размеров в реальной дисперсной системе). Чтобы ввести коэффициент отклонения  $\xi$  в уравнения обобщенной модели течения, достаточно заменить величину  $F_A^{1/2}$  на величину  $(\xi F_A^{1/2})$ . Отклонение системы от равновесия прежде всего скажется на коэффициенте  $\tau_c$ , в первом прибли-

жении пренебрегаем изменением коэффициента вязкости Кэссона  $\eta_c$ . Можно описать отклонение от равновесия в виде

$$\xi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}}, \quad (22)$$

где звездочкой отмечено равновесное состояние течения. Уравнение Кэссона для неравновесного состояния течения принимает вид:

$$\tau_c^{1/2} = \xi \tau_c^{*1/2} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (23)$$

Будем использовать коэффициент  $\xi$  при описании неравновесного состояния реальных дисперсных систем, предполагая, что он примерно равен отношению линейных размеров агрегатов при неравновесном и при равновесном течении. С помощью коэффициента отклонения  $\xi$  можно описать изменение кривых течения в сериях последовательных опытов (увеличение или уменьшение скорости сдвига):  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  или  $\uparrow\uparrow\uparrow$ , начальную кривую течения и установившуюся (равновесную) кривую течения.

Предположим, что образец тиксотропной дисперсной системы длительное время находится в сдвиговом течении при скорости  $\dot{\gamma}_1$ . Это означает, что течение можно считать равновесным при данной скорости  $\dot{\gamma}_1$ , функция распределения  $\Psi_1^*(J)$  является равновесной и соответствует равновероятной функции распределения  $\Psi_{p1}(J)$  в системе модельных цилиндров. Соответствующая эквивалентная монодисперсная система модельных цилиндров имеет осевое отношение

$$J_f^*(\dot{\gamma}_1) = \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_1) + \frac{4}{3} j, \quad (24)$$

где  $\tilde{J}_c(\dot{\gamma}_1) = (F_A / 3\eta_0 a \dot{\gamma}_1)^{1/2}$ .

Пусть скорость сдвига «мгновенно» увеличивается до величины  $\dot{\gamma}_2$ , что соответствует пошаговому изменению скорости сдвига. Распределение  $\Psi_2(J)$  модельных цилиндров по осевому отношению становится неравновесным, а именно, преобладают цилиндры с осевым отношением, которое больше, чем равновесное осевое отношение при новой скорости сдвига  $\dot{\gamma}_2$ . Изменение структуры суспензии с течением времени приводит к новой равновесной функции распределения  $\Psi_2^*(J)$ , которая соответствует скорости сдвига  $\dot{\gamma}_2$ . Сразу после увеличения скорости сдвига (от  $\dot{\gamma}_1$  до  $\dot{\gamma}_2$ ) осевое отношение становится функцией скорости сдвига  $\dot{\gamma}_2$  и времени измерения  $t$ :

$$J_f(t, \dot{\gamma}_2) = \xi(t) \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j. \quad (25)$$

Для исходного неравновесного состояния течения получим при  $t = 0$

$$J_f(0, \dot{\gamma}_2) = \xi_0 \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j. \quad (26)$$

Здесь коэффициент отклонения  $\xi_0$  показывает отклонение от равновесного (равновероятного для модельных цилиндров) состояния в начальный момент времени  $t = 0$ .

Запишем для конечного равновесного состояния при  $t \rightarrow \infty$  следующее соотношение:

$$J_f^* (\infty, \dot{\gamma}_2) = \frac{2}{3} \tilde{J}_c (\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j. \quad (27)$$

Допустим, что новая "неравновесная" структура, существующая непосредственно после повышения скорости (при  $t = 0$ ), совпадает со старой «равновесной» структурой, существовавшей до повышения скорости. То есть

$$J_f (0, \dot{\gamma}_2) = J_f^* (\dot{\gamma}_1). \quad (28)$$

Отсюда легко рассчитать коэффициент отклонения от равновесия  $\xi_0$  в момент времени  $t = 0$ :

$$\xi_0 \frac{2}{3} \tilde{J}_c (\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j = \frac{2}{3} \tilde{J}_c (\dot{\gamma}_1) + \frac{4}{3} j, \quad \xi_0 = \frac{\tilde{J}_c (\dot{\gamma}_1)}{\tilde{J}_c (\dot{\gamma}_2)} = \left( \frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{1/2} \quad (29)$$

Примем для описания процесса перехода от неравновесной к равновесной структуре обычную экспоненциальную форму:

$$J_f (t, \dot{\gamma}_2) = \left[ J_f (0, \dot{\gamma}_2) - J_f^* (\infty, \dot{\gamma}_2) \right] e^{-\lambda t} + J_f^* (\infty, \dot{\gamma}_2). \quad (30)$$

Тогда коэффициент отклонения равен

$$\xi(t) = \left[ \xi_0 - 1 \right] e^{-\lambda t} + 1. \quad (31)$$

Здесь предполагается, что  $\xi^* = \xi(\infty) = 1$ , поскольку равновероятное распределение модельных цилиндров считается также равновесным. Выразим  $\xi(t)$  через отношение коэффициентов Кэссона  $\tau_c^{1/2}$  и  $\tau_c^{*1/2}$ ; допуская, что коэффициент вязкости  $\eta_c$  незначительно изменяется с течением временем (параметр  $a = \text{const}$ ).

В итоге получим выражение

$$\left[ \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}} - 1 \right] = \left[ \left( \frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{1/2} - 1 \right] e^{-\lambda t} \quad (32)$$

или в логарифмической форме

$$\ln \left[ \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}} - 1 \right] = \ln B - \lambda t, \quad \text{где} \quad B = \left[ \left( \frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (33)$$

Поскольку экспериментальные результаты обычно представляют в виде функции  $\tau(t)$  при  $\dot{\gamma} = \text{const}$ , то перепишем уравнение (32) в виде:

$$\tau(t) = \tau_c^* + 2\tau_c^{*1/2} \tau_c^{*1/2} B \cdot e^{-\lambda t} + \tau_c^* B^2 e^{-2\lambda t}, \quad (34)$$

где  $\tau_c^{*1/2} = \tau_c^{*1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$

Таким образом, зависимость  $\tau(t)$  в первом приближении описывается двумя экспоненциальными зависимостями с показателями  $\lambda$  и  $2\lambda$ , причем при больших скоростях сдвига преобладает первая экспонента. Из уравнения (32) следует, что при постоянном отношении скоростей  $(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1)$  величина  $\tau_c$  зависит только от времени измерения. Это означает, что для каждого сечения ( $t = \text{const}$ ) кривых  $\tau(t, \dot{\gamma}_i)$  можно построить «прямую Кэссона». Поскольку в реологических измерениях принята логарифмическая шкала изменения скорости сдвига, то отношение  $(\dot{\gamma}_{i+1}/\dot{\gamma}_i)$  не изменяется при переключении скорости в ходе эксперимента, что позволяет получить серию «прямых» Кэссона с



помощью сечений кривых  $\tau(t)$ . Отметим, что впервые отношение скоростей сдвига  $(\dot{\gamma}_{i+1}/\dot{\gamma}_i)$  было использовано при анализе тиксотропной системы в работе [16], где кривая течения была приближённо описана степенным законом Оствальда.

### 5. Кинетический подход. Неравновесное состояние течения

При равновесном состоянии течения существует распределение агрегатов по размерам (от минимального размера до максимального критического размера), которое в среднем сохраняется с течением времени при фиксированной скорости сдвига. Неравновесное состояние системы проявляется либо как избыточное содержание крупных агрегатов, при котором происходит разрушение агрегатов с течением времени  $(dN_2/dt) < 0$ ; либо как избыточное содержание малых агрегатов, при котором происходит объединение агрегатов с течением времени  $(dN_2/dt) > 0$ . Таким образом, количество агрегированных частиц в неравновесном состоянии больше или меньше равновесного значения. В экспериментах неравновесные состояния могут возникнуть в первом опыте с увеличением скорости  $1 \uparrow$  (преобладание больших агрегатов) или во втором опыте с уменьшением скорости сдвига  $2 \downarrow$  (преобладание малых агрегатов). Опыты  $3 \uparrow$ ,  $5 \uparrow \dots$  соответствуют состоянию течения, более близкому к равновесному. Будем называть состояние течения квазиравновесным, если существует отклонение агрегатов от равновесного размера, но кривая течения описывается обобщённым уравнением течения или уравнением Кэссона [3, 12, 13]. Состояние течения с преобладанием малых агрегатов описывается соотношением

$$\frac{dN_2}{dt} = N\tilde{k}_2 - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2})N_2 > 0, \quad (35)$$

т. е. число агрегированных частиц растёт и со временем достигает некоторого равновесного значения. Отсюда следует неравенство

$$\frac{N_2}{N} < \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (36)$$

Можно перейти от этого неравенства к равенству, вводя некоторый коэффициент отклонения от равновесного состояния  $\xi$ :

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\xi\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (37)$$

где  $\xi < 1$  для опытов со снижением скорости сдвига  $2 \downarrow, 4 \downarrow \dots$ .

Для предельного случая  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  получим  $\frac{N_2(0)}{N} = \frac{\xi\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0}$ , откуда

$$\frac{N_2}{N_2(0)} = \frac{1}{1 + (\tilde{k}_1/\tilde{k}_0)\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (38)$$

Аналогично, для состояния с преобладанием крупных агрегатов (опыт  $1 \uparrow$ ) следует записать  $\xi > 1$ . Кроме того, в зависимости от времени измерения величина  $\xi(t)$  изменяется, приближаясь в итоге к равновесной величине  $\xi^* = 1$ . Уравнение для вязкости неравновесного течения введём следующим образом:

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN_2, \quad (39)$$

где

$$N_2 = N_2^* + \Delta N_2. \quad (40)$$

Здесь  $\Delta N_2$  – дополнительное, избыточное число агрегированных частиц. В состоянии равновесия  $\Delta N_2 = 0$ . Если в системе преобладают крупные агрегаты, то  $\Delta N_2 > 0$ , что предполагается для опыта 1 ↑. Если в системе преобладают малые агрегаты и отдельные частицы, то  $\Delta N_2 < 0$ , что характерно для опытов 2 ↓, 4 ↓ ...

Для  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  запишем выражение  $\eta^{1/2}(0) = \eta_{\infty}^{1/2} + BN_2(0)$ , отсюда

$$\frac{N_2}{N_2(0)} = \frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}}. \quad (41)$$

Совмещая (38) и (41) получим

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} = \frac{1}{1 + (\tilde{k}_1 / \tilde{k}_0) \dot{\gamma}^{1/2}} = \frac{N_2}{N_2(0)}. \quad (42)$$

Используя уравнения (38), (39), (41) можно получить выражение

$$\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2} = BN_2 = \frac{BN\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (43)$$

Сравним выражение (43) с обобщенным уравнением течения для «квазиравновесного» течения, представленным в виде

$$\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (44)$$

Отсюда, получим значения коэффициентов реологического уравнения через константы скорости и коэффициент отклонения от равновесия:

$$\tau_c^{1/2} = \xi BN (\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1) \quad (45)$$

$$\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1. \quad (46)$$

Учитывая, что  $\tau_c^{*1/2} = BN (\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1)$ , получим соотношение

$$\xi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}}, \quad (47)$$

где  $\xi > 1$  для состояния с преобладанием крупных агрегатов,  $\xi < 1$  для состояния с преобладанием малых агрегатов и отдельных частиц. Таким образом, мы определили физический смысл коэффициента  $\xi$  из кинетических уравнений состояния системы.

Используя уравнения (35) и (37) можно определить скорость агрегации через значение коэффициента отклонения от равновесного состояния  $\xi$ :

$$\frac{dN_2}{dt} = N\tilde{k}_2 (1 - \xi). \quad (48)$$

Квазиравновесное состояние течения при  $\xi = \text{const}$  соответствует, таким образом, некоторой постоянной скорости агрегации дисперсной системы, которая имеет одну и ту же величину при каждом новом измерении в процессе определения кривой течения.

Исследование высокопарафинистой нефти показало [12, 13], что в опыте 1 ↑ преобладают крупные агрегаты, в опытах (3 ↑, 5 ↑ ...) достигается состояние, близкое к

равновесию, в опытах ( $2 \downarrow, 4 \downarrow \dots$ ) преобладают малые агрегаты и отдельные частицы.

Представленная простая модель объясняет поведение коэффициентов агрегирования системы  $\tau_c$  при гистерезисе кривых течения [12, 13]:

$$\begin{aligned} \xi > 1, \Delta N_2 > 0, \tau_c \uparrow > \tau_c^*, \\ \xi < 1, \Delta N_2 < 0, \tau_c \downarrow < \tau_c^*, \text{ откуда } \tau_c \uparrow > \tau_c \downarrow. \end{aligned} \quad (49)$$

К сожалению, невозможно аналогичным образом объяснить поведение коэффициентов вязкости Кэссона при гистерезисе течения, а именно:

$$\eta_c^{1/2} \downarrow > \eta_c^{*1/2} > \eta_c^{1/2} \uparrow \quad (50)$$

Это связано с чисто гидродинамической природой коэффициента  $\eta_c^{1/2}$ . Возможно, что смещение равновесия в сторону агрегации, которое соответствует увеличению числа частиц в агрегатах  $N_2$ , приводит к уменьшению «гидродинамического объёма» ( $k\Phi$ ) отдельных частиц и, соответственно, к уменьшению коэффициента  $\eta_c^{1/2}$ .

### Список использованной литературы

1. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 21 – 30.
2. Кирсанов Е. А., Ремизов С. В., Новоселова Н. В., Матвеев В. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 22 – 26.
3. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
4. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 393 – 397.
5. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н., Новоселова Н. В., Матвеев В. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 387 – 392.
6. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2 (8). С. 57 – 65.
7. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 1. С. 21 – 30.
8. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2. С. 54 – 62.
9. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 1. С. 14 – 23.
10. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4. С. 62 – 72.
11. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 4 (30). С. 16 – 25.
12. Kirsanov E. A., Remizov S. V. // Rheol. Acta. 1999. Vol. 38. P. 172 – 176.
13. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 363 – 368.
14. Casson N. // Rheology of disperse systems / ed. C. C. Mill. London: Pergamon Press, 1959. P. 84 – 104.
15. Cross M. // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20. P. 417 – 437.
16. Kemblowski Z., Petera J. // Rheol. Acta. 1979. Vol. 18. P. 702 – 710.

Поступила в редакцию 21.08.2012 г.