

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. VII. СДВИГОВОЕ РАССЛОЕНИЕ

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

Рассмотрено явление сдвигового расслоения в системах червеобразных мицелл. Показано, что сдвиговые слои могут быть объяснены в рамках структурной модели течения. Кривые течения хорошо аппроксимируются уравнением Ньютона или обобщенным уравнением течения в районах низких и высоких скоростей сдвига. Промежуточный участок с немонотонным поведением появляется благодаря переходу от одного режима течения к другому с увеличением скорости сдвига или напряжения сдвига.

Ключевые слова: мицеллярные системы с червеобразными мицеллами, явление сдвигового расслоения, пластичное и псевдопластичное течение.

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. VII. SHEAR BANDING

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

The shear-banding phenomenon in worm-like micellar systems is studied. It is shown that the shear bands can be explained within the framework of a structural model of the flow. Flow curves are well approximated by the Newton equation or generalized flow equation at low and high shear regions. The intermediate region with a non-monotonic behavior appears due to the transition from one flow regime to another with increasing shear rate or shear stress.

Key words: worm-like micellar systems, shear-banding phenomenon, plastic and pseudoplastic flow.

1. Явление сдвигового расслоения

Известно [1–3], что в растворах коллоидных ПАВ при определенной концентрации электролита формируются цилиндрические мицеллы, которые достигают значительной длины, изгибаются и способны сцепляться между собой. Их назвали червеобразными мицеллами, или «живыми полимерами». При концентрациях несколько массовых процентов мицеллы ведут себя как макромолекулы, формируя сетки зацеплений и демонстрируя вязкоупругие свойства. Но в отличие от обычных линейных полимеров длинные мицеллярные волокна способны разрываться и вновь восстанавливаться. Подобные системы используются в бытовых шампунях, как загустители в разнообразных растворах, в том числе, применяемых при вытеснении нефти из пластов. Кривые вязкости растворов червеобразных мицелл похожи на кривые растворов полимеров, их особенности обычно объясняют уменьшением вязкости за счёт уменьшения количества зацеплений и ориентации макромолекул в направлении течения при увеличении скорости сдвига.

Вязкоупругие свойства, изученные в процессе сдвиговых колебаний небольшой амплитуды, описываются моделью Максвелла. В стационарном сдвиговом течении обнаружено необычное явление: после ньютоновского течения при малых скоростях сдвига происходит быстрое снижение вязкости η при почти постоянном значении напряжения сдвига τ . Такое условное τ -плато может простираться на несколько порядков величины скорости сдвига $\dot{\gamma}$, затем появляется новый участок неньютоновского течения, где τ увеличивается с ростом $\dot{\gamma}$ (рис. 1, а). Оказалось, что в районе τ -плато наблюдается сдвиговое расслоение вещества, т. е., вблизи стенки ячейки появляется новый слой вещества с более высокой скоростью сдвига $\dot{\gamma}_2$, который отличается по структурным свойствам от соседнего слоя с более низкой скоростью сдвига. $\dot{\gamma}_1$ (рис. 1, б). Такое сдвиговое расслоение регистрировалось различными способами: двулучепреломление света, непосредственное измерение скорости частиц, малолугловое рассеяние света или нейтронов, ядерный магнитный резонанс.

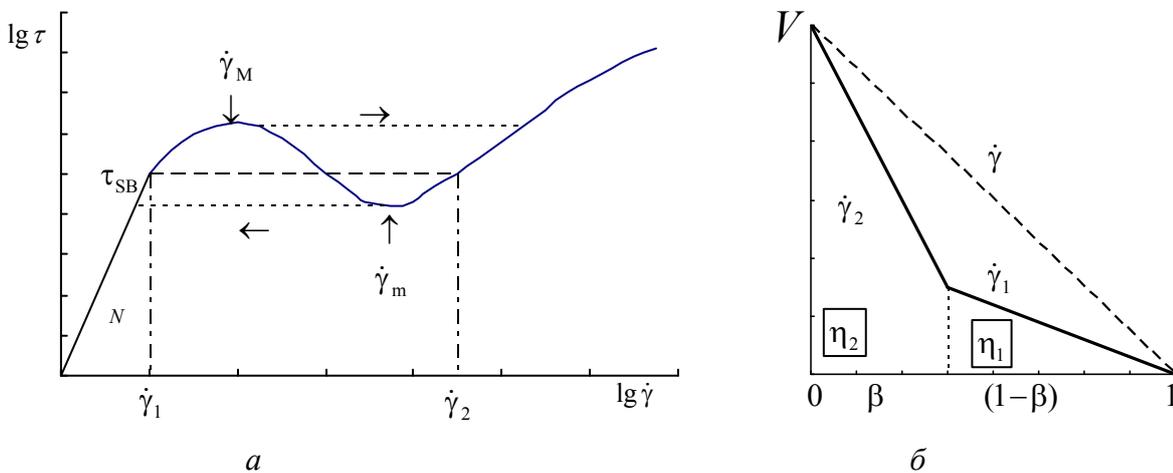


Рис. 1. Типичная кривая течения в двойных логарифмических координатах (а) и идеализированный профиль скорости в зазоре между коаксиальными цилиндрами (б).

Ньютоновское течение наблюдается примерно до скорости $\dot{\gamma}_1$, затем наблюдается «волнообразное» изменение $\tau(\dot{\gamma})$ вплоть до $\dot{\gamma}_2$, при более высоких скоростях система демонстрирует неньютоновское течение. Штриховой линией обозначено условное τ -плато, в пределах которого существует сдвиговое расслоение. Пунктирной линией обозначены участки скачкообразного увеличения скорости сдвига при крайне малом увеличении напряжения сдвига в режиме «контролируемого напряжения» (CS), «волна» соответствует реальным экспериментальным данным в режиме «контролируемой скорости сдвига» (CR). Ширина зазора принята равной единице, коэффициент β соответствует доле слоя с высокой скоростью сдвига $\dot{\gamma}_2$

При контролируемой скорости сдвига (CR) регистрируется немонотонная кривая течения, спадающий участок которой относят к неустойчивости течения. Доля слоя с высокой скоростью $\dot{\gamma}_2$ увеличивается по мере увеличения задаваемой скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (рис. 1, б). При контролируемом напряжении сдвига (CS) слой со скоростью сдвига $\dot{\gamma}_2$ достаточно быстро растет с течением времени после небольшого увеличения величины задаваемого τ . Таким образом, сосуществуют слои с разной структурой и вязкостью.

Если проскальзывания вещества при стенке нет, то непрерывное изменение скорости течения в слоях приводит к «правилу уровня»: $\dot{\gamma} = (1 - \beta)\dot{\gamma}_1 + \beta\dot{\gamma}_2$, где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, заданная при измерении в ячейке, β – доля слоя с высокой скоростью сдвига $\dot{\gamma}_2$. Это правило можно пояснить следующими простыми рассуждениями. Примем условно ширину зазора между коаксиальными цилиндрами за единицу (рис. 1, б). Тогда мощность диссипации энергии вязкого трения в единице объема равна $\dot{E} = (1 - \beta)\eta_1\dot{\gamma}_1^2 + \beta\eta_2\dot{\gamma}_2^2 = \eta\dot{\gamma}^2$ или $\dot{E} = (1 - \beta)\tau_1\dot{\gamma}_1 + \beta\tau_2\dot{\gamma}_2 = \tau\dot{\gamma}$. Если допустить, что величина напряжения сдвига одинакова во всех точках внутри зазора ($\tau = \tau_1 = \tau_2$), то $(1 - \beta)\dot{\gamma}_1 + \beta\dot{\gamma}_2 = \dot{\gamma}$. Однако это допущение справедливо только при постоянном напряжении сдвига, например τ_{SB} .

Полученные экспериментально профили скорости $V(l)$ также отличаются от идеальных прямых, изображенных на рис. 1, б. Возможно поэтому наблюдается превышение величины τ над теоретическим τ_{SB} , возникновение «волны» в режиме измерения (CR) и гистерезиса в режиме измерения (CS).

Кратко остановимся на теоретических моделях сдвигового расслоения [4]. Они основаны на предположении, что сдвиговое течение влияет на структуру вещества, которая изменяется, в свою очередь влияя на характер течения. В развитии теоретических моделей прослеживаются два направления.

Исходя из теории репаций (Де Жен, Эдвардс и Дой) формируется [5] конститутивное уравнение, описывающее немонотонное поведение кривой $\tau(\dot{\gamma})$. Спад напряжения ($d\tau/d\dot{\gamma} < 0$) приписывают [3–6] гидродинамической неустойчивости течения, которая вызывает сдвиговое расслоение вещества в ячейке реометра. Предполагается, что структура слоев различна по характеру ориентации макромолекул или червеобразных мицелл, что выражается в характере тензора вязкоупругих напряже-

ний и его связи с ориентационным параметром порядка. Эллипсоиды, моделирующие тензор вязкоупругих напряжений, имеют разную величину осей и разную ориентацию в соседних слоях, что объясняют влиянием стенок ячейки по аналогии с ориентацией жидких кристаллов. Таким образом, характер сдвигового расслоения объясняют граничными условиями, которые накладываются на тензор вязкоупругих напряжений.

Другие авторы [7] рассматривают формирование «быстрого» слоя в растворе червеобразных мицелл как результат фазового перехода от изотропной к анизотропной (нематической) фазе, который индуцирован сдвигом. Ориентация цилиндрических мицелл вдоль течения и резкое уменьшение числа зацеплений при высокой скорости сдвига приводят к уменьшению вязкости этого слоя. Действительно, вязкость нематической или холестерической фаз лиотропных жидких кристаллов много меньше, чем вязкость тех же растворов в изотропном состоянии. Начало τ -плато совпадает с началом фазового перехода, величина τ одинакова во всем зазоре вискозиметра, но локальная величина $\dot{\gamma}$ много выше в «нематическом» слое, чем в изотропном. С увеличением величины $\dot{\gamma}$ растет толщина «быстрого» слоя.

Эти модели предполагают наличие трех режимов течения: ньютоновское течение на интервалах низких и высоких скоростей сдвига, волнообразный участок, соответствующий сдвиговому расслоению (или псевдоплато в CS-реометре).

В рамках предложенной нами структурной модели [8, 9] сдвиговое расслоение можно объяснить как переход от одного режима течения к другому, обусловленный изменением структуры системы при достижении некоторой критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_1$ (рис. 1). При этой скорости изменяется характер контактов-зацеплений и, соответственно, форма и размеры ассоциатов мицелл. Увеличение упорядоченности мицелл приводит к анизотропии вещества, действительно, близкой к нематическому состоянию.

2. Интерпретация кривых течения и кривых вязкости в мицеллярных системах со сдвиговым расслоением

Типичный пример кривой течения с τ -псевдоплато приведен в работе [10] и показан на рис. 2. Нами использовано определение «псевдоплато», поскольку в CS-методе скачок скорости сдвига сопровождается небольшим увеличением величины τ .

Цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) представляет собой классическое катионное ПАВ; сферические мицеллы в водных растворах образуются при $C_{ккм}$, дальнейшее увеличение концентрации приводит к формированию цилиндрических мицелл, при концентрации около 0,7 молей возникает нематическая, а затем гексагональная жидкокристаллическая фаза. Уже при низких концентрациях СТАВ добавление соли (например, KBr) облегчает рост червеобразных, гибких мицелл.

Оптические исследования в районе сдвигового расслоения показали различные оптические

характеристики двух слоев в зазоре между коаксиальными цилиндрами. Неньютоновский участок течения описывается обобщённым уравнением течения [8, 9]: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$. Участок «волны» (при CR-методе) или участок τ -псевдоплато (при CS-методе) является переходным между ньютоновским течением и пластичным течением ($\chi = 0$). На рис. 2, б указана вязкость ньютоновской жидкости и коэффициенты обобщенного уравнения течения (в единицах системы СИ).

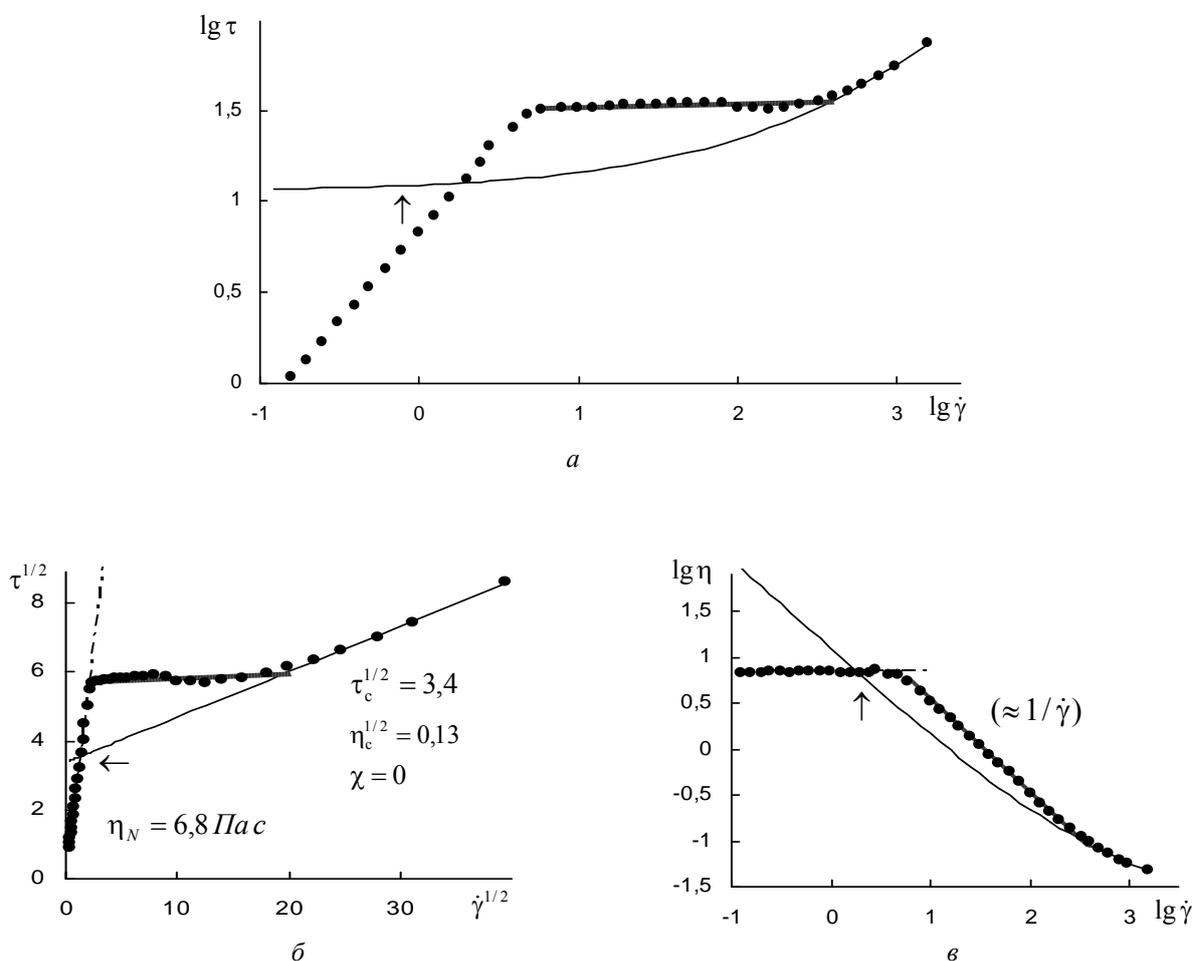


Рис. 2. Реологическое поведение раствора цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) в тяжелой воде (D₂O) при 32 °C:

a – кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах; *в* – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, штрих-пунктирная линия – ньютоновскому течению, широкая серая линия обозначает τ -псевдоплато. Стрелка указывает на точку, где ньютоновская прямая пересекается с кривой пластичного течения

В общем, переход от ньютоновского к псевдопластичному течению часто наблюдается в дисперсных и полимерных системах. Однако переходный участок обычно мал и не наблюдается резкое изменение структуры вещества. В данном случае «быстрое» течение не возникает в «точке пересечения» кривых течения (стрелка на рис. 2), как можно было ожидать. Ньютоновский режим сохраняется при скоростях сдвига, где уже должен быть другой механизм течения – с разрушением агрегатов и соответствующим уменьшением вязкости. По-видимому, существуют силы, препятствующие разрушению агрегатов и связанные со стенками ячейки. Только при значительном повышении скорости и напряжения сдвига начинается формирование «быстрого слоя» у движущейся стенки. Рост слоя продолжается до тех пор, пока он не распространится на всю ячейку. Реологическое поведение «быстрого слоя» описывается в данном случае уравнением Кэссона как частным случаем обобщенного уравнения течения.

В той же статье [10] описывается реологическое поведение раствора СТАВ при различной температуре вещества, изученное в режиме CS (рис. 3). Как при низких, так и при высоких скоростях сдвига наблюдается неньютоновское течение, коэффициенты обобщенного уравнения течения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водного 18 % мицеллярного раствора СТАВ при различных температурах

Температура, С°	32°	34°	32°	34°
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	7,5	6,4	3,3	3,6
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,99	1,12	0,125	0,125
χ , с ^{-1/2}	3,2	5,6	0	0
Скорость сдвига	низкая		высокая	
символ	точка	круг	точка	круг

Надо отметить, что в ранее предложенных моделях [3–7] течение при низких и при высоких скоростях сдвига предполагается ньютоновским.

Приведем примеры других мицеллярных систем, где обнаружено сдвиговое расслоение. В работе [11] изучено реологическое поведение водного раствора червеобразных мицелл коллоидного ПАВ эруцилбис(2-гидроксиэтил) метиламмоний-хлорид (ЕНАС) с добавлением соли NH₄Cl. Тщательно контролировались условия эксперимента: размешивание 72 часа, выдерживание в покое 7 дней до измерений, пошаговое увеличение τ в режиме CS со временем измерения 5 минут при увеличении $\tau \uparrow$ и уменьшении $\tau \downarrow$. Экспериментальные данные [11] представлены на рис. 4, а.

Гистерезис кривых течения проявляется в области сдвигового расслоения и при высоких скоростях сдвига, где справедливо уравнение Кэссона. Теория, представленная в [11], описывает все три участка волнообразной кривой (см. рис. 1, а), причем участок спада располагается между двумя псевдоплато (рис. 4, а). При низких и высоких скоростях сдвига эта кривая должна асимптотически переходить в «ньютоновские прямые». Ясно, что экспериментальные данные не согласуются с этими предположениями.

Таблица 2. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водного мицеллярного раствора (ЕНАС) при различных режимах течения

Скорость сдвига	низкая	высокая	
		увеличивается	уменьшается
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	0	1,56	0,91
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	16,2*	0,20	0,25
χ , с ^{-1/2}	0	0	0

* Здесь величина $\eta_c^{1/2}$ совпадает с величиной $\eta_N^{1/2}$, поскольку размеры агрегатов при ньютоновском течении в среднем не изменяются. Поэтому агрегат можно описывать как частицу сложной формы.

Сдвиговое расслоение наблюдается в водном растворе ПАВ цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ), в котором формируются червеобразные мицеллы [6]. Раствор ПАВ в тяжелой воде (D₂O) при концентрации 20 мас. % образует нематическую фазу при низких температурах (32 °С) и переходит в изотропную фазу при нагревании (41 °С).

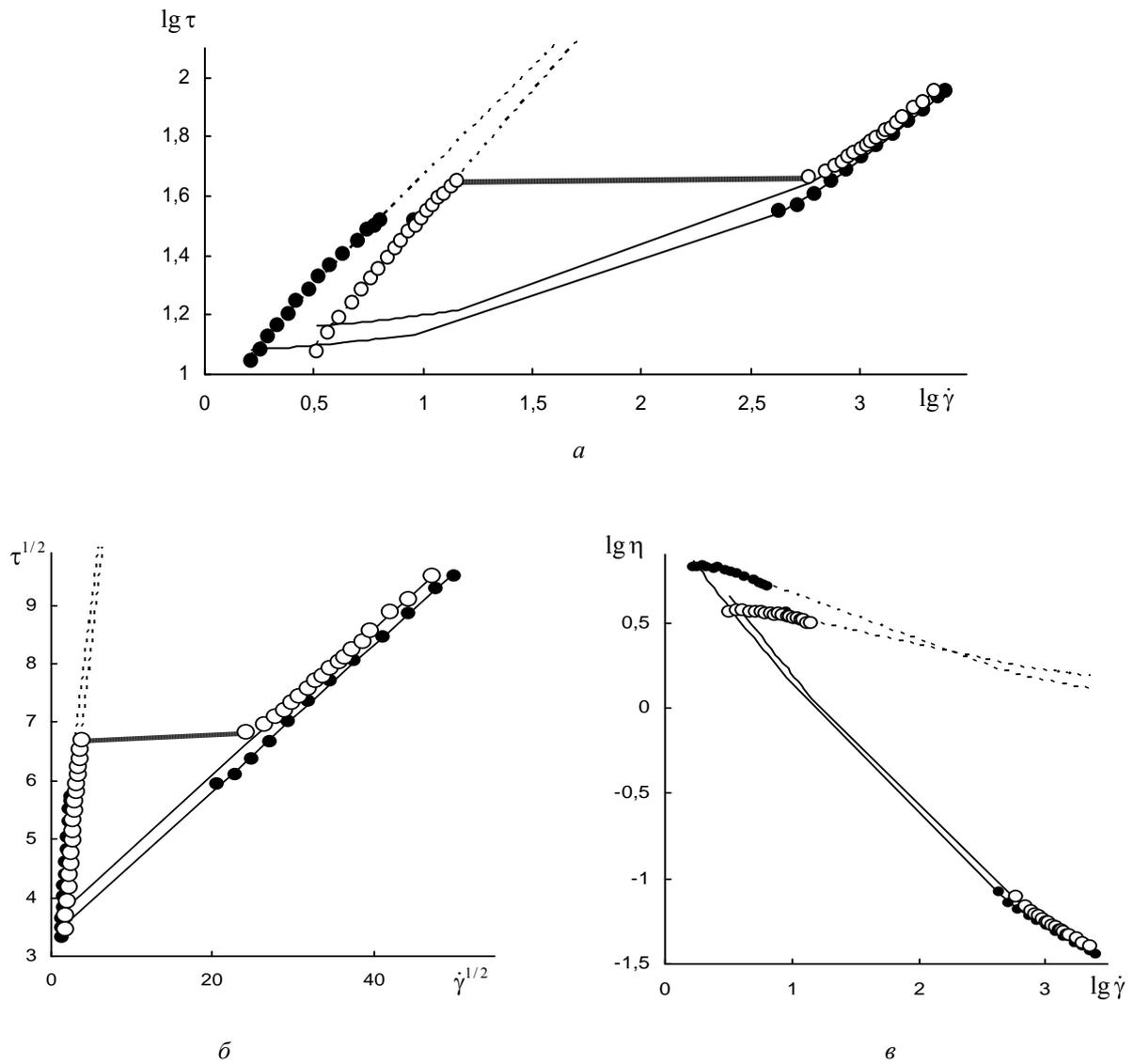


Рис. 3. Реологическое поведение раствора цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) при концентрации 18 % в тяжелой воде (D_2O) при 32 °С (точка) и при 34 °С (кружок): *a* – кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах; *в* – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, пунктирная линия – псевдопластичному течению, широкая серая линия обозначает τ -псевдоплато. Коэффициенты обобщенного уравнения течения – в табл. 1

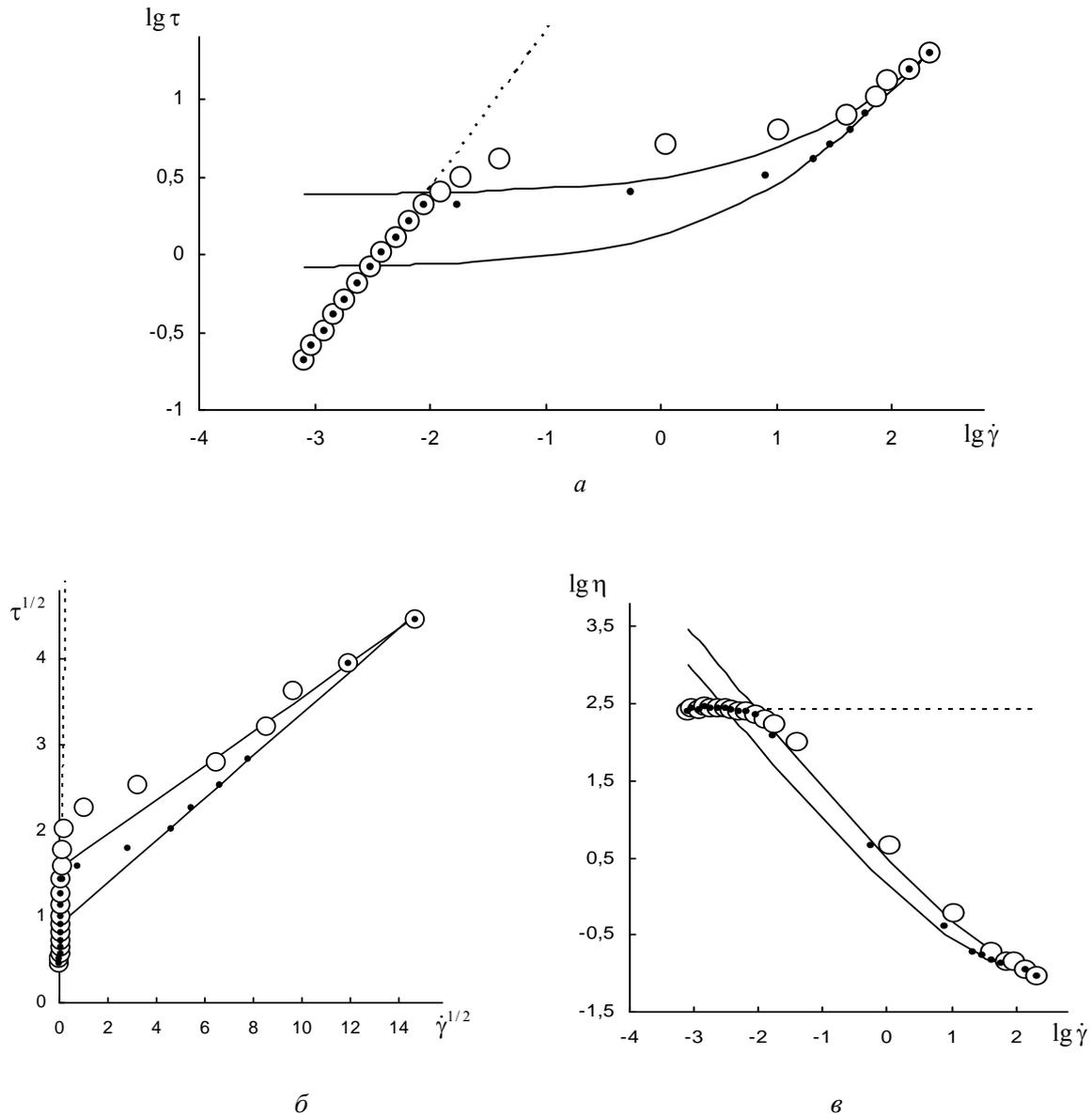


Рис. 4. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ эруцилбис(2-гидроксиэтил)метиламмонийхлорид (ЕНАС) с добавлением соли NH_4Cl при концентрации ПАВ 54 ммоль/л и соли 28,4 ммоль/л (система Fluid E1) при увеличении напряжения сдвига (кружок) и при уменьшении скорости сдвига (точка):
 а – кривая течения в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах;
 в – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, пунктирная линия – ньютоновскому течению. Коэффициенты уравнения – в табл. 2

Профиль скорости в зазоре вискозиметра определялся ультразвуковым методом, экспериментальная кривая течения показана на рис. 5. Каждое измерение напряжения сдвига τ проводи-

лось не менее через 1,5 минуты после установления скорости $\dot{\gamma}$, т. е. достигалось равновесное состояние течения. Условное τ -плато на рис. 5 находится в интервале $\dot{\gamma}$ от 20 до 110 с^{-1} .

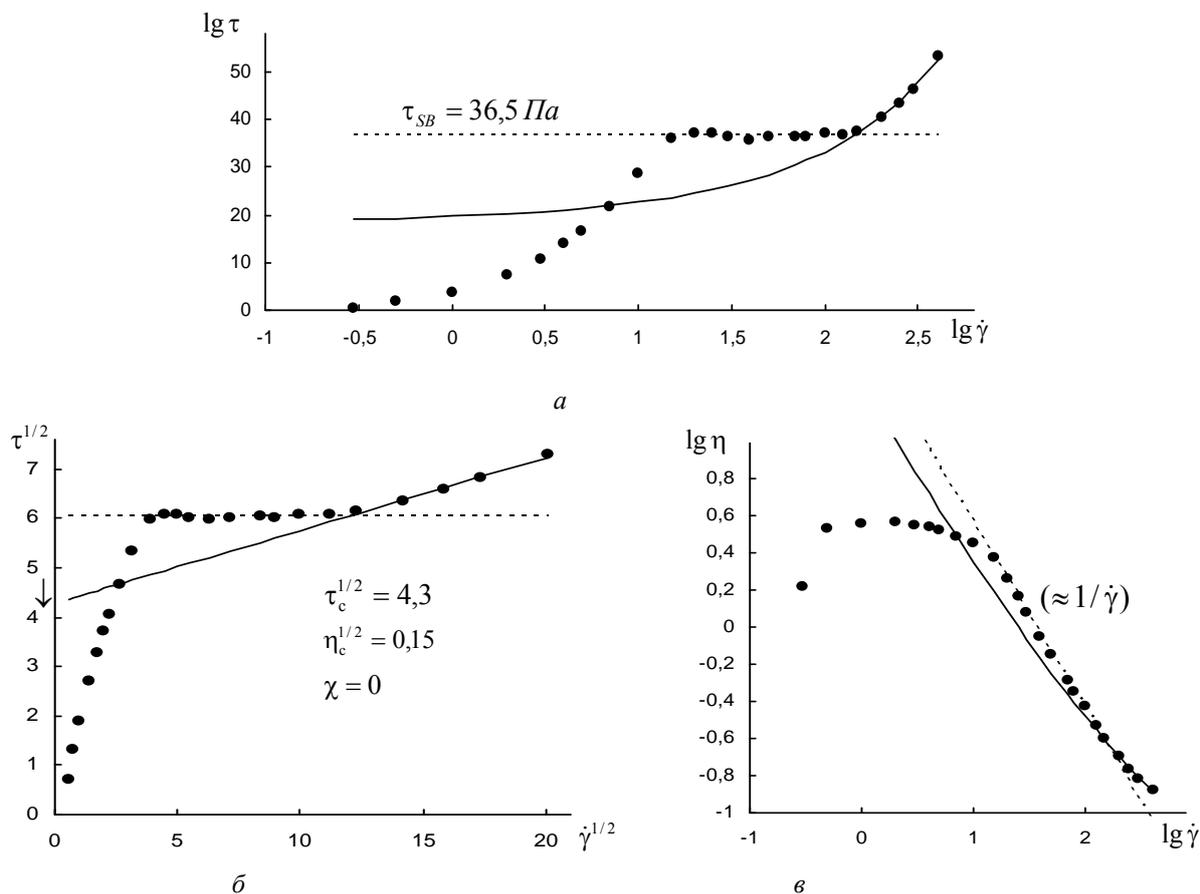


Рис. 5. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) в тяжелой воде (D_2O) при концентрации 20 мас. % при температуре изотропной фазы 41 °С :
 а – кривая течения в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах; в – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, пунктирная линия – условному τ -плато. Коэффициенты реологического уравнения указаны на графике

Нужно отметить, что в статьях, касающихся сдвигового расслоения, обычно используют графики с координатами $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$, которые позволяют выделить участок «плато» и равно хорошо представить данные при низких и высоких скоростях сдвига. Представление данных в корневых координатах позволяет определить районы, пригодные для описания обобщенным уравнением течения, и определить возможность ньютоновского течения в районе высоких скоростей сдвига.

На графиках с осями $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ хорошо видны особенности течения при низких скоростях сдвига, в частности, возможность дилатантного поведения.

Система цетилпиридинийхлорид (100 мМоль/л) / салицилат натрия (60 мМоль/л) исследована [12] в ротационном вискозиметре с крыльчаткой. Условное обозначение этого водного мицеллярного раствора с червеобразными мицеллами – CpyCl/NaSal .

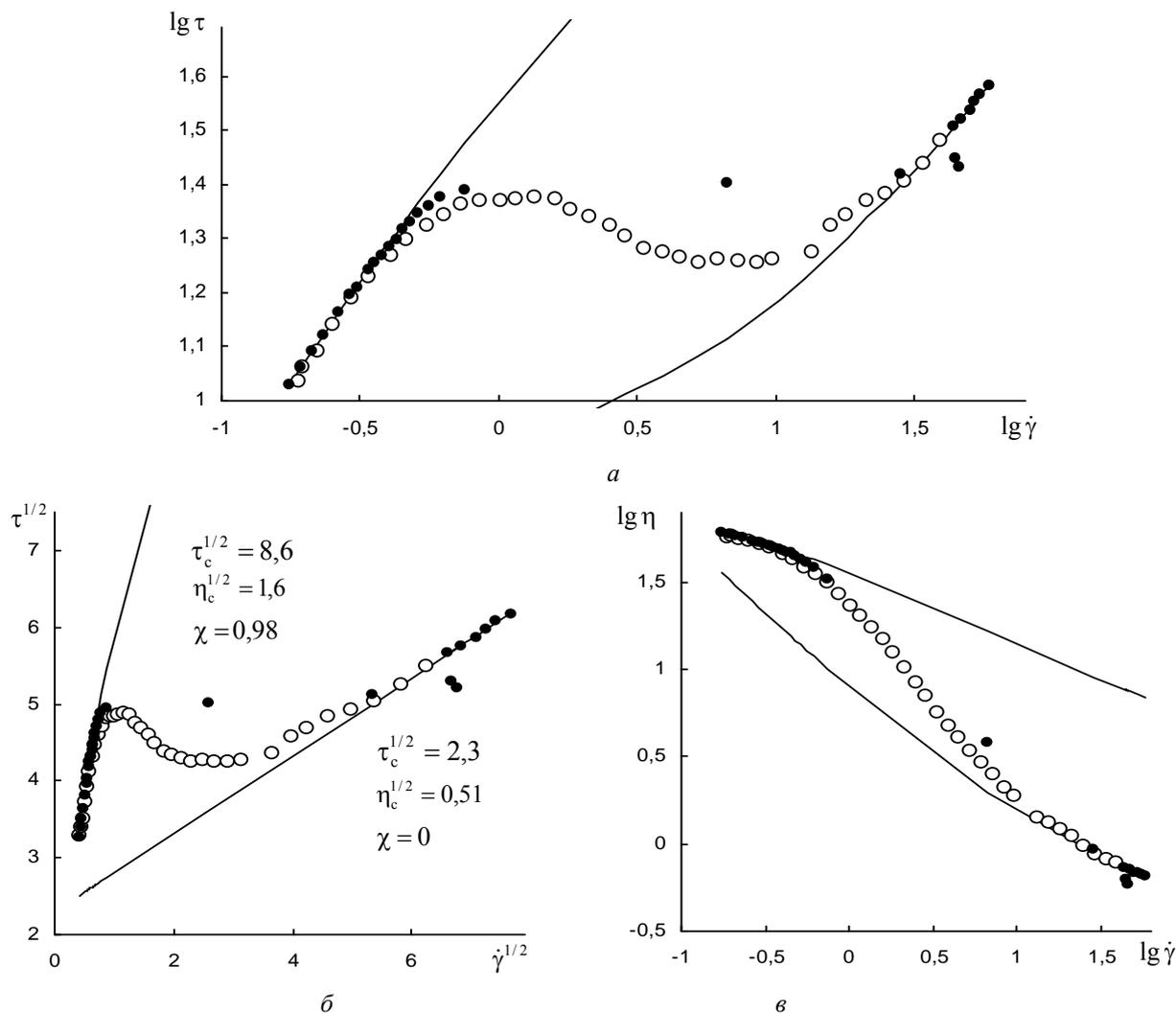


Рис. 6. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ CpyCl/NaSal при температуре 25 °С: *a* – кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах; *в* – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует псевдопластичному течению в районе низких скоростей и пластичному течению в районе высоких скоростей сдвига. Коэффициенты обобщенного уравнения течения указаны на графике

Был обнаружен значительный гистерезис кривых течения как в режиме измерений (CS), так и в режиме (CR). На рис. 6, *a* показана кривая течения при увеличении напряжения сдвига (точки) и кривая течения при уменьшении скорости сдвига (кружки), полученные в режиме измерения (CS) и в режиме измерения (CR), соответственно. Расчеты по обобщенному уравнению течения сделаны для режима (CS). На рис. 6, *б*, *в* хорошо виден не-ньютоновский характер течения на участках высоких и низких скоростей сдвига.

Заключение

Нами рассмотрено явление сдвигового расщепления в растворах червеобразных мицелл с точки зрения обобщенной модели течения. Обнаружено, что на участке низких скоростей сдвига кривая течения соответствует ньютоновскому или псевдопластичному течению, на участке высоких скоростей сдвига кривая течения соответствует пластичному течению и описывается уравнением Кэссона. На интервале скоростей между этими режимами течения наблюдается τ -псевдоплато при CS измерениях или волнообразная кривая при

CR измерениях, которая является признаком образования двух отдельных слоев с различной вязкостью и различной скоростью сдвига внутри слоя.

Особенности кривой течения на этом промежуточном интервале скоростей сдвига можно объяснить постепенным ростом более «быстрого» слоя при сохранении постоянной вязкости и скорости сдвига внутри слоя. После завершения формирования нового слоя в зазоре вискозиметра реализуется режим пластичного течения.

Список литературы / References

1. *Barnes H. A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
2. *Шапкина Ю. А., Филиппова О. Е., Смирнов В. А., Благодатских И. В., Чурочкина Н. А., Хохлов А. П.* Вязкоупругие свойства катионного поверхностно-активного вещества и его смеси с гидрофобно модифицированным полиакриламидом // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2005. Т. 47, № 11. С. 2013–2018. [*Shashkina Yu.A., Philippova O.E., Smirnov V.A., Khokhlov A.R., Blagodatskikh I.V., Churochkina N.A.* Viscoelastic properties of a cationic surfactant and its mixture with a hydrophobically modified polyacrylamide // *Polymer Sci. A.* 2005. Vol. 47, № 11. P. 1210–1216].
3. *Rothstein J. P.* Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions // *Rheology Reviews.* 2008. P. 1–46.
4. *Adams J. M., Fielding S. M., Olmsted P. D.* The interplay between boundary conditions and flow geometries in shear banding: Hysteresis, band configurations, and surface transitions // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2008. Vol. 151. P. 101–118.
5. *Cates M. E.* Flow behaviour of entangled surfactant micelles // *J. Phys. Cond. Matt.* 1996. Vol. 8. P. 9167–9176.
6. *Becu L., Anache D., Manneville S., Colin A.* Evidence for three-dimensional unstable flows in shear-banding wormlike micelles // *Phys. Rev. E* 76. 2007. Vol. 76. P. 011503-1–011503-12.
7. *Berret J.-F., Roux D. C., Porte G.* Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear // *J. Phys. II France.* 1994. Vol. 4. P. 1261–1279.
8. *Кирсанов Е. А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с. [*Kirsanov E. A. Tечenie dispersnyh i zhidkokristallicheskih sistem* (Flow of dispersed and liquid crystalline systems) / ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo : Ivanovo state university, 2006. 232 p. (in Russian)].
9. *Матвеевко В. Н., Кирсанов Е. А.* Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2011. Т. 52, № 4. С. 243–276. [*Matveenko V. N., Kirsanov E. A.* The viscosity and structure of dispersed systems // *Moscow University Chem. Bull.* 2011. Vol. 66, № 4. P. 199–228].
10. *Cappelaere E., Berret J. F., Decruppe J. P., Cressely R., Lindner P.* Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system: evidence of a shear-induced phase transition // *Phys. Rev. E.* 1997. Vol. 56, Iss. 2. P. 1869–1878.
11. *Yesilata B., Clasen C., McKinley G. H.* Nonlinear shear and extensional flow dynamics of wormlike surfactant solutions // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2006. Vol. 133. P. 73–90.
12. *Rolon-Garrido V. H., Perez-Gonzalez J., Vega Acosta Montalban L. A.* Vane rheometry of an aqueous solution of worm-like micelles // *Revista Mexicana de Fisica.* 2003. Vol. 49, Iss. 1. P. 40–44.

Поступила в редакцию 14.07.2013 г.