

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов

**ПРЕДЕЛЬНЫЕ ВЯЗКОСТИ И ПРЕДЕЛЬНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ СДВИГА
В ТЕЧЕНИИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

**LIMITING VISCOSITIES AND SHEAR PRESSURE LIMIT
IN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS**

Коломенский государственный педагогический институт,
кафедра химии и экологии. Коломна, Московская область
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

В рамках обобщённой модели течения структурированных систем даётся объяснение предельным вязкостям при нулевой и бесконечной скорости сдвига. Также обсуждается концепция предельного напряжения сдвига.

Ключевые слова: предельная вязкость, предельное напряжение сдвига.

Within the framework of generalized structured systems flow model, the explanation of limiting viscosities at the zero and infinite shear rate is given. The conception of shear pressure limit is discussed.

Key words: limiting viscosity, shear pressure limit.

Введение

По классификации П.А. Ребиндера все тела можно разделить на твердообразные и жидкообразные [1]. Течение жидкообразных тел происходит при сколь угодно малых напряжениях сдвига. Течение твердообразных тел начинается только при превышении некоторого предельного напряжения сдвига, который также называют пределом текучести. Это означает, что твердообразное тело находится в твердом состоянии ниже порогового значения τ_y и переходит в текучее состояние при $\tau > \tau_y$.

В историческом плане [2] пластичное течение рассматривалось как результат перехода из твердого в текучее состояние системы, например, идеальное пластичное течение Бингама: $\dot{\gamma} = (1/\eta_B)(\tau - \tau_B)$ при $\tau > \tau_B$. Г. Шрамм [3] отражает общее мнение, связывая предел текучести τ_y со структурой вещества. Предполагается, что все частицы связаны между собой, образуя сетку или каркас. Малые внешние силы производят упругую деформацию сетки (тела). При достаточно высоком напряжении сетка разрушается, ее отдельные элементы смещаются необратимо – система начинает течь. Таким образом, предел текучести можно связать с прочностью неразрушенной структуры. В англоязычной литературе параметр τ_y часто называют yield stress. «To yield» переводят [4] как «открыть путь к действию силы», то есть достижение некоторого порогового значения τ_y резко увеличивает текучесть вещества.

В словаре реологических терминов (Британские стандарты, 1975) предельное напряжение сдвига определено так: «напряжение, ниже которого вещество ведет себя как упругое тело и выше которого вещество ведет себя как жидкость с пластической вязкостью η_{PL} , так что $\tau = \tau_y + \eta_{PL}\dot{\gamma}$ ». Можно называть такую пороговую величину пределом текучести или статическим предельным напряжением τ_S .

С другой стороны, можно рассматривать параметр τ_y как коэффициент реологического уравнения, которое справедливо для стационарного, равновесного состояния течения. Тогда величина τ_y определяется экстраполяцией к нулевому значению скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Можно называть такую величину предельным напряжением сдвига (или динамическим предельным напряжением). В общем, значения τ_S и τ_y могут быть различны.

Пластичное поведение обычно описывают математической моделью

$$\tau^m = \tau_y^m + \eta_{pl}^n \dot{\gamma}^n, \quad (1)$$

где соответствующий выбор значений показателей степени позволяет получить известные уравнения течения.

Прямое определение τ_y зависит от чувствительности измерительного прибора. Если материал является истинно пластичным, то вязкость должна стремиться к бесконечности ($\eta \rightarrow \infty$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$). Барнес [4, 5, 6] утверждает, что существование τ_y не является реальным фактом, а есть следствие ограниченного интервала скоростей, доступного обычным вискозиметрам. Если интервал низких скоростей сдвига (или низких напряжений сдвига) недоступен для измерения, то создается впечатление бесконечного увеличения вязкости η по мере уменьшения $\dot{\gamma}$. Условность понятия «предельного напряжения» Скотт Блейр подчеркивает словами: « τ_y есть напряжение, ниже которого течение не наблюдается при данных условиях эксперимента».

Новые вискозиметры с фиксированным напряжением сдвига позволяют обнаружить течение со скоростями порядка 10^{-6} с^{-1} и изменение вязкости в сотни тысяч раз при увеличении напряжения сдвига. Таким образом, Барнес [5] считает, что в жидкостях со значительным сдвиговым разжижением предельное напряжение τ_y появляется как результат расчета в области средних и высоких скоростей сдвига по соответствующим реологическим уравнениям.

Существует также мнение [7], что пределом текучести можно считать ту узкую область напряжений сдвига, в которой эффективная вязкость скачкообразно уменьшается.

Жидкообразные тела имеют псевдопластичное поведение с конечной предельной вязкостью при бесконечно малой скорости сдвига, которое можно описать математической моделью

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) f(\dot{\gamma}), \quad (2)$$

где $f(\dot{\gamma}) = \begin{cases} 1, & \dot{\gamma} \rightarrow 0 \\ 0, & \dot{\gamma} \rightarrow \infty \end{cases}$.

Уравнение, выведенное Кроссом [8]

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m} \quad (3)$$

относится к этому типу. Выбирая напряжение сдвига τ как физическую величину, отвечающую за характер течения, сходную формулу предложил Метер [9].

Однако подобное простое реологическое поведение встречается не слишком часто. Для некоторых суспензий заряженных частиц наблюдается ньютоновское течение на конечном интервале низких скоростей сдвига. Ньютоновский режим течения при низких скоростях сдвига типичен также для растворов и расплавов полимеров.

Затем, при достижении определённой скорости начинается спад вязкости, иногда называемый «сдвиговым разжижением». В общем, «ньютоновский» интервал нельзя включать в аппроксимацию «предельным» уравнением течения вида (3).

На графиках течения суспензий иногда появляется участок ньютоновского течения и в области высоких скоростей сдвига. Обычно его трактуют как достижение минимальной вязкости полностью разрушенной структуры, то есть как течение суспензии без агрегатов. В некоторых суспензиях этот участок плавно переходит в участок повышения вязкости (дилатантное течение или «сдвиговое затвердевание»). Встречаются случаи резкого увеличения вязкости на промежуточном участке между двумя режимами сдвигового разжижения. Барнес [10] считает, что сдвиговое затвердевание должно наблюдаться в любых суспензиях.

Интересно, что в концентрированных растворах и расплавах полимеров никогда не достигается «ньютоновский» участок при высоких скоростях, напротив, достаточно часто появляется участок аномально резкого спада вязкости, названный «срывом» течения. При этом напряжение сдвига остаётся постоянным или даже уменьшается с увеличением скорости сдвига.

Таким образом, физический смысл понятий «предельная вязкость» и «предельное напряжение сдвига», возможность их экспериментального определения или расчёта остаются темой дискуссий. При дальнейшем анализе кривых течения будем использовать обобщённую модель течения структурированных систем [11].

Предельная вязкость и предельное напряжение сдвига при бесконечно низкой скорости сдвига

В качестве примера рассмотрим кривые течения, полученные из экспериментальных данных Барнеса и Вальтерса [4] для коммерческого адгезива на основе поливинилацетата (ПВА). Достаточно полное представление о реологии стационарного сдвигового течения можно получить, представляя экспериментальные результаты в четырёх различных системах координат (рис. 1).

Если единицы измерения представлены в одинаковом масштабе, то создаётся представление о «крутом» спаде вязкости с увеличением напряжения сдвига (рис. 1, б). Вертикальная штриховая линия указывает на начало спада вязкости, соответствующее напряжение сдвига можно назвать предельным напряжением. Можно также считать предельным напряжением то напряжение сдвига, которое соответствует границе между малым участком ньютоновского течения и участком спада вязкости (отмечено стрелкой).

Другим методом приближённого определения предельного напряжения является нахождение условного «плато» на графике зависимости $\log \tau$ от $\log \dot{\gamma}$ (рис. 1, в). Значение предельного напряжения сдвига показано штриховой линией.

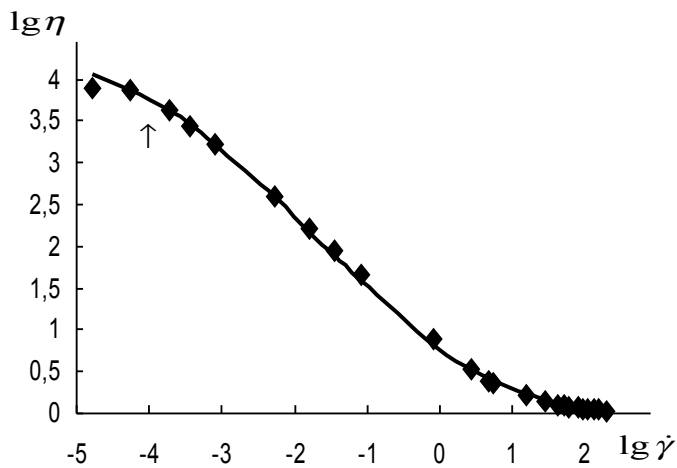
Расчёт предельного напряжения часто проводят, аппроксимируя экспериментальные данные с помощью реологического уравнения, включающего эту величину как

коэффициент. В корневых координатах для этого достаточно экстраполировать «прямолинейный» участок кривой течения до пересечения с осью напряжений сдвига.

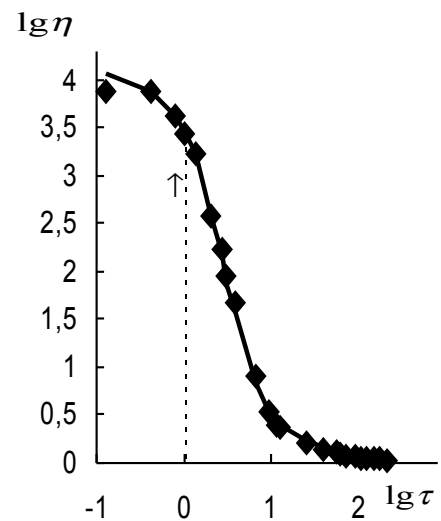
На рис. 1, *з* теоретическая кривая построена по обобщённому уравнению течения

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (4)$$

где $\tau_c^{1/2} = 1,56$; $\eta_c^{1/2} = 0,91$; $\chi = 0,0105$. Рассчитанное значение $\tau_c^{1/2}$ показано в виде белого ромба на графике. Оно практически совпадает со значением, полученным приближённо по экстраполяции «прямолинейного» участка кривой (показано стрелкой).



a
б



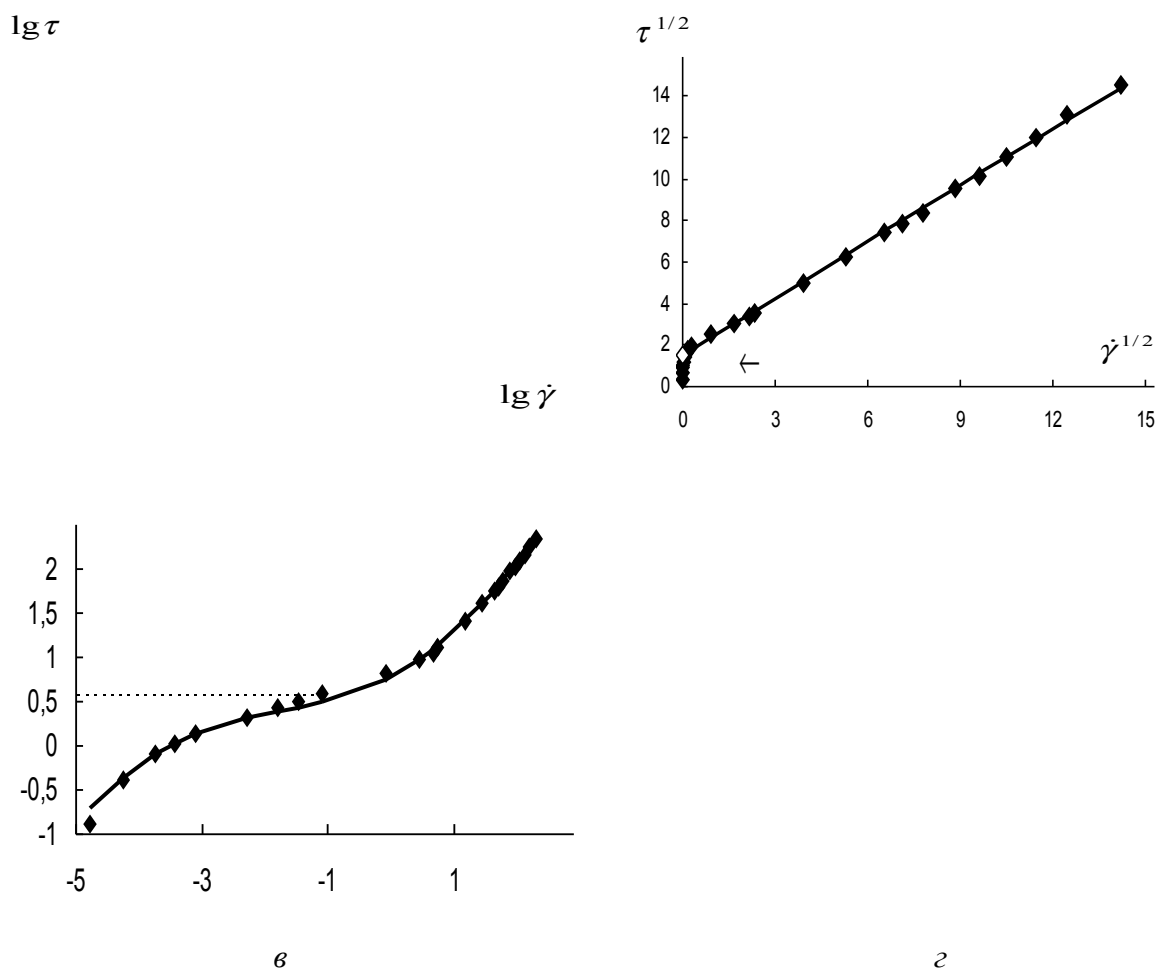


Рис. 1. Реологическое поведение суспензии поливинилацетата:

a – зависимость вязкости от скорости сдвига; *b* – зависимость вязкости от напряжения сдвига; *v* – зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига; *z* – кривая течения в корневых координатах

Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ в обобщённой модели течения показывает уровень агрегированности системы и приобретает смысл предельного напряжения только при коэффициенте $\chi = 0$. Очень малая рассчитанная величина коэффициента χ указывает на большие размеры агрегатов частиц в случае предельно низких скоростей сдвига.

Как видно из графиков (рис. 1, *v*, *z*) на кривых течения отсутствует участок ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига, то есть предельно низкая вязкость не достигается.

В работе Берда и Болмена [12] сравниваются раствор полимера с гибкими молекулами (Нейлон 6,6) и раствор полимера с молекулами-стержнями поли-*n*-фенилен-терефталамид (ПФТА). Кривые течения показаны на рис. 2.

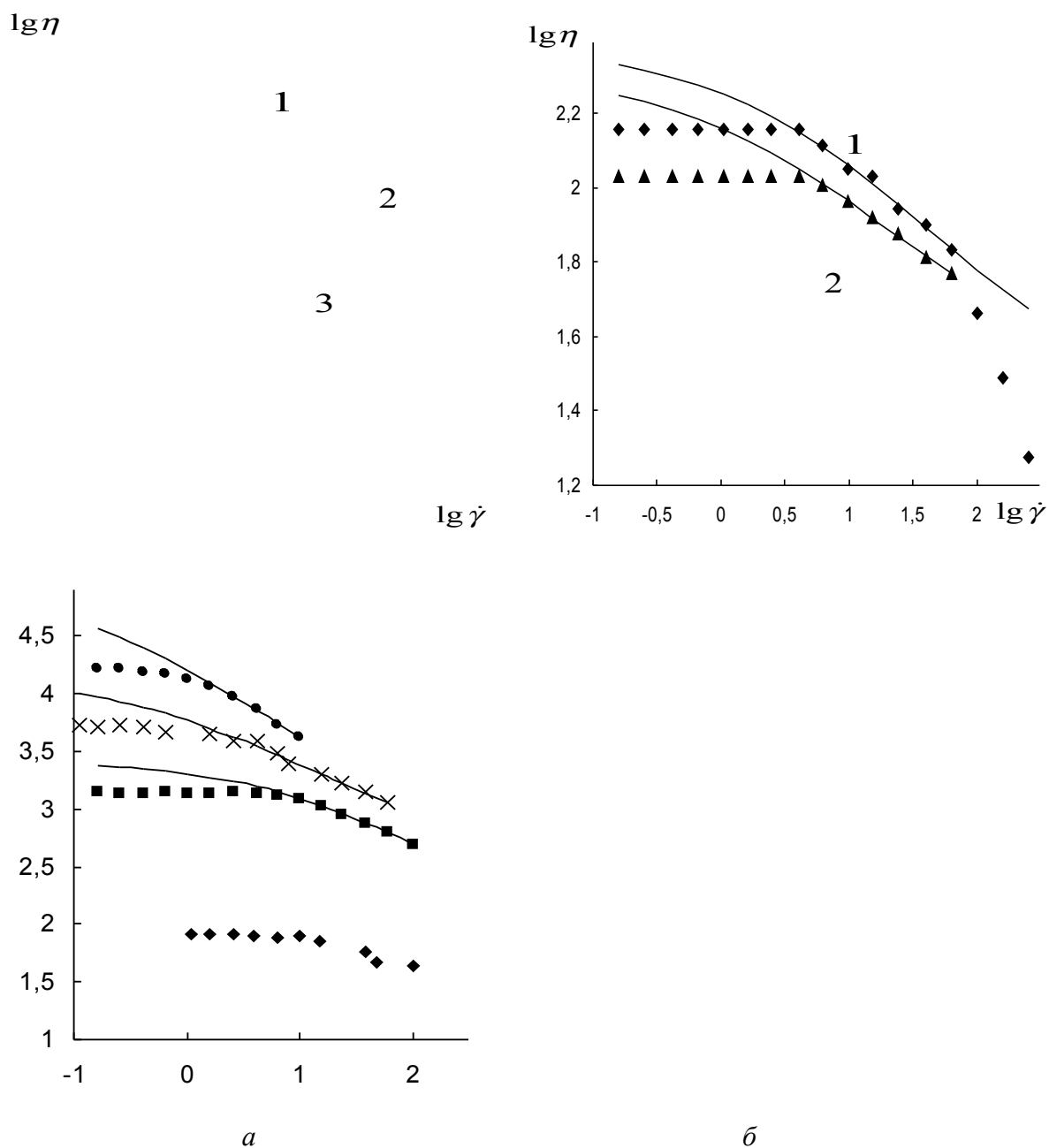


Рис. 2. Реологическое поведение растворов полимеров в концентрированной серной кислоте:
 а – ПФТА ($c = 0,117$ г/мл), молекулярная масса 32000 (1); 27600 (2); 12800 (3);
 б – Нейлон 6,6 ($c = 0,204$ г/мл), молекулярная масса 73200 (1); 66900 (2).
 Сплошные теоретические кривые соответствуют обобщённому уравнению течения

Предполагается, по анализу характеристической вязкости, что молекула ПФТА обладает достаточно большой жёсткостью, а молекула Нейлона 6,6 имеет гибкую цепь в конформации клубка. Измерение сдвиговой вязкости η и первой разности нормальных напряжений N_1 проведены в изотропных фазах ПФТА и Нейлона 6,6. Для растворов сходной массовой концентрации (Φ_w) и молекулярной массы (M) величины η и N_1 на порядок выше в ПФТА, чем в Нейлоне 6,6. Зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ одинаковы по форме

для этих растворов, они могут быть сведены к унифицированным (обобщённым) кривым течения с помощью подбора соответствующих параметров в приведенных координатах $[\eta / \eta(0) \text{ vs } \theta \dot{\gamma}]$. Этот факт авторы статьи [12] объясняют сходством процессов разрушения молекулярных зацеплений для обоих полимеров.

Кривые на рис. 2 отображают два режима течения: ньютоновское течение в интервале низких скоростей сдвига и псевдопластичное течение в интервале высоких скоростей сдвига, где наблюдается сдвиговое разжижение. Коэффициенты обобщённого уравнения течения представлены в табл. 1. Реологическое поведение раствора Нейлона 6,6 в серной кислоте очень сходно с поведением раствора ПФТА. Более четко выражен участок ньютоновского течения при низких скоростях сдвига и наблюдается эффект резкого уменьшения вязкости η с ростом $\dot{\gamma}$ при максимально высоких скоростях (рис. 2, б). Такая аномалия может быть связана как с резким изменением структуры, так и с приборным эффектом (см. [3] с.72).

Поскольку на этом аномальном участке напряжение сдвига остаётся постоянным при увеличении скорости, то возможно назвать его «срывом» течения.

Таблица 1

Сравнение коэффициентов реологического уравнения для полимеров с жесткими и гибкими цепями

Система ПФТА – серная кислота (стержни)					
Молекулярная масса \bar{M}_w	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	$\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}$
32000	182,8	15,7	0,64	301,3	285,6
27600	132,8	19,2	1,3	120,6	102,15
20200	238,7	6,45	5,2	52,4	45,9
Система Нейлон 6,6 – серная кислота (клубки)					
73200	41,7	4,75	3,82	15,7	10,9
66900	24,8	5,36	2,72	14,48	9,12

Существование двух режимов течения (ньютоновское течение и состояние сдвигового разжижения) можно объяснить следующим образом.

Допустим, что в результате теплового движения возникают и разрушаются зацепления макромолекул. Динамическое равновесие приводит к существованию агрегатов различных размеров; каждый агрегат можно представить в виде участка сетки сцепленных макромолекул. Эти агрегаты непрерывно возникают и исчезают, то есть являются «мгновенными» образованиями. Средний размер агрегатов остается постоянным при данной скорости; он увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе.

При очень низких концентрациях в предельно разбавленных полимерных растворах число агрегированных макромолекул пренебрежимо мало. С ростом концентрации средний размер агрегатов увеличивается, что приводит к увеличению вязкости как в режиме ньютоновского, так и неньютоновского течения.

Мы предполагаем, что для растворов макромолекул броуновское движение сегментов является доминирующим фактором. Это означает, что формирование агрегатов происходит за счет теплового движения, а разрушение агрегатов макромолекул происходит как за счет теплового движения, так и за счет разрывающих гидродинамических сил. Если размеры агрегата при данной скорости меньше критического размера, то агрегаты не разрушаются и течение остается ньютоновским на конечном участке низких скоростей сдвига.

Когда скорость увеличивается настолько, что гидродинамические силы начинают разрывать агрегаты макромолекул, то происходит переход из состояния ньютоновского течения в состояние сдвигового разжижения. Понятно, что чем выше концентрация, тем больше агрегаты и тем быстрее (при более низких скоростях) возникает переход к сдвиговому разжижению. Разрыв зацеплений под действием гидродинамических разрывающих сил приводит к уменьшению размеров агрегатов и, следовательно, к уменьшению вязкости.

Если допустить, что аномальное снижение величины τ при очень высоких скоростях сдвига не является приборным эффектом, то его можно объяснить либо изменением формы единиц течения, либо смещением состояния равновесия всей системы при резком уменьшении силы сцепления между макромолекулами.

Предельная вязкость и предельное напряжение сдвига при высоких скоростях сдвига

Очевидно, что вязкость при бесконечно высокой скорости сдвига может быть только расчётной величиной. В рамках обобщённой модели течения предельная вязкость описывается выражением

$$\eta_{\infty}^{1/2} = \eta_N^{1/2} = \eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} (1 - k\Phi)^{-A}. \quad (5)$$

Можно допустить, что уравнение (5) 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 в системе отсутствуют. Коэффициенты k и A 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.

Поэтому «ньютоновская» вязкость на участке высоких скоростей сдвига не является априори предельной вязкостью предельно разрушенной структуры. Рассмотрим примеры систем, где на участке высоких скоростей наблюдается участок постоянной вязкости или участок сдвигового затвердевания.

Этот участок появляется, например, в суспензии «уголь в масле» [13]. Суспензия уголь/масло содержала частицы нерегулярной формы с диаметром от 125 до 167 мкм. Дисперсионная среда представляла собой ньютоновское минеральное масло с вязкостью 0,11 Па·с. Система проявляет простое ньютоновское поведение в районе низких концентраций и приобретает неньютоновские свойства при увеличении концентрации. Течение было описано авторами [13] уравнением Гершеля – Балкли.

Кривые течения, показанные на рис. 3, а, аппроксимированы нами уравнением Кэссона, таким образом, существует тенденция к образованию пространственной сетки

по мере уменьшения скорости сдвига до нуля ($\chi = 0$). Значения вязкости на ньютоновских участках существенно больше, чем значения коэффициента вязкости Кэссона η_c , которые соответствуют предельно разрушенной структуре. Таким образом, ньютоновское течение при высоких скоростях присуще агрегированной системе, где средний размер агрегатов не изменяется с увеличением скорости сдвига, но сами агрегаты имеются. Выход на «ньютоновский» участок или начало сдвигового затвердевания (рис. 3, б, в) прослеживаются на кривых течения суспензии карбида кремния в силиконовом масле [14] и суспензии окиси титана в растворе полимера [15].

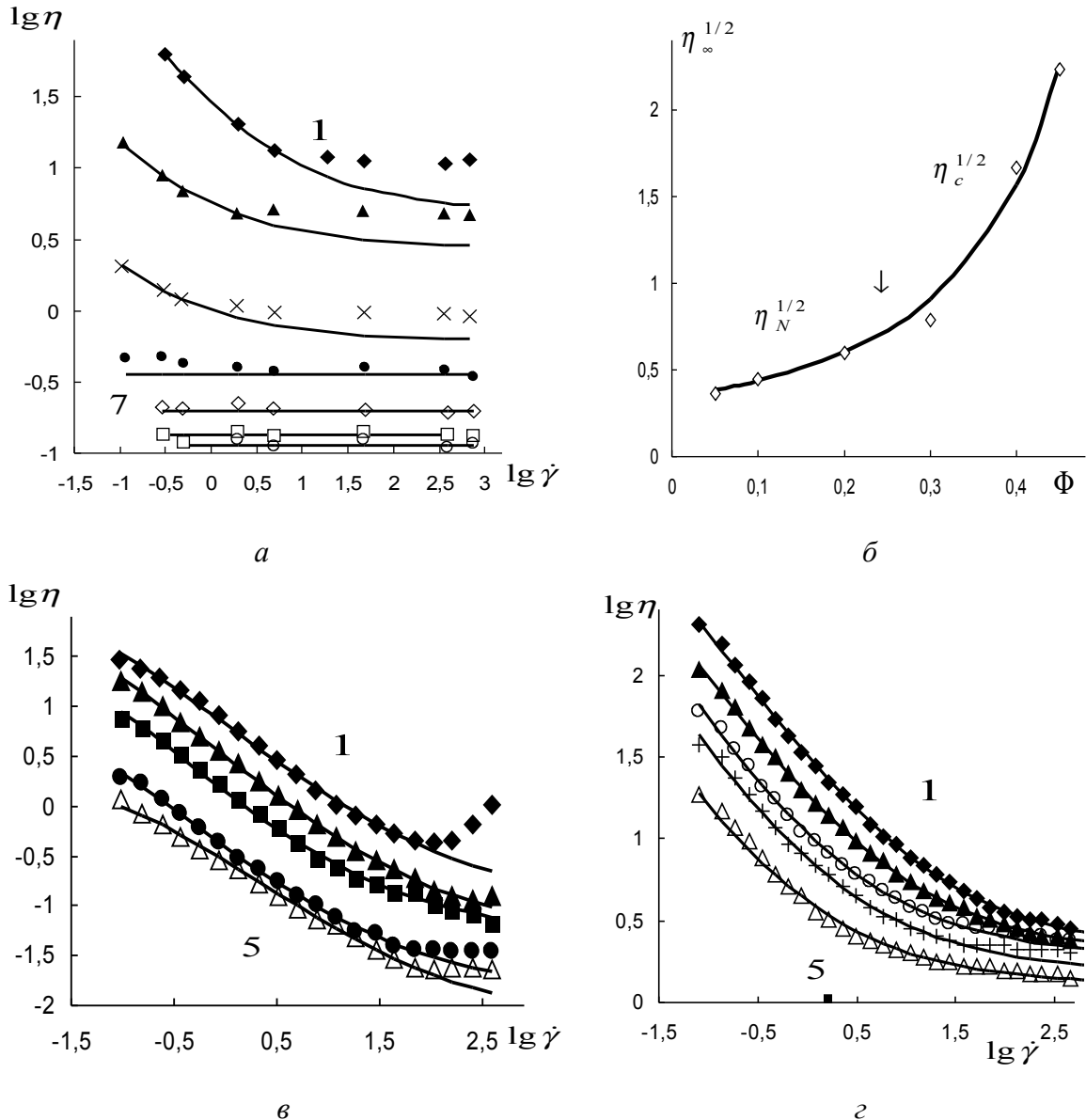


Рис. 3. Реологическое поведение суспензий с ньютоновским участком или с участком дилатантного течения при высоких скоростях сдвига:

а – суспензия угля в масле (S1-3) с размером частиц от 125 до 167 мкм; б – зависимость предельного коэффициента вязкости от объёмной концентрации в системе S1-3 ($k = 1,57$; $A = 1,56$); в – суспензия карбида кремния (0,2–2 мкм) в силиконовом масле; г – суспензия окиси титана (23 нм) в ньютоновском растворе полимера (полибутан / декалин). Сведения о кривых

течения приведены в табл. 2, 3, 4. Сплошные линии соответствуют обобщённому уравнению течения (4) или уравнению (5)

Сплошные теоретические кривые получены с помощью уравнения (4). Для аппроксимации выбирались только точки на участке сдвигового разжижения.

На рис. 3, б показано изменение предельной вязкости с ростом объёмной концентрации. Стрелкой отмечена граница между коэффициентом вязкости Ньютона и коэффициентом вязкости Кэссона. Теоретическая кривая соответствует уравнению (5).

Таблица 2

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии уголь / масло (S1-3). Узкое распределение частиц по размерам ($\chi = 0$)

Φ %	0,45	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05	0
$\tau_C^{1/2}$	3,18	0,711	0,212	0	0	0	0
$\eta_C^{1/2}$	2,23	1,67	0,788	0,597	0,444	0,366	0,337
кривая	1	2	3	4	5	6	7

Таблица 3

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии карбида кремния в силиконовом масле. Бинарное распределение частиц по размерам с двумя максимумами при 0,2 мкм и 2 мкм

Φ %	0,6	0,55	0,5	0,4	0,3
$\tau_C^{1/2}$	2,57	1,69	0,981	0,547	0,594
$\eta_C^{1/2}$	0,346	0,225	0,229	0,122	0,0854
χ	0,156	0,0938	0,034	0,0931	0,334
кривая	1	2	3	4	5

Таблица 4

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии окиси титана в ньютоновском растворе полимера (полибутан/декалин) с вязкостью 1,5 Па с.

Φ %	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01
$\tau_C^{1/2}$	4,48	3,025	1,899	1,508	0,906
$\eta_C^{1/2}$	1,45	1,42	1,39	1,25	1,14
χ	0,058	0,0405	0	0	0
кривая	1	2	3	4	5

Заключение

Понятие «предельное напряжение сдвига» не имеет однозначного толкования. Статическое предельное напряжение (или предел текучести) рассматривается как показатель перехода от твёрдого (или высоковязкого) состояния к текучему (или низковязкому) состоянию системы. Динамическое предельное напряжение рассматривается как коэффициент реологического уравнения, описывающего пластичное реологическое поведение системы. В рамках обобщённой модели течения коэффициент τ_c описывает уровень агрегированности системы и приобретает смысл предельного напряжения сдвига при переходе от псевдопластичного течения ($\chi > 0$) к пластичному течению ($\chi = 0$).

Истинная предельная вязкость η_∞ системы с полностью разрушенной структурой равна коэффициенту η_c обобщённого уравнения течения. Участки ньютоновского течения как при низких, так и при высоких скоростях сдвига соответствуют течению системы с агрегатами постоянного среднего размера.

Список литературы

1. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Химия, 1992. 414 с.
2. *Markovitz H.* // J. Rheology. 1985. Vol. 29. № 6. P. 777 – 798.
3. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М.: Колос, 2003. 312 с.
4. *Barnes H. A., Walters K.* // Rheol. Acta. 1985. Vol. 24. № 4. P. 323.
5. *Barnes H. A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
6. *Barnes H. A.* // Theoretical and Applied Rheology. Brussels, 1992. Vol. 2. P. 576.
7. *Малкин А. Я., Исаев А. И.* Реология : концепции, методы, приложения : пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
8. *Cross M.* // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20. P. 417.
9. *Hunter R. J.* Foundations of colloid science. Rheology of colloidal dispersions. Clarendon Press, Oxford. 1995. Vol. 2. Chapter 18. P. 922 – 1052.
10. *Barnes H. A.* // J. Rheology. 1989. Vol. 33. P. 329.
11. *Курсанов Е. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 21.
12. *Baird D., Ballman R.* // J. Rheol. 1979. Vol. 23. № 4. P. 505.
13. *Baloch M. K.* // Rheol. Acta. 1989. Vol. 28. P. 316.
14. *Xu X., Mei S., Ferreira J. M. F., Nishimura T., Hirotsuki N.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 277. P. 111.
15. *Harzallah O., Dupuis D.* // Rheol. Acta. 2003. Vol. 42. P. 10.

Поступила в редакцию 23.09.2009 г.