

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

СДВИГОВОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

THE SHEAR FLOW OF STRUCTURAL SYSTEMS

Коломенский государственный педагогический институт
Коломна, Московская область

Сделано описание равновесного и неравновесного сдвигового течения в рамках новой реологической модели. Предложена классификация течения структурированных систем.

The description of equilibrium and non-equilibrium shear flow was done in the framework of new rheological model. The flow classification of structural systems was proposed.

Ключевые слова: *сдвиговое течение, реологическая модель, структурированные системы.*

Key words: *shear flow, rheological model, structural systems.*

Введение

Недавно нами предложена новая концепция течения структурированных систем [1]. К этим системам можно отнести суспензии, эмульсии, растворы полимеров, мицеллярные растворы, при условии достаточно высокой их концентрации. Предложенный подход применим к лиотропным полимерным жидким кристаллам и амфифильным жидким кристаллам и даже к некоторым термотропным жидким кристаллам и расплавам полимеров.

Необходимость создания новой реологической модели обусловлена следующими обстоятельствами. К настоящему времени не существует единого мнения о механизме неньютоновского течения дисперсных систем. Предложены десятки уравнений течения $\tau(\dot{\gamma})$ или уравнений вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ или $\eta(\tau)$. Такие реологические уравнения могут включать в себя от двух до шести постоянных коэффициентов (реологических параметров). Кроме того, существует множество уравнений, связывающих вязкость с концентрацией $\eta(\Phi)$. Некоторые классы дисперсных систем принято описывать одним определённым уравнением течения, например, уравнение Гершеля-Балкли широко используется для описания пластичных смазок. Чаще, однако, для системы одного типа предлагают несколько разных моделей течения, например, существуют четыре модели для описания одного эксперимента для суспензии сферических частиц синтетического латекса в жидкой дисперсионной среде. Имеются системы, например, мицеллярные растворы и жидкие кристаллы, для которых вообще не определены реологические

уравнения. Таким образом, причины, которые подчиняют систему определенному уравнению течения, не имеют достаточного теоретического объяснения

Г. Б. Фройштеттер в своей книге [2] прямо утверждает, что «реологические модели, как известно, не являются физическими законами, а представляют собой эмпирические и полуэмпирические приближения, описывающие кривые течения в определенном интервале скоростей сдвига».

Отметим достоинства и недостатки наиболее популярных реологических уравнений. Уравнение Эйнштейна пригодно только для предельно низких концентраций дисперсной фазы. Уравнение Кригера-Догерти для зависимости вязкости от концентрации $\eta(\Phi)$ справедливо уже для достаточно больших концентраций, но только при ньютоновском режиме течения. Уравнение Бингама имеет достаточное микро-реологическое обоснование, но плохо подтверждается экспериментально на приемлемом интервале напряжений сдвига. Уравнения Гершеля-Балкли, Оствальда, Сиско, Шульмана, Кригера-Догерти не имеют микро-реологического обоснования, хотя широко используются при описании текучих систем независимо от их физико-химической природы. Уравнение Джиллеспи имеет микро-реологическое обоснование, но практически не используется при анализе эксперимента ввиду плохого сходства с экспериментом. Уравнение Кросса имеет неплохое обоснование, объясняет псевдопластичное течение, но не описывает пластичное. Уравнение Кэссона имеет достаточно хорошее микро-реологическое обоснование, описывает нелинейное пластичное, но не способно описать псевдопластичное течение.

Учитывая критерии Кросса-Ченга можно сформулировать требования к новому реологическому уравнению: оно должно быть получено из микро-реологической модели; описывать экспериментальные данные одновременно для пластичного и псевдопластичного течения лучше других уравнений; охватывать максимально широкий круг дисперсных систем и широкий диапазон концентраций; иметь минимально возможное число независимых параметров (коэффициентов реологического уравнения).

Описание реологической модели

Предложенный нами механизм течения [3] состоит в диссипации энергии вязкого трения 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. Таким образом, мы поддерживаем представления П. А. Ребиндера [4] о разрушении агрегатов как основной причине снижения вязкости по мере увеличения скорости сдвига. Реологическая модель представляет собой обобщение микро-реологической модели Кэссона [5], распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов (на базе модели Кросса [6]). Обобщенное уравнение Кэссона приближается к статусу «физического закона», поскольку его коэффициенты имеют ясный физический смысл, а его действие распространяется на широкий круг структурированных систем, от красок и нефти до латексов и жидких кристаллов.

Обобщенное уравнение Кэссона состоит из двух частей:

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

Первое слагаемое можно приписать потерям энергии при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц.

При этом форма, размеры частиц и природа сил сцепления между частицами не имеют существенного значения. В этом смысле, обобщённое уравнение Кэссона имеет универсальный характер и пригодно для описания структурированных систем различного происхождения.

В реологическом уравнении коэффициент вязкости Кэссона равен

$$\eta_c = \eta_o (1 - k_1 \Phi)^{-A_1^*}. \quad (2)$$

Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ описывается формулой

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right]. \quad (3)$$

Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц. Он определяет пластичное или псевдопластичное поведение структурированной системы. Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ характеризует степень агрегированности системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \rightarrow 0$.

Обобщенное уравнение Кэссона сводится к уравнению Ньютона или к уравнению Кэссона при нулевом значении одного из трёх реологических коэффициентов. Таким образом, оно описывает ньютоновское течение; нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение структурированных систем. Сдвиговое разжижение, то есть, уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига, в рамках представленной модели объясняется только разрушением агрегатов частиц. Броуновское движение может влиять на размеры и количество агрегатов, то есть, на величину коэффициента τ_c , но его наличие или отсутствие не изменяет сам механизм течения. Ориентирующее действие течения учтено в функции распределения агрегатов (модельных цилиндров) по осевому отношению и влияет только на значения коэффициентов реологического уравнения.

По нашему мнению, гидродинамические эффекты разделяются на гидродинамическое взаимодействие движущихся частиц (или агрегатов) и на действие растягивающих гидродинамических сил, которые разрывают агрегаты. Первый эффект приводит к увеличению вязкости за счёт перекрывания полей течения вокруг частиц, которые проходят в непосредственной близости друг от друга в процессе сдвигового течения (что определяет величину коэффициента η_c). Второй эффект вызывает разрыв достаточно больших агрегатов за счёт сил Стокса, в результате чего уменьшается диссипация энергии вязкого трения (что определяет величину коэффициента τ_c).

Коэффициент k_1 связан только с гидродинамическим взаимодействием отдельных частиц, не имеет никакого отношения к упаковке частиц, как в агрегатах, так и в системе в целом. Коэффициент k_1 имеет одно и то же значение как при высоких, так и при низких концентрациях дисперсной фазы, то есть на интервале скоростей ньютоновского течения и на интервале скоростей неньютоновского течения.

Кинетические уравнения позволяют связать коэффициенты реологического уравнения с характеристиками процесса разрушения-восстановления агрегатов в процессе сдвигового течения. При этом число частиц во всех агрегатах N_2 (в единице объема) определяется через константу скорости формирования агрегатов (\tilde{k}_2), константу

скорости спонтанного разрушения агрегатов (\tilde{k}_0) и константу скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил ($\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}$). Таким образом, скорость агрегирования равна

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

где N – полное число частиц в единице объема. Скорость агрегирования в равновесном состоянии ($dN_2/dt = 0$), отсюда $\frac{N_2^*}{N} = \frac{k_2}{k_1\dot{\gamma}^{1/2} + k_0}$. Учитывая ранее полученное

обобщение Кэссона, можно получить соотношения $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, $\tau_c^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1)$, где параметр B зависит от объёмной концентрации Φ [7].

Уравнения реологической модели использованы для анализа течения широкого круга структурированных систем, а именно: синтетические латексы, стабилизированные электростатически или стерически в водных растворах или в органических жидкостях; суспензии красителей; цементные и гипсовые растворы; глины и гуминовые вещества; водные суспензии мела, угля; частицы различной природы в органических и полимерных жидкостях; минеральные пасты; пищевые пасты; человеческая кровь; пластичные смазки; парафинсодержащие системы, в том числе, высокопарафинистая нефть; растворы полимеров (с гибкими, стежнеобразными и разветвлёнными макромолекулами); эмульсии; микроэмульсии; суспензии волокон; мицеллярные растворы; полимерные лиотропные жидкие кристаллы; амфифильные лиотропные жидкие кристаллы; термотропные холестерические жидкие кристаллы; некоторые расплавы полимеров (всего около 120 систем).

Классификация видов течения

Реологическое поведение структурированных систем будем считать простым, если на измеренном интервале скоростей сдвига существует один режим течения. Режим течения описывается определенным уравнением течения с некоторыми постоянными реологическими коэффициентами. Реологическое поведение будем считать сложным, если на измеренном интервале скоростей сдвига существуют два (или три) режима течения, которые описываются разными уравнениями течения.

Структурированная система состоит из частиц (твёрдых частиц, капель, мицелл или макромолекул), которые способны объединяться в агрегаты, причем агрегаты движутся как единое целое в течение некоторого времени в процессе сдвигового течения. Структурированная система становится неструктурированной при значительном снижении концентрации дисперсной фазы.

Существуют три состояния течения: равновесное, неравновесное и квазиравновесное, что связано с конечным временем, которое требуется для разрушения или объединения агрегатов при измерении скорости сдвига. Все структурированные системы в определенной степени обладают тиксотропными свойствами.

С точки зрения экспериментатора система достигает равновесного состояния течения, если в данном эксперименте измеряемая величина не изменяется далее с течением времени. При некотором постоянном времени измерения t_m измеренная кривая течения $\tau(\dot{\gamma})$ может быть как равновесной, так и неравновесной. Это зависит от динамики процессов объединения и разрушения при данной скорости сдвига.

С точки зрения реологической модели течение является равновесным при условии баланса между процессом разрушения и процессом восстановления агрегатов при фиксированной скорости сдвига. Можно ввести коэффициент отклонения от равновесия ξ , который описывает отклонение числа агрегированных частиц (или среднего размера агрегата) от равновесной величины. Расчёт показывает, что $\xi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}}$, где звёздочкой обозначено равновесное состояние течения.

При этом $dN_2/dt = N\tilde{k}_2(1-\xi)$, то есть при равновесии $\xi = \xi^* = 1$. Течение будем считать квазиравновесным при условии, что каждое измерение на кривой течения происходит на одинаковом удалении от равновесного состояния течения. При этом $dN_2/dt = const$, $\xi = const$. Следовательно, при квазиравновесном течении кривая течения описывается обобщённым уравнением Кэссона, но с другой величиной коэффициентов. Если $\xi > 1$, то преобладают агрегаты больших размеров, если $\xi < 1$, то преобладают агрегаты малых размеров.

По известным литературным данным большинство измерений проводится однократно при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (или напряжения сдвига τ), то есть в опыте $1 \uparrow$. В этом случае весьма вероятно возникновение неравновесного состояния течения на участке низких скоростей сдвига и последующий переход к равновесному состоянию уже на участке высоких скоростей сдвига (рис. 1, а). Преобладание крупных агрегатов на начальном этапе измерений, по нашему мнению, может привести к аномалиям течения, в частности, к «сверханомалии вязкости» или к «плато на кривой $\tau(\dot{\gamma})$ ».

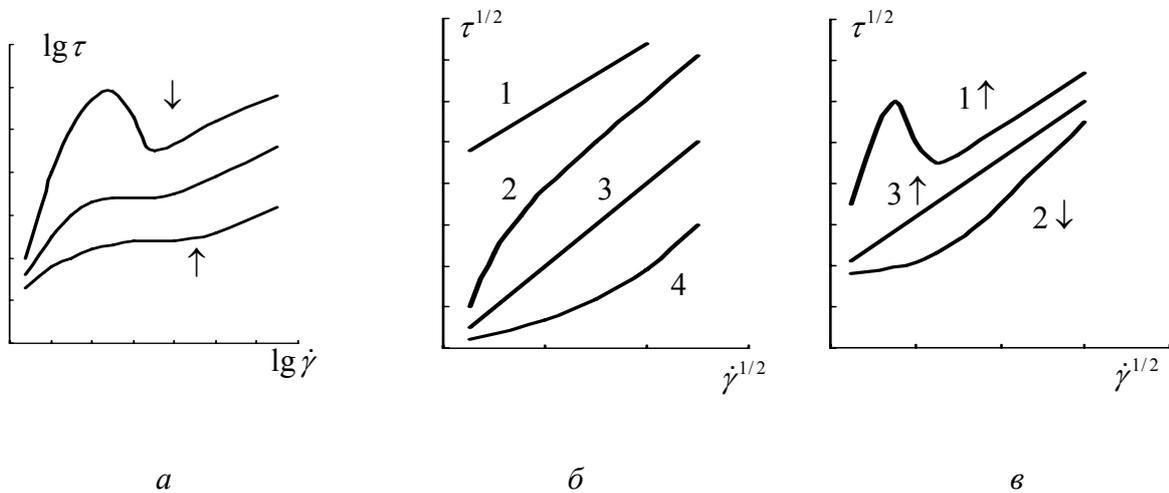


Рис. 1. Различные состояния сдвигового течения

Равновесное состояние течения показано на рис. 1, б и соответствует следующим видам течения: пластичное течение 1 (уравнение Кэссона, $\chi = 0$); псевдопластичное течение 2 (обобщенное уравнение Кэссона, $\chi > 0$); ньютоновское течение 3 (уравнение Ньютона, $\eta_N = const$). В некоторых случаях дилатантное течение 4 также может быть равновесным; оно связано с формированием структуры, индуцированной сдвигом (SIS).

В серии опытов $1 \uparrow 2 \downarrow 3 \uparrow 4 \downarrow \dots$ при $t_m = const$ могут быть получены кривые течения, неравновесные на участке низких скоростей, квазиравновесные на участке высоких скоростей сдвига ($1 \uparrow$ при $\xi > 1$, $2 \downarrow$ при $\xi < 1$). При этом возникает гистерезис кривых течения ($\uparrow \downarrow$), который описывается коэффициентом отклонения от равновесия $\xi = \tau_c \downarrow / \tau_c \uparrow$. Кривые $3 \uparrow$, $5 \uparrow$ и далее в таком эксперименте описывают состояние течения, близкое к равновесному (рис.1, в). Такое поведение типично для высокопарафинистой нефти и пластичных смазок [8].

Таким образом, простое реологическое поведение включает четыре вида течения: псевдопластичное, которое описывается обобщенным уравнением Кэссона; пластичное, которое описывается обычным уравнением Кэссона; ньютоновское, которое описывается уравнением Ньютона; дилатантное, которое, в общем, не имеет удовлетворительного теоретического описания.

Сложное реологическое поведение включает в себя два и более вида (или режима) течения на полном интервале скоростей сдвига.

На рис. 2, а показана схема течения, где имеется участок ньютоновского течения (символ N) при низких скоростях и участок псевдопластичного (или пластичного) течения при высоких скоростях (символ C , для течения, описываемого обобщенным уравнением Кэссона). Такое поведение наблюдается при течении растворов и расплавов полимеров, некоторых суспензий заряженных частиц.

Надо отметить, что любые «предельные» уравнения, например, обобщенное уравнение Кэссона, уравнение Кросса, уравнение Кригера-Догерти, не могут описывать участок ньютоновского течения, где вязкость постоянна по определению.

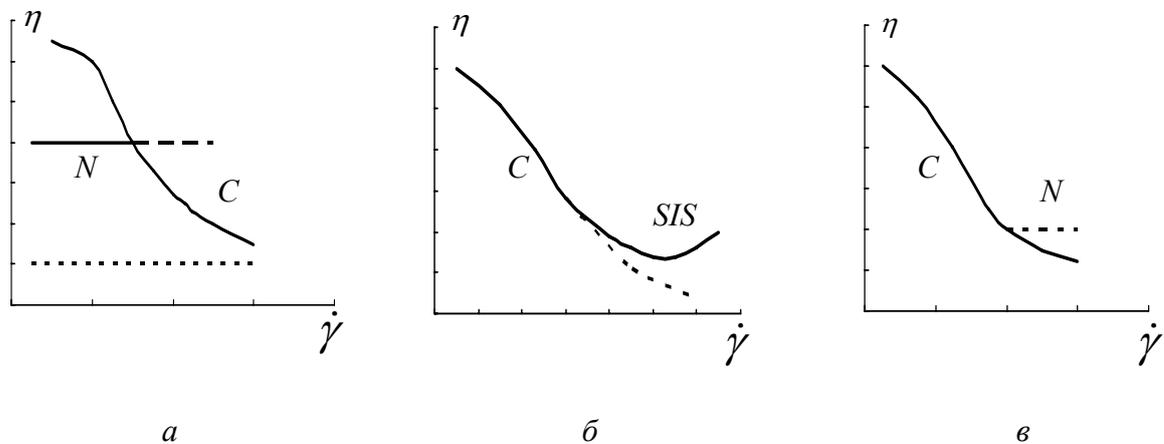


Рис. 2. Кривые с двумя режимами течения

На рис. 2, б показан переход псевдопластичного течения в дилатантное течение, предположительно, за счет образования SIS . Такие кривые были получены для высококонцентрированных суспензий и некоторых мицеллярных растворов [9]. Рис. 2, в демонстрирует достаточно редкий случай возникновения участка ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига, наблюдаемый, например, для суспензии угля в масле или для суспензии волокон.

Мы предполагаем, что этот участок появляется в начале «сдвигового затвердевания» и является промежуточным между «сдвиговым разжижением» и «сдвиговым затвердеванием» (рис. 2, б). В то же время, участок реального ньютоновского течения

при высоких скоростях иногда наблюдается при достаточно низких концентрациях дисперсной фазы (близких к той концентрации, при которой существует ньютоновское течение на всём интервале скоростей).

Отметим, что ньютоновское течение, представленное на рис. 2, *а* соответствует течению агрегированной системы при постоянной средней величине агрегата. Ньютоновское течение полностью дезагрегированной суспензии условно показано нижней пунктирной линией (при этом $\eta_N = \eta_c = \eta_\infty$).

При течении некоторых высококонцентрированных систем наблюдаются два режима течения, которые описываются обобщённым уравнением Кэссона, но с разными значениями коэффициентов. Такое поведение отмечено для эмульсий, суспензий крупных волокон и полимерного лиотропного жидкого кристалла гидроксипропилцеллюлозы [10,11]. Величина χ на участке низких скоростей всегда очень мала, что вызывает на тенденцию образования агрегата неограниченного размера (рис. 3, *а*).

Для растворов полимеров и некоторых суспензий отмечено резкое снижение экспериментальных значений τ по отношению к теоретической кривой при высоких скоростях и высоких концентрациях дисперсной фазы (рис. 3, *б*). Пока неясно, связан ли этот эффект с изменением характера течения или является «приборным артефактом». Аналогичное явление аномально резкого снижения вязкости при практически постоянном значении напряжения сдвига наблюдается в расплавах полимеров и носит название «срыва». Однако участок монотонного увеличения напряжения сдвига хорошо описывается обобщённым уравнением Кэссона.

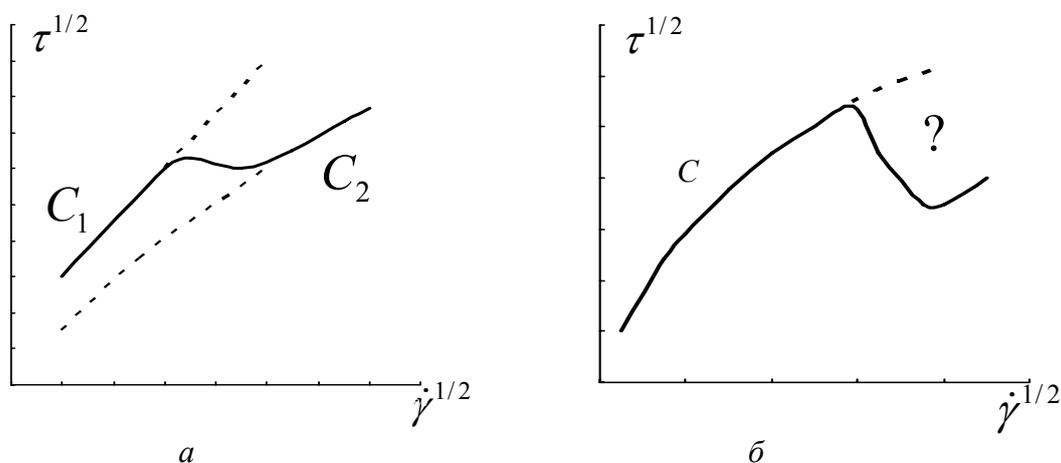


Рис. 3. Кривые течения в координатах Кэссона:

а – два режима течения, описываемые обобщённым уравнением Кэссона с различными коэффициентами; *б* – отклонение от теоретической кривой на участке высоких скоростей сдвига при высоких концентрациях дисперсной фазы

Кривые течения с тремя режимами обычно встречаются [9] при исследовании мицеллярных растворов (рис. 4). Во всех этих случаях между двумя обычными режимами течения появляется участок резкого увеличения вязкости, который мы связываем с возникновением вторичной структуры, индуцированной сдвигом (*SIS*). По-видимому, при достаточно большой скорости сдвига изменяются условия сцепления частиц и возникают агрегаты более крупного размера.

В одной и той же системе могут реализоваться разные виды течения в зависимости от концентрации дисперсной фазы или величины сцепления между частицами. Одинаковые виды течения возникают в системах различной физико-химической природы (суспензии, эмульсии, жидкие кристаллы).

Наличие разных видов течения на разных интервалах скорости сдвига у конкретной структурированной системы не позволяет проводить классификацию по виду системы (например, ньютоновская, пластичная или псевдопластичная жидкости).

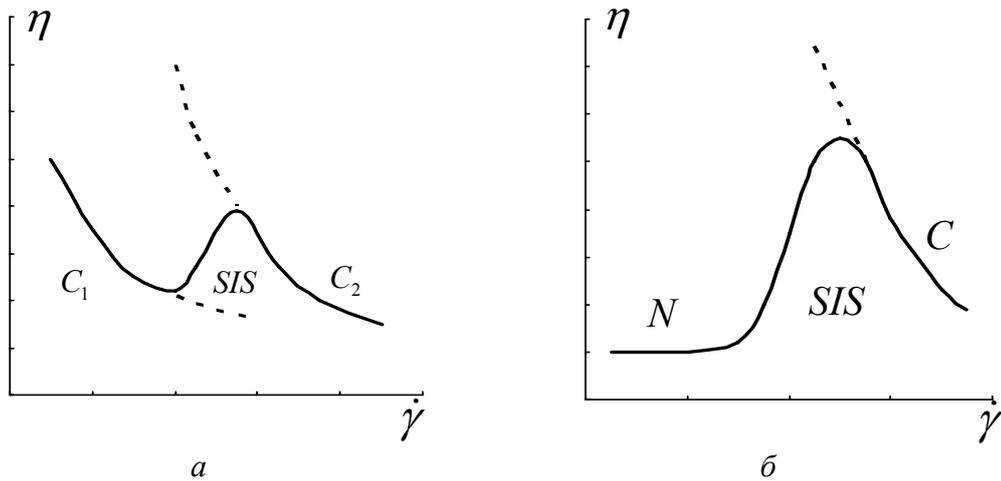
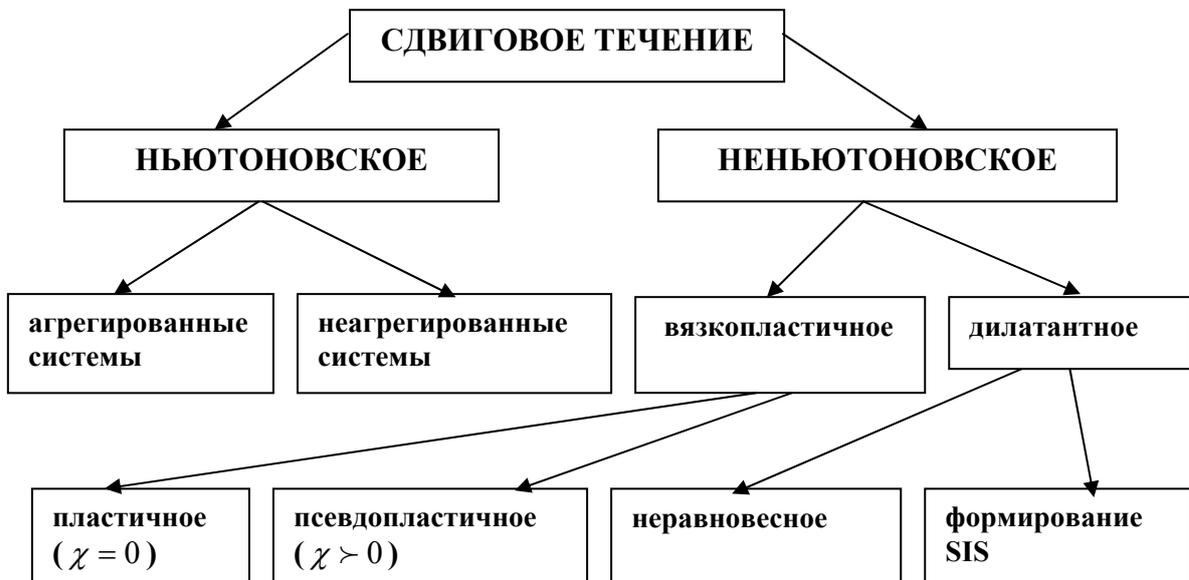


Рис. 4. Кривые течения с тремя режимами течения

Можно предложить следующую классификацию сдвигового течения структурированных дисперсных систем по виду течения.



Классификация производится по виду течения, но не по виду дисперсной системы (или виду структурированной жидкости).

Сделаем некоторые предположения о причинах появления нового режима течения в определенных структурированных системах (эмульсии, волокна) при высоких скоростях сдвига и достаточно высокой концентрации дисперсной фазы. Оба режима описываются обобщенным уравнением Кэссона; обозначим режим в области низких скоростей сдвига как $C(1)$, в области высоких – $C(2)$.

Анализ кривых показывает, что между коэффициентами реологического уравнения существуют соотношения: $\tau_c^{1/2}(1) < \tau_c^{1/2}(2)$, $\eta_c^{1/2}(1) > \eta_c^{1/2}(2)$, $\chi(1) \ll \chi(2)$.

Приближение среднего поля приводит к уравнению $\eta_\infty = \eta_0(1 - k\Phi)^{-A^*}$ как для псевдопластичного, так и для ньютоновского течения [1, 3]. Но экспериментальные данные показывают, что для достаточно высоких концентраций это уравнение справедливо только в интервале низких скоростей сдвига (режим $C(1)$). В области высоких скоростей величина коэффициента η_c изменяется нерегулярно и незначительно при увеличении концентрации Φ (режим $C(2)$).

Со структурной точки зрения отличие области высоких скоростей сдвига от области низких скоростей состоит в упорядоченности анизометричных единиц течения (агрегатов или частиц) вдоль направления течения при высоких скоростях. При достаточно высокой концентрации это приводит к ограничению свободного вращения анизометричных агрегатов. Возникшая анизотропия структуры проявляется в анизотропии оптических свойств, например, в картине светорассеяния. При низких скоростях или низких концентрациях структура, в целом, изотропна, поскольку агрегаты могут вращаться достаточно свободно.

Модель Кэссона предусматривает свободное вращение идеальных длинных цилиндров. Если свободное вращение реальных агрегатов существенно ограничено, то соответствующие расчеты для коэффициентов реологического уравнения ($\eta_c(\Phi)$ или $\tau_c(\Phi)$) могут оказаться неточными. Приближение среднего поля кажется справедливым только для изотропной структуры.

Эти соображения можно условно представить в виде схемы (рис. 5).

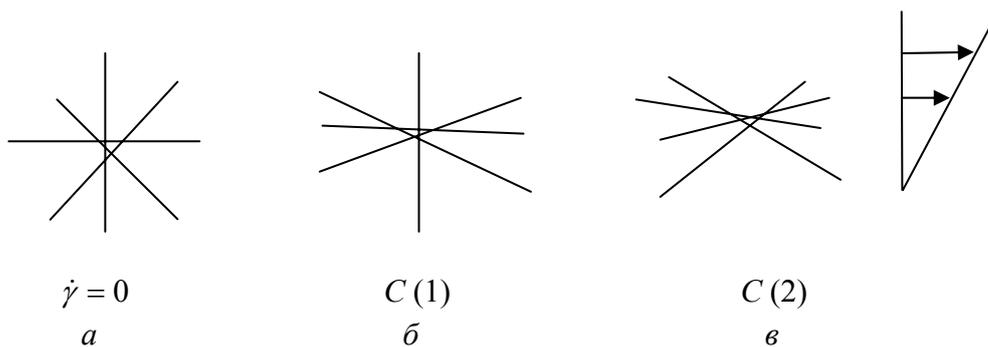


Рис. 5. Ориентация удлиненных анизометричных единиц течения:
 а – состояние покоя; б – область низких скоростей сдвига при условии свободного вращения;
 в – область высоких скоростей сдвига при ограничении вращения анизометричных единиц течения

В качестве примеров к теоретическим рассуждениям приведём графики (рис. 6) для суспензии длинных волокон [12] и для расплава полимера [13].

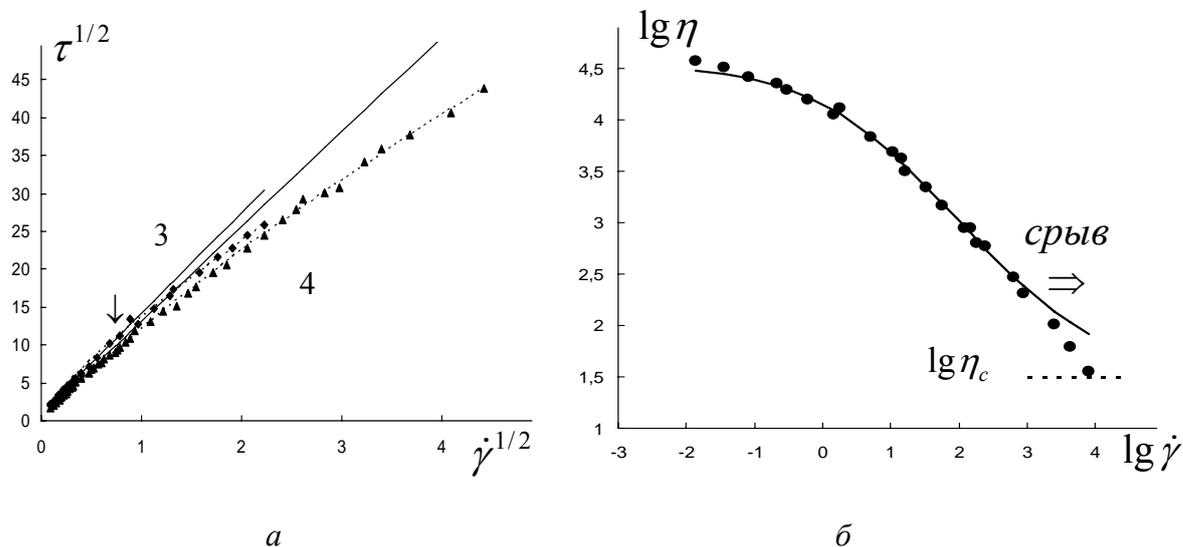


Рис. 6. Кривые течения:

a – виниловые волокна размером 1280x11,3 мкм в силиконовом масле, где имеются два режима, описываемые обобщённым уравнением Кэссона, при низких скоростях и при высоких скоростях сдвига [12]; *б* – расплав полиэтилена низкой плотности при 150 °С [13]. Стрелкой отмечена граница начала «срыва». Указано значение коэффициента вязкости Кэссона. Участок ньютоновского течения при низких скоростях не показан

Список литературы

1. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
2. Фройштетер Г. Б., Трилский К. К., Ишук Ю. Л., Ступак П. М. Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок / Под ред. Г. В. Виноградова. М.: Химия, 1980. 176 с.
3. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. Вып. 1/2. С. 21.
4. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. // Колл. журнал. 1955. Т. 17. № 2. С. 107.
5. Casson N. // Rheology of disperse systems / Ed. C. C. Mill. London: Pergamon Press, 1959. P. 84.
6. Cross M. // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20. P. 417.
7. 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.
8. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 363.
9. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2007. Вып. 2. С. 54.

- ~~~~~
10. *Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2008. Вып. 1. С. 14.
 11. *Кирсанов Е. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. Вып. 2(8). С. 57.
 12. *Kitano T., Kataoka T.* // Rheol. Acta. 1981. Vol. 20. P. 390.
 13. *Виноградов Г. В., Забугина М. П., Константинов А. А. и др.* // Высокомол. соед. 1964. Т. 6. С. 1646.

Поступила в редакцию 14.10.2008 г.