



М
И

И
М

Р
И

Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеевко

**Неньютоновское
поведение
структурированных систем**

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2016

УДК 541.182.022: 532.135

ББК 22.3

К43

Рецензенты: д.х.н., профессор В.В. Назаров;

д.х.н., профессор А.Е. Чалых.

К43 Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н.

Неньютоновское поведение структурированных систем

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 384с. ISBN 978-5-94836-461-2

Неньютоновское поведение структурированных систем проявляется в изменении вязкости при изменении скорости сдвигового течения. Структурная реологическая модель объясняет явление неньютоновского течения в суспензиях, эмульсиях, мицеллярных растворах, растворах и расплавах полимеров, а также в жидких кристаллах.

Полученные реологические уравнения описывают вязкость и силы упругости при стационарном течении, вязкие и упругие характеристики при сдвиговых колебаниях. Структурный подход является альтернативой классической теории вязкоупругости и связывает изменение вязкости с изменением структуры вещества. Коэффициенты полученных уравнений прямо связаны со структурой и физико-химическими свойствами структурированных систем. Рассмотрены практически важные системы: полимеры и композитные материалы, нефть и буровые растворы, тиксотропные красители и кровь.

Книга может быть полезной для ученых и специалистов в области физико-химии дисперсных систем, коллоидной химии и физикохимии полимеров, медицины.

Авторы благодарны рецензентам за сделанные ценные замечания. С учетом высказанных замечаний материал, представленный в книге, выглядит более стройно и выделяет собственный вклад авторов в развитие теории неньютоновского течения дисперсных систем с большим акцентом.

УДК 541.182.022: 532.135

ББК 22.3

© 2016, Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н.

© 2016, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-461-2

Содержание

Предисловие.....	7
Введение.....	9
Глава 1. Особенности неньютоновского течения.....	15
1.1. Вязкость и упругость.....	15
1.2. Сдвиговое течение.....	17
1.3. Реологические измерения.....	19
1.4. Сферические частицы в вязкой жидкости.....	22
1.5. Кривые течения и кривые вязкости.....	26
1.6. Реологические уравнения для дисперсных систем.....	27
1.7. Предельное напряжение сдвига, или предел текучести.....	31
1.8. Структурное обоснование реологических моделей.....	33
1.9. Структура суспензий и силы взаимодействия между частицами.....	38
1.10. Зависимость вязкости суспензии от концентрации.....	44
1.11. Полная реологическая кривая.....	47
1.12. Явление тиксотропии.....	48
1.13. Концепции течения дисперсных систем.....	51
1.14. Растворы и расплавы полимеров.....	52
1.15. Жидкокристаллические растворы полимеров со стержнеобразными молекулами.....	54
1.16. Течение термотропных жидких кристаллов.....	56
1.17. Общие представления о течении дисперсий.....	56
1.18. О проблеме неньютоновского течения.....	59
Заключение.....	60
Глава 2. Структурная реологическая модель.....	61
Принятые обозначения.....	61
2.1. Анализ оригинальной модели Кэссона.....	62
2.2. Обсуждение модели Кэссона.....	68
2.3. Реологические уравнения модифицированной модели.....	70
2.4. Уравнения течения с ограничениями осевого отношения.....	73
2.5. От модельных цилиндров к реальным агрегатам.....	75
2.6. Кинетические уравнения для структурированной системы.....	78
2.7. Неравновесное течение. Гидродинамический подход.....	80
2.8. Неравновесное течение. Кинетический подход.....	83
2.9. Характер кривых течения при неравновесных условиях течения.....	86
Заключение.....	87
Глава 3. Общие закономерности неньютоновского течения.....	88
3.1. Простое реологическое поведение.....	88

3.2. Сравнение обобщенного уравнения течения с известными реологическими уравнениями.....	90
3.3. Сложное реологическое поведение.....	94
3.4. Примеры сложного реологического поведения.....	95
3.5. Описание полной реологической кривой.....	108
3.6. Физический смысл коэффициентов обобщенного уравнения течения.....	114
3.7. Бимодальная суспензия и физический смысл коэффициента χ	121
3.8. Сдвиговое расслоение.....	125
3.9. Срыв течения.....	132
3.10. Экстраполяция реологических данных.....	134
3.11. Границы существования неньютоновского течения.....	138
Заключение.....	143
Глава 4. Неравновесное состояние течения и тиксотропные свойства.....	144
4.1. Неравновесное течение и тиксотропное поведение.....	144
4.2. Гистерезис кривых течения.....	146
4.3. Зависимость напряжения сдвига от времени.....	149
4.4. Незамкнутая петля гистерезиса кривых течения.....	152
4.5. Типичные тиксотропные системы.....	153
Заключение.....	158
Глава 5. Методы интерпретации реологических данных.....	159
5.1. Эволюция реологических уравнений.....	159
5.2. Примеры аппроксимации реологических данных.....	163
5.3. Обобщенные кривые течения в приведенных координатах и температурно-временная суперпозиция.....	171
5.4. Температурная зависимость коэффициентов ОУТ для расплавов полимеров. Построение обобщенных кривых течения.....	173
5.5. Температурная зависимость коэффициентов ОУТ для суспензий.....	176
5.6. Приведенные координаты различного вида.....	180
5.7. Приближенная форма реологических уравнений.....	184
5.8. Течение в цилиндрическом канале.....	190
Заключение.....	195
Глава 6. Течение суспензий и эмульсий.....	196
6.1. Пластизоли.....	196
6.2. Угольная сажа в растворе полибутадиен-стирол.....	199
6.3. Типографская краска.....	200
6.4. Водные дисперсии гуминовых веществ.....	201
6.5. Пищевые пасты.....	202
6.6. Динамический и статический предельные напряжения сдвига.....	202

6.7. Течение гидрофобного диоксида кремния в полиоле.....	205
6.8. Стекланные частицы в полибутане.....	206
6.9. Течение суспензии частиц разной формы и размера.....	207
6.10. Течение дисперсии полистиролового латекса с различным распределением частиц по размерам.....	210
6.11. Суспензии различного происхождения.....	211
6.12. Дисперсные системы с заряженными частицами.....	215
6.13. Течение крови.....	217
6.14. Течение полистиролового латекса в состоянии геля.....	224
6.15. Суспензия коллоидного кремния в присутствии полиэтиленоксида.....	225
6.16. Течение суспензий крупных волокон.....	227
6.17. Течение суспензий углеродных нанотрубок.....	229
6.18. Течение электрореологических жидкостей.....	232
6.19. Течение эмульсий.....	238
Заключение.....	244
Глава 7. Нефть и буровые растворы.....	245
7.1. Особенности течения нефти.....	245
7.2. Выбор реологического уравнения.....	247
7.3. Гистерезис кривых течения.....	253
7.4. Особенности течения медицинского вазелина.....	259
7.5. Буровые растворы.....	261
Заключение.....	265
Глава 8. Течение полимерных растворов и лиотропных жидких кристаллов.....	266
8.1. От агрегатов частиц к ассоциатам макромолекул.....	266
8.2. Течение водорастворимых производных целлюлозы.....	267
8.3. Течение растворов синтетических полипептидов.....	270
8.4. Течение лиотропных биополимеров.....	274
8.5. Течение ароматических полиамидов.....	276
8.6. Сравнение реологических характеристик растворов полимеров со стержнеобразными молекулами и с гибкими молекулами.....	279
8.7. Растворы полимеров с гибкими цепями.....	280
8.8. Тиксотропные свойства лиотропных жидких кристаллов.....	283
8.9. Особенности аппроксимации реологических кривых полимерных растворов.....	285
Заключение.....	293
Глава 9. Течение расплавов полимеров и термотропных жидких кристаллов.....	294
9.1. Обобщенная модель течения и температурная зависимость вязкости расплавов полимеров.....	294

9.2. Особенности интерпретации сложного реологического поведения.....	301
9.3. Течение термотропных жидких кристаллов.....	303
Заключение.....	308
Глава 10. Упругость и вязкость при стационарном течении.....	309
10.1. Упругие свойства полимерных и дисперсных систем при стационарном течении. Первая разность нормальных напряжений.....	309
10.2. Структурная модель упругости при стационарном течении.....	311
10.3. Первая разность нормальных напряжений в полимерных растворах.....	313
10.4. Первая разность нормальных напряжений в расплавах полимеров.....	321
10.5. Первая разность нормальных напряжений при низких скоростях.....	327
Заключение.....	331
Глава 11. Упругость и вязкость при сдвиговых колебаниях.....	332
11.1. Феноменологическое описание сдвиговых колебаний.....	332
11.2. Структурная реологическая модель для описания сдвиговых колебаний.....	335
11.3. Аппроксимация экспериментальных кривых вязкости и упругости.....	336
11.4. Реологическое поведение и реологические модели.....	342
Заключение.....	355
Заключение.....	357
Приложение.....	358
Обработка результатов реологического эксперимента в процессоре электронных таблиц Excel.....	358
Литература.....	362

Предисловие

Многочисленные вещества: породы, составляющие земную кору, магма, вулканическая лава, нефть и глинистые растворы, используемые при ее добыче; различные пасты от кетчупа до цементных растворов, асфальтобетоны, масляные краски (суспензии частиц в масле); растворы и расплавы полимеров для формирования различными методами нитей, плёнок, пластин, труб; кремы, мази, гели, зубные пасты; многие виды пищевой продукции от теста, хлеба до конфет и колбасы, то есть практически все тела, состоящие из белков (кровь, фибриллы, коллаген, мышечные ткани, кожа) — вот далеко не полный перечень систем, в которых проявляются упругие, пластические и высокоэластические свойства. Все эти системы текут не по законам Ньютона, их вязкость зависит от скорости течения. Эта книга — о том, как происходит течение сложных систем и как вязкость зависит от структуры.

Течение полимерных растворов и жидкокристаллических систем исследуется в связи с широким применением этих систем при изготовлении композитных материалов и необходимостью совершенствовать жидкокристаллические системы отображения информации.

За сто с лишним лет существования коллоидной химии, реологии и физико-химии полимеров накопился огромный экспериментальный материал, опубликованы тысячи статей и сотни монографий. Что может добавить новая книга?

Авторы на протяжении двух десятилетий занимались изучением неньютоновских систем как экспериментально, так и теоретически. Все это время занимала мысль: зачем такое количество уравнений, описывающих течение сложных систем в различных диапазонах скоростей течения, не подходящих для любых систем, то есть не универсальных?

В отличие от большинства научных монографий представленная работа не претендует на максимальный охват материала и демонстрацию достижений в области реологии. Ее цель — показать возможности структурного подхода при описании неньютоновского течения. Установление связи между структурой вещества и вязкостью позволяет с единой точки зрения описать дисперсные и полимерные системы. Получено простое реологическое уравнение, которое пригодно для описания сдвигового разжижения, когда вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига. Три коэффициента уравнения прямо связаны со структурными и физико-химическими характеристиками вещества. Таким образом, предполагается единый механизм неньютоновского течения разнообразных дисперсных и полимерных систем.

В первой главе книги изложены основные экспериментальные факты, понятия и концепции, касающиеся течения неньютоновских систем, в основном дисперсных систем с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Вторая глава книги содержит новую теорию течения структурированных систем, как в равновесных условиях течения, так и при некотором отклонении системы от равновесия. Теория базируется на оригинальной реологической модели Кэссона (1959 г.) и реологической модели Кросса (1965 г.), в которые нами внесены существенные изменения. В результате нами получено универсальное обобщенное уравнение течения, которое описывает как ньютоновское,

так и неньютоновское поведение дисперсных систем, включая пластичное и псевдопластичное течение. Переход между видами течения зависит от нулевого или ненулевого значения одного из трех коэффициентов реологического уравнения.

Однако среди многих ученых существует мнение, что общая модель неньютоновского течения не может существовать в принципе, поскольку различная физико-химическая природа дисперсных систем, растворов полимеров или жидких кристаллов «обязательно приведет к разным механизмам течения».

Поэтому остальные главы монографии посвящены доказательной проверке структурной реологической модели на примере различных дисперсных и полимерных систем с использованием не только своих экспериментальных данных, но и данных, любезно предоставленных нашими коллегами.

Мы благодарны коллегам, экспериментальные результаты которых мы использовали, без таких независимых экспериментов и в таком количестве было бы трудно убедить научное сообщество в адекватности и правильности нашей модели.

Авторы надеются, что новый взгляд на реологические свойства суспензий, растворов полимеров, эмульсий и жидких кристаллов будет интересен специалистам в области реологии, коллоидной химии и физико-химической механики, химии и физики жидких кристаллов. Имея в виду интересы экспериментаторов, авторы старались максимально просто и ясно сформулировать положения теории, которая, в принципе, предназначена описывать любые структурированные системы, независимо от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды. Монография также может быть полезна студентам и аспирантам, занимающимся проблемой неньютоновского течения.

Для инженеров и технологов обычно важны те характеристики, которые необходимы для контроля и управления свойствами дисперсий. Нужно сказать, что коэффициенты нового реологического уравнения позволяют разделить эффекты, связанные с движением агрегатов, и эффекты, связанные с движением отдельных частиц. Один из коэффициентов уравнения описывает возможность образования сплошной сетки-геля. Анализ реологических коэффициентов открывает новые возможности для управления свойствами различных композитных материалов, высокопарафинистой нефти, тиксотропных красящих материалов и других практически важных систем.

В книге используется международная система единиц измерения (СИ), за исключением особо оговоренных случаев. Публикации авторов по тематике монографии приводятся отдельно в конце книги.

Введение

Понимание законов течения необходимо для объяснения природных процессов, а также для управления соответствующими технологическими процессами и для получения материалов с заданными свойствами. Наиболее сложным представляется неньютоновское течение, которое описано в ряде монографий, в учебниках и фундаментальных обзорах [1–16]. Неньютоновское течение – вид течения, при котором значение вязкости η изменяется с изменением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ , соответствующие системы или текучие среды называют неньютоновскими.

Необходимость нового подхода к описанию неньютоновского течения обусловлена следующими обстоятельствами. В настоящее время отсутствует единое мнение о механизме неньютоновского течения дисперсных и полимерных систем. Некоторые микрореологические модели позволяют получить реологические уравнения непосредственно из гидродинамических и структурных представлений о характере дисперсной системы. Эти немногочисленные модели либо плохо описывают эксперимент, либо имеют крайне ограниченную сферу применения. С другой стороны, предложены [30–38, 66–70] десятки уравнений течения $\tau(\dot{\gamma})$ или уравнений вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ или $\eta(\tau)$, в основном, эмпирических или полумпирических, которые широко используются в практической деятельности.

Как правило, реологические уравнения могут включать в себя от двух до шести постоянных коэффициентов (реологических параметров). Кроме того, существует множество уравнений [32, 69, 167], связывающих вязкость с объемной концентрацией $\eta(\Phi)$.

Некоторые классы дисперсных систем принято описывать одним определенным уравнением течения, например, уравнение Гершеля – Балкли широко используется для описания пластичных смазок и нефти [104, 114]. Чаще, однако, для системы одного типа разные авторы предлагают несколько различных моделей течения, например, существуют четыре модели для описания одного эксперимента с суспензией сферических частиц синтетического латекса [47, 48, 53, 55]. Другие реологические уравнения (Оствальд, Кросс, Сиско, Карро) с равным успехом используются для описания таких разных систем как суспензии и растворы (или расплавы) полимеров.

При интерпретации реологических данных будем исходить из мнения Шведова, что структура существует там, где «вязкость изменяется с изменением скорости сдвига». Будем также использовать представления Ребиндера о снижении вязкости в результате постепенного разрушения структуры [40, 41, 52]. Структурирование суспензии обычно понимается как образование агрегатов с коагуляционными контактами между частицами (П. А. Ребиндер, Н. Б. Урьев, Е. Е. Бибик).

Накопленный за многие десятилетия экспериментальный и теоретический материал [1–16] создает ложное впечатление, что достигнуто полное понимание реологического поведения структурированных систем и целью дальнейших исследований является лишь уточнение деталей. Однако это не соответствует действительности.

Ю. Г. Фролов [11] в своём «Курсе коллоидной химии» (2004) высказывает мнение, что «несмотря на большое количество работ и разнообразие подходов в области реологии структурированных дисперсных систем, пока еще нет удовлетворительной количественной теории, связывающей реологические свойства тел с параметрами их структуры».

Г. Б. Фройштеттер [104] в своей книге (1980) 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».

А. Я. Малкин и А. И. Исаев [9] полагают, что «конститутивные уравнения различны для разных материалов, даже близких по своей структуре... и вряд ли стоит ожидать существования какого-либо единого конститутивного уравнения... Экспериментальные точки аппроксимируются теми или иными приближенными уравнениями, и выбор наиболее удобного из них во многом определяется вкусом исследователя или удобством применения при прикладных расчетах... очень широкие возможности варьирования состава концентрированных суспензий и различие природы составляющих их компонентов не позволяют предложить универсальные формулы для описания их свойств».

В книге Фергюсона и Кембловского (1991) отмечено, что несмотря на возникновение модели «упругого флока» и других теорий, кривые течения по-прежнему описываются эмпирическими уравнениями Бингама, Гершеля — Балкли или Оствальда [195].

Попытки любой ценой аппроксимировать экспериментальные данные на максимально широком интервале скоростей сдвига привели к чрезмерному обилию полуэмпирических выражений, вплоть до реологических уравнений с пятью или шестью подгоночными коэффициентами.

Альтернативный подход состоит в разделении кривых течения или кривых вязкости на отдельные участки, каждый из которых описывается разным способом, но обычно степенным законом.

Например, Барнес в «Справочнике по элементарной реологии» (2000) показывает [14], что на ограниченном участке скоростей сдвига экспериментальные точки с равным успехом описываются разными реологическими уравнениями (например, степенным законом или моделью Сиско). Более того, для отдельных участков одной кривой течения одинаково пригодны вышеуказанные модели и модель Кросса. В общем, выбор подходящего реологического уравнения для всей кривой или для ее отдельного участка остается за исследователем. Сложилось представление, что общая модель течения не может существовать в принципе, поскольку различная физико-химическая природа суспензий, эмульсий, полимерных растворов и расплавов или жидких кристаллов обязательно приводит к разным механизмам течения. При этом подходе отдельные реологические уравнения представляют собой эмпирические формулы для аппроксимации экспериментальных данных, а попытка найти общее реологическое уравнение для разных систем заранее считается бессмысленной.

Таким образом, существует противоречие между огромным массивом экспериментальных данных, точность которых резко возросла за последние десятилетия, и уровнем существующих теоретических моделей.

Важно отметить, что кривую течения используют для сопоставления между собой различных материалов и как основу для расчета течения в трубах различного профиля. Однако реометрические измерения редко дают значения вязкости с достаточной достоверностью в диапазоне скоростей сдвига, превышающем два или три десятичных порядка, в то время как для описания конкретных условий переработки часто бывают необходимы данные далеко за пределами этого диапазона. Одним из способов получить правдоподобную кривую течения на широком интервале скоростей сдвига является построение приведенной кривой с помощью температурно-временной суперпозиции. Однако этот подход остается приближенным, основываясь на том, что кривая течения, полученная при изменении температуры, эквивалентна кривой течения, предполагаемой в других интервалах скоростей сдвига (или частоты сдвиговых колебаний).

Более надежной представляется экстраполяция теоретической кривой течения, полученной на ограниченном интервале скоростей сдвига, в области более высоких или более низких скоростей. Это позволяет распространить результаты лабораторных испытаний на диапазоны скоростей, соответствующие технологическому процессу переработки или транспортировки полимерных или композиционных материалов. В этом подходе принципиально важным становится надежность реологического уравнения.

Однако в настоящее время не существует общепринятого реологического уравнения для описания пластичного и псевдопластичного течения. Имеется множество реологических уравнений, которые произвольно выбираются исследователем, исходя из качества аппроксимации и теоретических предпочтений. Это обстоятельство делает сомнительными результаты экстраполяции по выбранному реологическому уравнению.

Чтобы уточнить положение нашего исследования в системе научных знаний, кратко остановимся на основных подходах и моделях в области течения дисперсных систем. Течение обычной вязкой жидкости описано в таких разделах физики как гидромеханика или гидродинамика. При этом жидкость рассматривается как непрерывная среда, а представления о молекулах привлекаются только для объяснения температурной зависимости вязкости в рамках «дырочной» модели жидкости.

Однако уже в рамках теоретической гидродинамики [1] исследуется течение вблизи тел различной формы, описываются потери энергии при обтекании тел вязкой жидкостью и гидродинамические силы, действующие на тела различной формы.

Примером служат уравнение Эйнштейна для вязкости бесконечно разбавленной суспензии и расчет силы сопротивления Стокса.

Для описания неньютоновского поведения полимерных систем обычно используют теории, основанные на представлениях механики сплошных сред, то есть применяют механические модели (пружина, поршень-демпфер, элемент сухого трения) и связанные с ними дифференциальные и интегральные уравнения [2, 4, 9, 13, 14]. Реальная текучая система при этом заменяется совокупностью механических элементов, к которым приложены напряжения и которые способны деформироваться. Реологические уравнения состояния (РУС) имеют тензорную форму. Они обычно преобразуются в скалярный вид для простого сдвигового течения.

Течение растворов полимеров и жидких кристаллов также часто рассматривается [4, 5] с использованием концепций, взятых из реологии дисперсных систем. Реология [2] является самостоятельным научным направлением, хотя отдельные элементы реологии традиционно включены в рамки коллоидной химии.

В коллоидной химии [11, 12] часто используют структурный подход, где уменьшение вязкости связывают с разрушением структуры системы, обычно с разрушением имеющихся агрегатов частиц под действием сдвигового течения. Этот подход предложен П. А. Ребиндером [3] и развивается Н. Б. Урьевым и Е. Е. Бибикиком [6, 10, 22]. Взаимосвязь между вязкостью и структурой предполагали В. Ф. Шведов и Бингам. Еще В. Оствальд называл нелинейную часть кривой течения «структурной ветвью», а эффективную вязкость, зависящую от скорости сдвига — «структурной вязкостью». В растворах и расплавах полимеров также существует пространственная структура, которая обусловлена зацеплениями макромолекул и их различной взаимной ориентацией.

Поэтому вопросы течения дисперсных систем и систем макромолекул находятся на стыке традиционных физических и химических дисциплин и должны включать в себя определение сил, способствующих сцеплению частиц (или макромолекул) в некоторые агрегаты, а также сил, способствующих разрушению этих агрегатов. Необходимо выяснить законы рассеяния (диссипации) энергии при течении в таких структурированных системах.

Особенности измерительной техники рассмотрены в специальной литературе [7–9], поэтому мы ограничимся в обзоре литературы вопросами связи теоретических моделей с экспериментальными характеристиками течения.

Для уточнения предлагаемой нами концепции неньютоновского течения уместно представить небольшую историческую справку о развитии представлений в области стационарного течения неньютоновских систем. Ф. И. Шведов (1889), Бингам (1922), Оствальд (1926), Гершель и Балкли (1926) предложили первые уравнения течения для неньютоновских суспензий [17, 39, 43, 45].

В 1950-х — начале шестидесятых годов возник новый интерес к реологии, обусловленный производством красок, применением цементных и глинистых паст, буровых растворов, пластичных смазок.

Успехи в этой области связаны с именами М. Муни, И. Кригера, Н. Кэссона, М. Кросса, К. Бонера, Г. Скот Блейра, П. А. Ребиндера, М. П. Воларовича [9, 35, 40, 41, 42, 46, 47, 64, 92, 105].

С начала семидесятых годов прошлого столетия течение суспензий исследуется с помощью вискозиметров, обладающих широким диапазоном скоростей сдвига (или напряжений сдвига). Системы коаксиальных цилиндров или конус—плоскость позволяют изучить течение в условиях, близких к «чистому» сдвигу. Был получен обширный и достаточно точный экспериментальный материал, который, однако, не стимулировал возникновения принципиально новых теоретических моделей.

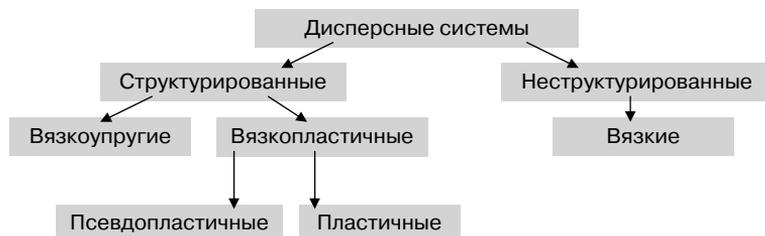
Эмпирическое уравнение Шведова—Бингама было поддержано теоретическими работами Бибика, Хантера и др. [6, 34, 59–62, 136]. Степенной закон течения Гершеля—Балкли был принят из инженерных соображений для пластичных смазок (Фройштетер и др.), для аномальных нефтей (Челинцев и др.) [104, 114]. Уравнение Кэссона (и модифицированный вариант Шульмана)

использовались [42, 44] для описания разнообразных паст и человеческой крови. Ченг [65] сообщает о пятидесяти четырех типах реологических уравнений.

Успехи отечественной реологии дисперсных систем связаны с именами П. А. Ребиндера, Е. Д. Шукина, Е. Е. Бибика, Н. Б. Урьева [3, 6, 10, 12, 22, 25, 27, 28, 85, 93, 161]. Эти исследователи сконцентрировали свое внимание на особенностях перехода от твердого (гелеобразного) к текучему состоянию дисперсной системы.

Существуют различные концепции, которые разным образом интерпретируют неньютоновское течение. Наиболее часто его объясняют [3, 6, 10, 23, 26, 52, 58, 77, 93] структурированием суспензии, образованием агрегатов с коагуляционными контактами между частицами (П. А. Ребиндер, Н. Б. Урьев, Е. Е. Бибик и др.). К структурированным системам можно отнести суспензии, эмульсии, растворы полимеров и мицеллярные растворы при достаточно высоких концентрациях. С другой стороны, само наличие обратимых коагуляционных контактов приводит к тиксотропным эффектам в таких дисперсных системах. Недостаточное внимание к влиянию тиксотропии на характер течения создает большие трудности при объяснении кривых течения.

Возможна следующая простая классификация дисперсных систем по их реологическим свойствам:



После превышения предельного статического напряжения τ_s система становится способна к стационарному (непрерывному) течению и приобретает вязкопластичные свойства.

Вязкоупругие жидкости демонстрируют нормальные напряжения при сдвиговом течении, что типично для концентрированных растворов полимеров, эмульсий, мицеллярных растворов и лиотропных жидких кристаллов [4, 8, 9, 173].

В зависимости от формы кривой течения $\tau(\dot{\gamma})$ принято разделять вязкопластичные системы на идеально пластичные (Бингам), нелинейные пластичные (Кэссон, Гершель—Балкли), псевдопластичные (Оствальд, Кросс, Кригер и Догерти).

В принципе, любой достаточно малый участок кривой течения можно аппроксимировать прямой и ввести, таким образом, динамическое предельное напряжение сдвига (по Бингаму). В уравнениях Кэссона и Гершеля—Балкли динамическое предельное напряжение появляется естественным образом для всей кривой течения.

Тадрос [15, 30] описал возможную связь характера течения дисперсных систем с величиной и типом силы сцепления между частицами. Особенности течения растворов полимеров (или расплавов полимеров) обычно связывают

со сцеплением макромолекул между собой и с ориентацией основных полимерных цепей вдоль направления течения [4, 8, 14, 86, 88, 140, 141].

Обзор литературы, содержащийся в главе 1, описывает существующие воззрения на течение дисперсных и полимерных систем, но подбор материала и его критическое обсуждение отражает точку зрения авторов данной работы. Основная часть книги содержит структурное обоснование неньютоновского течения.

Другие взгляды на течение дисперсных систем представлены в монографиях Н. Б. Урьева и Е. Е. Бибика, а также в детальных обзорах Р. Хантера, Дж. Гудвина, И. Кригера, Т. Тадроса [6, 10, 22, 24, 30, 33, 34]. Течение полимерных систем и жидких кристаллов подробно описано в книгах Г. В. Виноградова и А. Я. Малкина, С. П. Папкина и В. Г. Куличихина, А. Я. Малкина и А. И. Исаева, В. Беляева, А. П. Капустина [4, 5, 9, 139, 149].

ГЛАВА I

ОСОБЕННОСТИ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ

I.1. Вязкость и упругость

Вязкие и упругие свойства вещества изучаются в различных разделах науки. Реология описывает деформацию тела под действием напряжения, в том числе течение и упругую деформацию [2, 9, 14]. Коллоидная химия [10–12, 34] исследует структурно-механические свойства дисперсных систем, используя методы реологии. Физическая химия [119] рассматривает вязкость простых низкомолекулярных жидкостей и их смесей в зависимости от их состава и температуры. Физико-химия полимеров [4, 13] включает в себя исследование деформаций твердых и жидких полимерных материалов.

Идеальное твердое тело испытывает только упругую деформацию подобно упругой пружине. При этом работа внешних сил переходит в упругую энергию при деформации сжатия, растяжения или сдвига (рис. 1.1).

Продольное растяжение характеризуется нормальным напряжением τ [Н/м²] и относительной деформацией растяжения $\gamma = \Delta x/x_0$. Сдвиг характеризуется касательным (сдвиговым) напряжением τ [Н/м²] и относительной деформацией сдвига $\gamma = \Delta x/y_0$ (или $\gamma = dx/dy$). Идеальное твердое тело деформируется под воздействием сдвиговых напряжений в соответствии с законом Гука:

$$\tau = G\gamma. \quad (1.1)$$

Здесь G — модуль Юнга, который является аналогом коэффициента жесткости пружины.

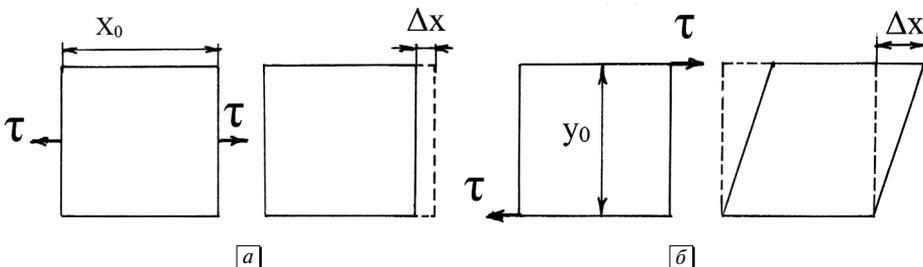


Рис. 1.1. Простые деформации куба: a — растяжение (или сжатие); b — сдвиг

Идеальная текучая система деформируется необратимо — течет. Работа внешних сил переходит в теплоту в процессе преодоления сил внутреннего трения. Простейшим видом деформации в процессе течения является сдвиг (рис. 1.1, б). Основным закон течения идеальной вязкой жидкости сформулировал Исаак Ньютон:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (1.2)$$

Здесь τ — напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, η — вязкость (сдвиговая вязкость).

Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ можно представить как градиент скорости течения dV_x/dy :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d(dx/dy)}{dt} = \frac{d(dx/dt)}{dy} = \frac{dV_x}{dy}.$$

Рассмотрим вязкость как свойство вещества и как физическую величину. Вязкостью обычно называют свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению одной ее части относительно другой. В простейшем случае однородной молекулярной жидкости можно ввести понятие вязкости простого сдвигового течения (рис. 1.2). Допустим, что пластина движется по поверхности жидкости с постоянной скоростью V_0 под действием силы F .

Предполагают, что тонкий слой жидкости прилипает к твердой поверхности пластины и движется со скоростью, равной скорости пластины. Второй слой жидкости увлекается первым слоем за счет межмолекулярного взаимодействия. Первый слой и пластина испытывают торможение при взаимодействии со вторым слоем. В движение последовательно вовлекаются более удаленные слои. В результате возникает сила трения между слоями, которая создает результирующую силу трения $F_{тр}$, равную движущей силе F .

Допуская, что толщина слоев имеет молекулярные размеры, можно ввести непрерывное поле скоростей $V_x(z)$. Профиль скоростей показан на рис. 1.2 и характеризуется постоянным градиентом скорости dV_x/dz . Разумно считать, что сила трения $F_{тр}$ будет пропорциональна градиенту скорости и площади пластины S . Отсюда следует уравнение $F = \eta S dV_x/dz$, которое является законом Ньютона для текущей жидкости. Коэффициент η называется коэффициентом вязкости, или сдвиговой вязкостью, или просто вязкостью. Удобно ввести понятия

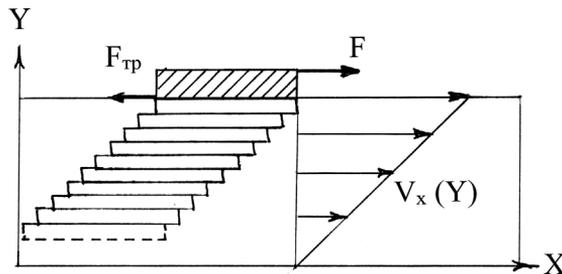


Рис. 1.2. Возникновение внутреннего трения при движении тела относительно жидкости

напряжения сдвига $\tau = F/S$ и скорости сдвига $\dot{\gamma} = dV_x/dz$. Тогда закон Ньютона для течения жидкости приобретает известный вид $\tau = \eta\dot{\gamma}$.

Известно, что работа сил трения приводит к превращению механической энергии в тепловую, которая рассеивается внутри жидкости. Таким образом, вязкость вещества является результатом рассеяния (диссипации) энергии в результате внутреннего трения между слоями жидкости. Величина диссипации энергии равна $\dot{E} = \eta\dot{\gamma}^2$. Величина сдвиговой вязкости η зависит от характера взаимодействия и вида молекул жидкости. Нужно отметить, что диссипация энергии — переход ее в теплоту за счет внутреннего трения в жидкости — происходит во всем объеме текучей среды, поэтому требуется непрерывный вывод теплоты за пределы измерительной ячейки.

Таким образом, можно ввести следующие определения. Вязкое течение — вид деформации сдвига, при котором происходит рассеяние энергии \dot{E} в результате внутреннего трения при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и постоянном напряжении сдвига τ .

Вязкость η (иначе сдвиговая вязкость, эффективная вязкость, кажущаяся вязкость, динамическая вязкость, коэффициент вязкости) — физическая величина, описывающая сопротивление вещества вязкому сдвиговому течению ($\eta = \tau/\dot{\gamma}$) или потери энергии при вязком сдвиговом течении ($\eta = \dot{E}/\dot{\gamma}^2$).

1.2. Сдвиговое течение

Реологические модели описывают связь между вязкостью η , напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$, вводя некоторые качественные или количественные предположения о состоянии текучего вещества.

Простое сдвиговое течение показано на рис. 1.3. Оно происходит при движении верхней пластины, которая увлекает за собой жидкость. Зазор между двумя параллельными пластинами много меньше их ширины.

Скорость жидкости записывается как $V_x = \dot{\gamma} \cdot y$; $V_e = V_z = 0$, где $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, равная $\dot{\gamma} = dV_x/dy$.

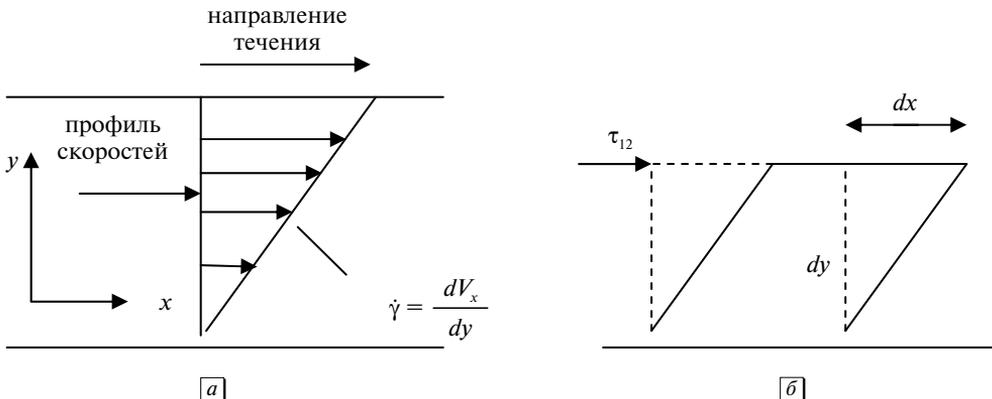


Рис. 1.3. Профиль скорости (а) и форма сдвига (б) при простом сдвиговом течении

Эти уравнения описывают также куэттовское течение в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами при малом зазоре между цилиндрами и сдвиговое течение между конусом и плоскостью. Эти устройства будут рассмотрены позднее.

Любая текучая система (молекулярная жидкость, суспензия, эмульсия, мицеллярный раствор, раствор и расплав полимера, жидкий кристалл) может рассматриваться как сплошная среда, которая специфическим образом реагирует на воздействие напряжений или деформирование. В этом случае реологически сложную жидкость описывают в рамках механики сплошных сред. Другой подход состоит в установлении структуры системы и ее связи с реологическими свойствами.

Деформация сдвига схематически показана на рис. 1.3, б. Она вызвана сдвиговым напряжением τ_{21} (Па), которое обычно обозначают как τ . Деформация $\gamma = dx/dy$, скорость деформации $d\gamma/dt = d^2z/dydt = dV_z/dy$, таким образом $\dot{\gamma} = dV_x/dy$ (c^{-1}).

В общем случае необходимо рассматривать трехмерное течение, которое описывается уравнениями в тензорной форме. Напряжение, вызванное внешней силой, может быть разложено на девять компонент, примеры которых показаны на рис. 1.4. Тензор напряжений имеет вид:

$$\|\tau\| = \begin{vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{12} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{vmatrix}.$$

Условие равенства крутящих моментов (рис. 1.4, б) приводит к равенству $\tau_{21} = \tau_{12}$ или $\tau_{ij} = \tau_{ji}$.

Нормальные напряжения развиваются в направлениях, перпендикулярных и параллельных движению верхней пластины (рис. 1.4, а).

Для случая простого плоского сдвига скорость описывается тензором ско-

рости деформации $\|\dot{\gamma}\| = \begin{vmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$, напряжение — тензором напряжений

$$\|\tau\| = \begin{vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{12} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{vmatrix}.$$

Материальные функции устанавливают связь между напряжением и деформацией: $\eta(\dot{\gamma})$ — неньютоновская (сдвиговая) вязкость, $\psi_1(\dot{\gamma})$ и $\psi_2(\dot{\gamma})$ — первая и вторая функции (или коэффициент) нормальных напряжений. Часто обозначают $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ и $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$ как первую и вторую разность нормальных напряжений. Основопологающие уравнения, которые в реологии называют конститутивными, для установившегося сдвигового течения приобретают вид:

$$\tau_{12} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}; \quad \tau_{11} - \tau_{22} = \psi_1(\dot{\gamma}); \quad \tau_{22} - \tau_{33} = \psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}. \quad (1.3)$$

Жидкость называется ньютоновской, если при всех скоростях ее вязкость постоянна, а разности нормальных напряжений равны нулю. Если вязкость зависит от скорости, но разность нормальных напряжений равна нулю, то

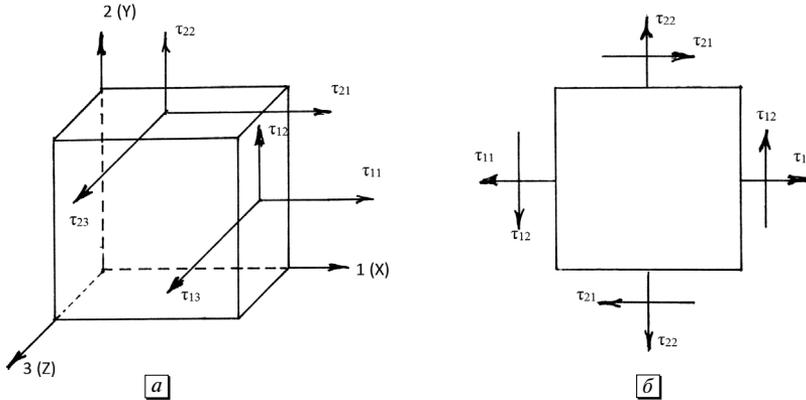


Рис. 1.4. Направления напряжений в кубическом элементе объема (а) и двумерное напряженное состояние (б)

жидкость называют неньютоновской неупругой (пластичной). Если все материальные функции $\eta(\dot{\gamma})$, $\psi_1(\dot{\gamma})$, $\psi_2(\dot{\gamma})$ зависят от скорости сдвига, то жидкость называют неньютоновской упругой (или вязкоупругой).

1.3. Реологические измерения

Особенности и точность измерительной техники [16] существенно влияют на характер теоретических моделей. С другой стороны, результаты теоретических построений стимулируют создание новых измерительных приборов.

Первоначальным измерительным прибором для измерения вязкости была трубка (капилляр), через которую протекала жидкость. Однако капилляр позволяет получить достаточно точные результаты только для жидкости с малой вязкостью при достаточно большой скорости сдвига.

Измеряемые величины — расход жидкости за определенное время и задаваемая разность давлений, кроме того иногда необходимо знание профиля скорости, то есть распределения скоростей по сечению трубы. Это требуется, поскольку большинство теоретических моделей создано для описания простого сдвигового течения. Поэтому в дальнейшем были разработаны устройства, в которых течение достаточно близко соответствует простому сдвиговому течению, а именно: система коаксиальных цилиндров и система конус—плоскость (реже система плоскость—плоскость). Схемы вискозиметров этого типа показаны на рис. 1.5. Они позволяют измерять вязкость неньютоновских жидкостей при низкой скорости сдвига.

Существуют два способа измерения вязкости: контролируется (задается) скорость сдвига $\dot{\gamma}$ и измеряется момент сил, действующий на внутренний цилиндр или конус; контролируется (задается) напряжение сдвига τ и измеряется скорость сдвига $\dot{\gamma}$. Второй способ более сложен, но позволяет точнее определить вязкость в области низких скоростей сдвига.

Измерения стационарного сдвигового течения производят, либо увеличивая скорость сдвига $\dot{\gamma}$ (опыт \uparrow), либо уменьшая скорость сдвига $\dot{\gamma}$ (опыт \downarrow). Скорость

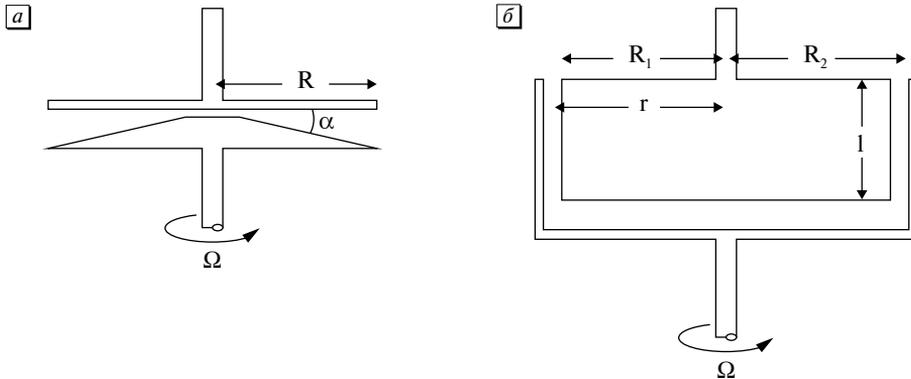


Рис. 1.5. Рабочие устройства вискозиметров конус—плоскость (а) и коаксиальные цилиндры (б)

изменяется ступенями от $\dot{\gamma}_1$ до $\dot{\gamma}_2$, или в непрерывном режиме ($d\dot{\gamma}/dt = const$). Аналогично изменяют величину напряжения сдвига τ в вискозиметрах с контролируемым напряжением. Точный контроль времени измерения необходим при изучении тиксотропных систем или в случае систем, где переход к равновесному состоянию происходит достаточно долго.

Постепенный спад напряжения сдвига $\tau(t)$ или его подъем свидетельствует о переходе системы к новому равновесному состоянию течения. В общем, полагают, что равновесие наступает, когда ϕ (или $\dot{\gamma}$) не изменяются далее со временем в пределах точности измерительного прибора.

Поправки, позволяющие перейти от измеренных моментов сил или скорости сдвига в приборе к напряжению сдвига и скорости сдвига простого сдвигового течения, рассчитаны Кригером и Мароном для неньютоновской жидкости в торсионных вискозиметрах. Сходные поправки рассчитали Рабинович и Муни для течения в капилляре.

Нас интересует механизм течения и связь структуры системы с ее реологическими свойствами, поэтому более подробное описание аппаратуры и методики измерения следует искать в специальной литературе [7–9, 13, 14, 16].

Реометры или реогониометры предназначены не только для изучения стационарного течения, но и для динамических измерений и определения разности нормальных напряжений. Принцип динамических измерений показан на рис. 1.6. При динамических (циклических) испытаниях система подвергается деформации, изменяющейся по синусоидальному закону.

Синусоидальные сдвиговые колебания жидкости с малой амплитудой реализуются с помощью колебаний конуса (или цилиндра), причем величина амплитуды деформации γ_0 фиксирована. Величина возникающих в жидкости напряжений измеряется.

Считают, что в жидкости имеется линейная вязкоупругость, если возникающие напряжения также изменяются по синусоидальному закону, но не совпадают по фазе с деформацией.

В комплексном виде можно записать

$$\gamma^*(i\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} = \gamma'(\omega) + i\gamma''(\omega)$$

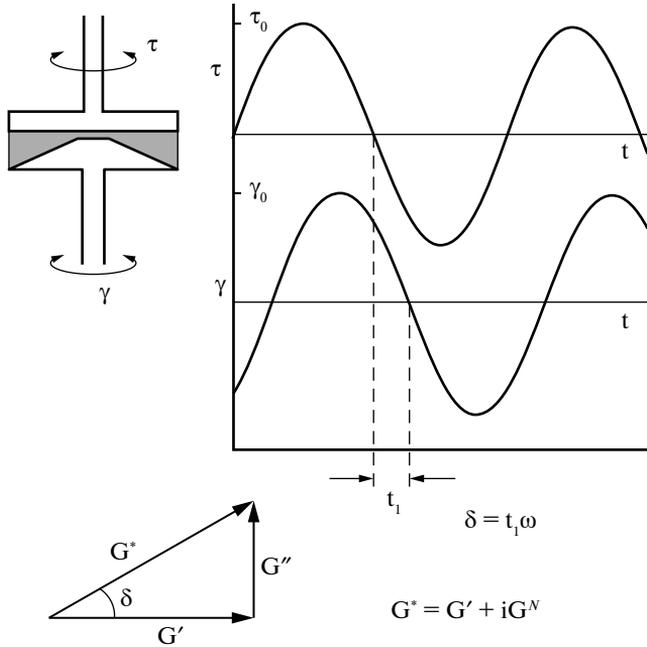


Рис. 1.6. Принцип динамических измерений при сдвиговых колебаниях в устройстве конус—плоскость

$$\tau^*(\omega) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} = \tau'(\omega) + i\tau''(\omega), \quad (1.4)$$

где γ_0 и τ_0 — амплитуды комплексной деформации и комплексного напряжения, соответственно; δ — фазовый угол между ними.

Для идеально упругого материала можно записать $\tau(t) = G\gamma(t)$, для чисто вязкой жидкости $\tau(t) = \eta\dot{\gamma}(t)$, где τ — напряжение, γ — деформация, $\dot{\gamma}$ — скорость деформации, G — модуль упругости, η — вязкость.

Скорость сдвига равна $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega e^{i\omega t} = i\omega\gamma(t)$, скорость изменения напряжения $\dot{\tau}(t) = i\omega\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}$.

Для вязкоупругой жидкости (системы) можно записать комплексный модуль сдвига $G^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 \omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta}$, отсюда $G^* = G'(\omega) + iG''(\omega)$, где $G'(\omega) = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta$, $G''(\omega) = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta$, $\tan \delta = G''(\omega) / G'(\omega)$.

Аналогично запишем для вязкоупругой системы выражение для комплексной вязкости $\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{i\gamma_0 \omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\omega\gamma_0} e^{i\delta}$, откуда $\eta^* = -(\tau_0 / \gamma_0)(i / \omega) e^{i\delta}$.

Комплексную вязкость можно представить в виде $\eta^* = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$,

$$\text{где } \eta'(\omega) = (\tau_0 / \gamma_0) \frac{\sin \delta}{\omega}, \quad \eta''(\omega) = (\tau_0 / \gamma_0) \frac{\cos \delta}{\omega}.$$

Сравнивая выражения для комплексного модуля сдвига и для комплексной вязкости, можно получить следующие соотношения, исключая параметр δ .

В линейной системе отклик $\tau^*(\omega)$ имеет ту же циклическую частоту ω , что исходная величина деформации $\gamma^*(\omega)$ на входе измерительной системы.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}, \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega}. \quad (1.5)$$

В этих уравнениях основные величины имеют следующий физический смысл: $G'(\omega)$ — модуль упругости (или модуль накопления), совпадающий по фазе с деформацией и отвечающий накоплению упругой энергии в образце при периодическом деформировании; $G''(\omega)$ — модуль потерь, который связан с диссипацией энергии в материале в виде тепла; $\eta'(\omega)$ — динамическая вязкость, которая совпадает по фазе со скоростью сдвига и связана с потерями энергии при сдвиговом течении; $\eta''(\omega)$ — компонента, связанная с упругостью среды, которая редко используется при анализе сдвиговых колебаний.

В реальном эксперименте измеряют амплитуду колебаний на входе γ_0 и амплитуду напряжения на выходе τ_0 , а также фазовый угол δ . Обычно рассчитывают зависимости $G'(\omega)$ и $\eta'(\omega)$ либо $G''(\omega)$ и $\eta'' = \frac{G''}{\omega}$ по соответствующим формулам. Амплитуда скорости сдвига равна $\omega\gamma_0$ и соотносится со скоростью сдвига при стационарном течении $\dot{\gamma}$.

Динамические измерения позволяют одновременно получить информацию о вязкостных $[\eta'(\omega)]$ и упругих $[G'(\omega)]$ характеристиках текучей системы. Надо иметь в виду, что при анализе такого течения обычно предполагают бесконечно малую деформацию при сдвиге.

Вязкоупругие жидкости со значительными упругими свойствами, например, растворы и расплавы полимеров, демонстрируют так называемую нелинейную вязкоупругость. Одним из эффектов такого рода является эффект Вейсенберга. Он состоит в том, что при вращении внутреннего цилиндра вязкоупругая жидкость поднимается вверх по цилиндру, а ньютоновская, наоборот, отходит к внешнему неподвижному цилиндру. Кроме того, в вязкоупругой жидкости появляются дополнительные нормальные напряжения τ_{11} , τ_{22} и τ_{33} , которые способны создать силу F , действующую перпендикулярно пластине и вдоль оси конуса:

$$F = \frac{N_1}{2\pi r^2}, \quad (1.6)$$

где r — радиус конуса. Здесь величина $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ является первой разностью нормальных напряжений.

Другие виды исследования вязкоупругих жидкостей, а именно: релаксация напряжений при остановке течения, развитие напряжений при создании сдвига, развитие деформации при наложении сдвигового напряжения — здесь рассматривать не будем.

1.4. Сферические частицы в вязкой жидкости

Хорошо известно, что вязкость резко увеличивается, когда в жидкость вносят твердые частицы, образующие суспензию. Несомненно, наиболее простым

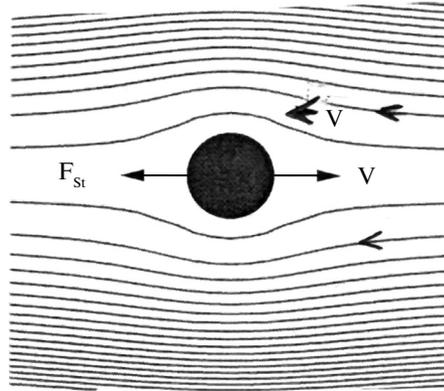


Рис. 1.7. Движение шара в неподвижной жидкости со скоростью V_s или обтекание неподвижного шара жидкостью со скоростью V . В обоих случаях возникает сила сопротивления движению F_{St} , рассчитанная Стоксом

случаем такой текучей системы является сферическая частица, находящаяся в ламинарном потоке жидкости или движущаяся в неподвижной жидкости (рис. 1.7).

Закон Стокса определяет силу сопротивления, действующую на шар, при относительном движении сферической частицы в вязкой жидкости: $F_{St} = 6\pi\eta_0 rV$, где η_0 — вязкость жидкой дисперсионной среды, r — радиус сферы, V — скорость шара (или скорость течения жидкости). Таким образом, на частицу действует сила со стороны жидкости, приложенная к центру шара.

В простом сдвиговом течении различные участки частицы находятся в слоях жидкости, движущихся с различной скоростью (рис. 1.8). Сама сферическая частица движется поступательно с той же скоростью, что и слой жидкости, в котором находится центр шара. Поэтому возникает пара сил, имеющая ту же природу, что сила Стокса, и вращающая сферическую частицу.

Альберт Эйнштейн (1906) рассчитал вязкость, обусловленную наличием сферических частиц, удаленных друг от друга так далеко, что возмущения течения, вызванные вращением частиц, можно рассматривать отдельно для каждой

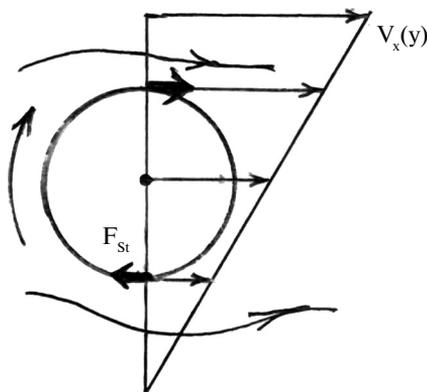


Рис. 1.8. Движение сферической частицы в простом сдвиговом течении

частицы. В результате строгого расчета для предельно разбавленной суспензии невзаимодействующих частиц получено известное уравнение $\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi)$, где η_0 — вязкость жидкой дисперсионной среды, Φ — объемная концентрация дисперсной фазы.

Для понимания причин увеличения вязкости системы при добавлении частиц сделаем приближенный расчет, используя работу [118]. Будем рассматривать вязкость (внутреннее трение) в случае ламинарного потока с постоянным градиентом скорости. Дополнительные потери энергии связаны с вращением частицы в потоке. Угловая скорость вращения сферической частицы равна $\omega = 1/2\dot{\gamma}$. Центр частицы движется со скоростью потока в данной точке. На границе частицы ее скорость совпадает со скоростью прилегающей возмущенной жидкости. В общем, скорость невозмущенной текущей жидкости отличается от скорости участка шара на величину $1/2\dot{\gamma}r$, где r — радиус частицы.

При вращении частицы произвольной формы скорость вращения равна $\omega_0 = \alpha\dot{\gamma}$. Работа по преодолению сил трения при вращении за единицу времени равна $\dot{e} = \omega_0 M$, где M — вращающий момент, связанный с коэффициентом вращательного трения k_{FR} соотношением $M = k_{FR}\omega_0$. Для сферической частицы Стокса получил $k_{FR} = 6\eta_0 r$, где v — объем частицы.

Если в единице объема содержится N частиц, то потери энергии за счет внутреннего трения равны $\dot{e} \cdot N$. Отсюда можно получить суммарную энергию, потерянную при вращении частиц, в виде $\dot{E}_{FR} = k_{FR}\omega_0^2 N = k_{FR}\alpha^2\dot{\gamma}^2 N$. Можно допустить, что эта энергия добавляется к потерям энергии в исходной вязкой жидкости: $\dot{E} = \dot{E}_{FR} + \eta_0\dot{\gamma}^2$. Отсюда следует выражение $\dot{E} = \eta\dot{\gamma}^2 = k_{FR}\alpha^2\dot{\gamma}^2 N + \eta_0\dot{\gamma}^2$.

Таким образом, вязкость суспензии частиц произвольной формы равна $\eta = k_{FR}\alpha^2 N + \eta_0$. Подставив коэффициент вращательного трения Стокса, получим значение вязкости для суспензии сферических частиц: $\eta = \eta_0(6\alpha^2\Phi + 1)$.

Для сферических частиц получено выражение $6\alpha^2 = 2,5$, после подстановки получим уравнение Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi). \quad (1.7)$$

Важным модельным объектом является система двух шаров, связанных жестко. Такая гантель вращается как единое целое в условиях простого сдвига (рис. 1.9). Вязкая жидкость обтекает шары в противоположных направлениях, поскольку центр масс движется с той же скоростью, что соответствующий слой жидкости. Возникающие силы Стокса F_{St} можно разложить на две силы. Силы, направленные перпендикулярно оси гантели, образуют пару, вращающую гантель. Силы, направленные вдоль оси гантели, в одном положении стремятся увеличить расстояние между шарами (рис. 1.9), в противоположном положении, наоборот, — сблизить шары. Их можно назвать гидродинамическими силами F_H .

Реальный агрегат, состоящий из двух жестко связанных частиц, испытывает действие разрывающих гидродинамических сил в одном положении гантели и действие сжимающих сил — в другом.

Связь между частицами может осуществляться разными способами: через непосредственный контакт поверхности частиц; через прослойку жидкости при коагуляционном контакте. Будем называть силу, необходимую для разрыва частиц в агрегате, силой сцепления F_S . Если гидродинамические силы превышают силы сцепления ($F_H > F_S$), то агрегат разрушается.

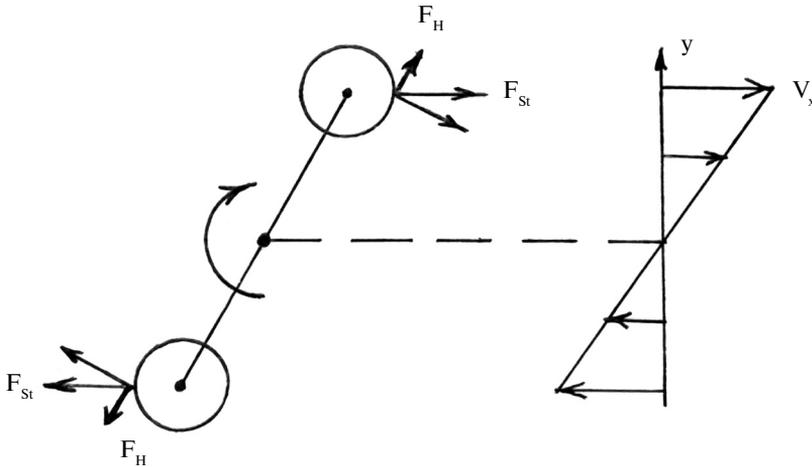


Рис. 1.9. Движение агрегата-гантели в простом сдвиговом течении

Рассмотрим общую картину формирования и разрушения агрегатов-дублетов в простом сдвиговом течении (рис. 1.10). Две вращающиеся частицы движутся независимо до момента сближения. При достаточно малом расстоянии между частицами поля течения перекрываются, что, вероятно, приводит к дополнительной диссипации энергии. Это явление обычно называют гидродинамическим взаимодействием частиц. Оно приводит к аномальному (по отношению к уравнению Эйнштейна) увеличению вязкости суспензии при увеличении объемной концентрации Φ . Дальнейшее сближение частиц приводит к их сцеплению и образованию достаточно прочного контакта.

Контакт поддерживается сжимающими гидродинамическими силами F_H . Агрегат-дублет движется как единое целое, вращаясь вокруг центра масс.

После поворота на угол $\sim 90^\circ$ достигается наиболее выгодное положение для разрыва агрегата под действием гидродинамических разрывающих сил F_H . После разрыва частицы продолжают двигаться независимо друг от друга, вплоть до соприкосновения с другими частицами.

Как изменяется вязкость системы при формировании агрегатов? Согласно модели Эйнштейна вязкость суспензии независимых сфер зависит от суммарного объема частиц, т. е. от объемной концентрации Φ , но не зависит от радиуса сфер. Если бы при столкновении две сферы сливались в сферу большего размера, то вязкость оставалась бы прежней. Но присутствие агрегатов-дублетов или гантелей резко увеличивает вязкость, поскольку на разные части такого

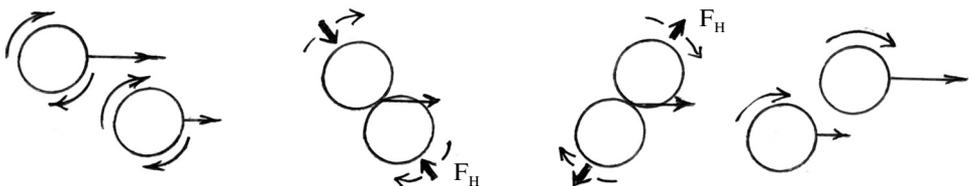


Рис. 1.10. Формирование и разрушение агрегата-гантели в сдвиговом течении

удлиненного агрегата воздействуют значительные силы Стокса. Агрегат в форме гантели при вращении в потоке производит большее возмущение в жидкости, чем сфера того же объема.

Эта гипотетическая картина будет детализироваться далее при описании различных реологических моделей суспензий. Однако сразу можно сказать, что наличие анизометричных частиц или анизометричных агрегатов резко увеличивает вязкость по сравнению со сферическими частицами при той же объемной концентрации.

1.5. Кривые течения и кривые вязкости

Экспериментальные значения τ и $\dot{\gamma}$ образуют кривую $\tau(\dot{\gamma})$ на графике, которую называют кривой течения. Соответственно, зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ образует кривую вязкости. Характер кривых определяется видом течения.

Принципиальные детали кривых течения $\tau(\dot{\gamma})$ и кривых вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ показаны на рис. 1.11. Кривая (1) описывает ньютоновское течение с постоянной ньютоновской вязкостью η_N ; (2) — псевдопластичное течение, имеющее предельное значение вязкости при нулевой скорости сдвига ($\eta(0)$); (3) — сдвиговое затвердевание (дилатантное течение); (4) — пластичное течение, то есть течение, имеющее предельное напряжение сдвига τ_y ; (5) — идеальное пластичное течение (по Бингаму); (6) — поведение системы с ньютоновским течением в районе низких скоростей сдвига и сдвиговым разжижением в области высоких скоростей сдвига.

На кривой (6) также показан участок ньютоновского течения в области высоких скоростей сдвига, который в экспериментах наблюдается достаточно редко.

Все эти кривые можно приближенно описать с помощью реологического уравнения, связывающего напряжение сдвига τ со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$.

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}^n, \quad (1.8)$$

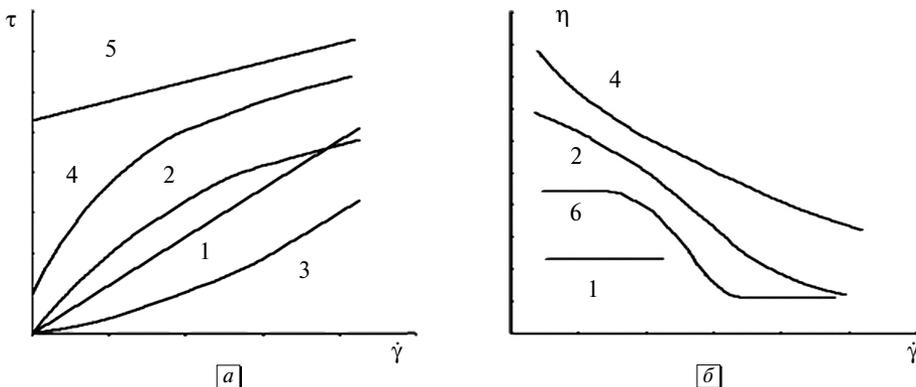


Рис. 1.11. Кривые течения и кривые вязкости для типичных видов течения. Пояснения в тексте

его называют уравнением Гершеля—Балкли. Если $\tau_y = 0$, то течение является псевдопластичным (при $n < 1$) или дилатантным (при $n > 1$). При $n = 1$ формула сводится к уравнению Бингама ($\tau_y > 0$) или закону Ньютона ($\tau_y = 0$). Величину τ_y обычно называют предельным напряжением сдвига или пределом текучести. Ясно, что такое описание является чисто качественным. Текучую среду (систему) или жидкость принято называть так же, как вид течения, например, ньютоновская жидкость. Иногда систему называют по типу уравнения, которым описывается кривая течения, например, жидкость Бингама.

Кривые (1)–(5), в общем, можно описать каким-либо одним уравнением на всем интервале измерений, такое реологическое поведение можно назвать простым. Кривая (6) состоит из трех разных кривых вязкости на разных интервалах измерения, которые описываются разными реологическими уравнениями, такое реологическое поведение назовем сложным.

Важно отметить, что одинаковые виды течения наблюдаются в различных дисперсных и полимерных системах (суспензиях, эмульсиях, мицеллярных растворах, растворах и расплавах полимеров). Возникает естественный вопрос: является ли сходство характера течения результатом сходства механизма течения в различных системах?

Рассмотрение существующих концепций и моделей неньютоновского течения естественно начать с описания дисперсных систем, в первую очередь, суспензий.

1.6. Реологические уравнения для дисперсных систем

Общая структурная особенность неньютоновских жидкостей состоит в присутствии единиц течения, размеры которых намного превышают размеры молекул жидкости. Таким образом, вязкая жидкость рассматривается как сплошная дисперсионная среда, а любые частицы — как дисперсная фаза. Ситуация осложняется тем, что частицы при взаимодействии между собой образуют некие агрегата, группировки, то есть система становится структурированной. Если размеры агрегатов изменяются со временем при постоянной скорости, то система считается тиксотропной. Как правило, уравнения течения структурированных систем имеют смысл только для конечного равновесного состояния течения.

Феноменологические модели стационарного течения сводятся к реологическим уравнениям вида $\tau = \tau(\dot{\gamma})$, или $\eta = \eta(\dot{\gamma})$, или $\eta = \eta(\tau)$, где $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ есть эффективная вязкость (или просто вязкость) дисперсной системы.

Течение неструктурированной суспензии обычно описывается уравнением Эйнштейна $\eta = \eta_0(1+k\Phi)$, где η_0 — вязкость жидкой дисперсионной среды, Φ — объемная концентрация дисперсной твердой фазы, $k = 2,5$ для сферических частиц [1, 2].

Однако уравнение экспериментально подтверждается только для предельно разбавленной суспензии, а величина коэффициента k часто превышает 2,5 [11, 88].

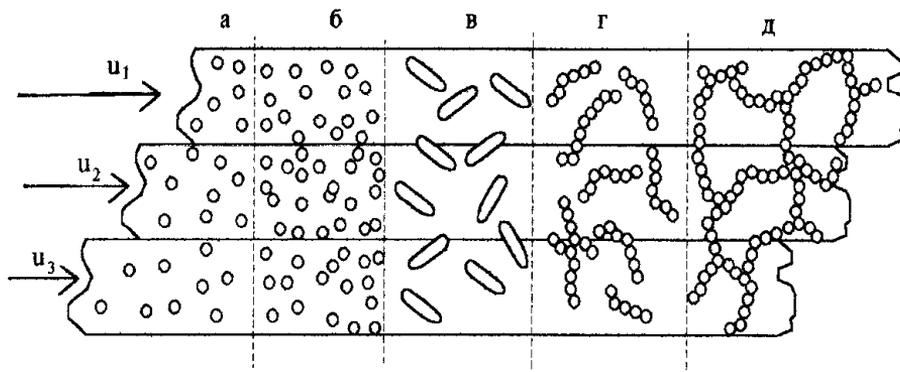


Рис. 1.12. Возможные структуры дисперсных систем в условиях сдвигового течения (по Е. Е. Бибику)

По представлениям Е. Е. Бибики [6] структурированные суспензии образуют агрегаты в виде дублетов или цепочек, в предельном случае эти цепочки образуют сплошную сетку. Неструктурированные суспензии представлены как шарообразные или анизометричные частицы, не связанные между собой силами притяжения. Взаимодействие частиц выражается в создании достаточно прочных контактов, прежде всего коагуляционной природы (рис. 1.12).

Анизометричные частицы (цилиндры, диски, эллипсоиды) способны вращаться в сдвиговом течении. Поскольку вязкое трение и скорость вращения максимальны, когда цилиндр перпендикулярен потоку, и минимальны, когда цилиндр параллелен потоку, то возникает преимущественная ориентация цилиндров вдоль потока при сдвиговом течении, т. е. распределение цилиндров по ориентации.

Полагают, что вращательное броуновское движение препятствует такой ориентации, что усложняет реологическое поведение системы. Если частицы первоначально объединены в сплошную сетку (каркас), то система имеет некоторые свойства твердого тела, и стационарное (непрерывное) течение начинается тогда, когда напряжение сдвига τ превышает некоторое предельное напряжение τ_s , соответствующее разрушению сетки. До этого момента в системе присутствует упругая деформация, то есть система ведет себя как упругое твердое тело.

Бингам [39] предложил модель пластичного тела, в котором течение отсутствует вплоть до напряжения τ_s , которое можно назвать пределом текучести, или статическим предельным напряжением сдвига. Затем появляется пластичное течение с постоянной дифференциальной вязкостью $\eta_B = d\tau/d\dot{\gamma}$ (пластической вязкостью). Модель описывается кривой течения, на которой можно выделить прямолинейный участок течения; уравнение Бингама имеет вид: $\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}$. Необходимо отметить, что уравнение Бингама часто используется при аппроксимации небольшого участка кривой течения при высоких скоростях сдвига [61, 133, 137].

Общая схема реологического поведения систем с коагуляционной структурой предложена П. А. Ребиндером с сотрудниками [40, 41, 93] для интерпретации течения структурированных суспензий бентонитовых глин (рис. 1.13). На участке 1 структура не разрушена, течение отсутствует. На участке 2 происходит

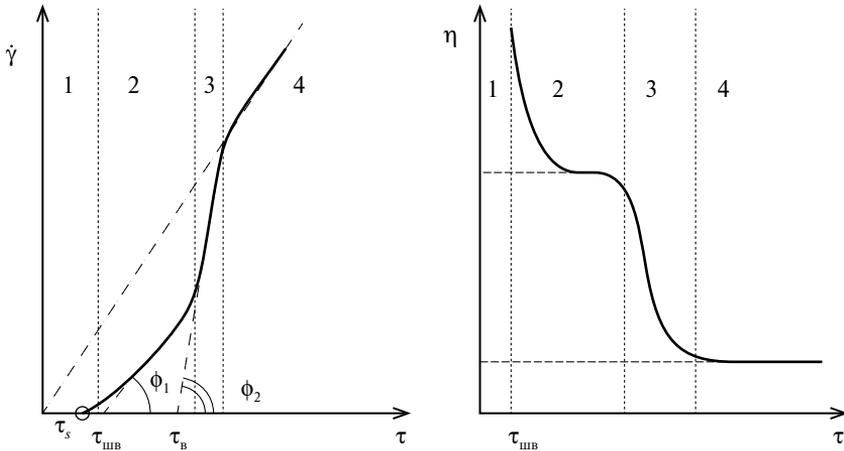


Рис. 1.13. Полная реологическая кривая (по П. А. Ребиндеру)

течение по Шведову (которое часто называют ползучестью) и постепенный переход к течению по Бингаму на участке 3.

Полагают, что после полного разрушения структуры возникает ньютоновское течение на участке 4, хотя обычно последний участок трудно зафиксировать. Для описанной здесь кривой течения П. А. Ребиндером введены понятия наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры и наименьшей вязкости предельно разрушенной структуры.

Необходимо отметить, что полная реологическая кривая описывает постепенный переход от твердого состояния системы к текучему состоянию, поэтому вопрос о равновесии данного течения остается открытым.

Отмечено [77] также, что наименьшая вязкость предельно разрушенной структуры при обычных вискозиметрических измерениях не достигается.

На каждом участке такой полной реологической кривой предполагается свой отдельный механизм течения. Аппроксимация этих участков прямыми линиями является полезным приближением, но нуждается в обосновании с помощью реологической модели. Кроме того, существует мнение [18, 19] о том, что сдвиговое течение присутствует при сколь угодно малых напряжениях сдвига.

За последние пятьдесят лет были выдвинуты многочисленные концепции для описания стационарного (установившегося) сдвигового течения дисперсных систем, которые ведут к большому разнообразию функциональных зависимостей между эффективной вязкостью η , напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ [14, 66–70].

С феноменологической точки зрения, в основном, существуют два исходных математических выражения. Выражение вида

$$\tau^m = \tau_y^m + \eta_{pl}^n \dot{\gamma}^n \quad (1.9)$$

может быть сведено к более известным уравнениям течения, содержащим предельное напряжение сдвига τ_y в числе других параметров. Таким образом, можно получить большинство известных уравнений течения из уравнения (1.9), специально выбирая величины показателей степени n и m :

$$\text{уравнение Бингама [39]} \quad \tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}, \quad (1.10)$$

$$\text{уравнение Кэссона [42]} \quad \tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (1.11)$$

$$\text{уравнение Гершеля — Балкли [43]} \quad \tau = \tau_H + \eta_H \dot{\gamma}^n, \quad (1.12)$$

где τ_B, τ_C, τ_H — параметры, имеющие смысл предельного напряжения сдвига.

Уравнение (1) при произвольных значениях n и m известно как уравнение Шульмана [44]. Уравнение Оствальда [45] можно считать частным случаем уравнения Гершеля — Балкли при $\tau_H = 0$. Основным недостатком уравнений Гершеля — Балкли, Оствальда и З. П. Шульмана является то, что для них отсутствует теоретическое обоснование, т.е. микрореологическая модель, связывающая реологические коэффициенты со структурно-реологическими характеристиками системы, а именно: с силами взаимодействия между частицами, строением и размерами агрегатов.

Другое общее выражение для кривой течения, не содержащее предельного напряжения сдвига, имеет вид

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) f(\dot{\gamma}), \quad (1.13)$$

где

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

Уравнение, выведенное Кроссом [46]

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m}, \quad (1.14)$$

относится к этому типу. Выбирая τ как физическую величину, отвечающую за характер течения, сходную формулу предложил Метер [34]:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \tau^m}. \quad (1.15)$$

Кригер и Догерти [48] предложили трехпараметрическую форму Ур.(1.15), где $m = 1$:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \frac{1}{1 + \alpha \tau}. \quad (1.16)$$

Баскэл [49] использовал m как подгоночный параметр в своей модифицированной модели твердых сфер. Вильямсон [50] предложил уравнение вида (1.14), где $m = 1$.

Сходный тип реологических уравнений исходит из уравнения Эйринга [51]. Он основан на представлении, что при высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ постоянная вязкость η_∞ соответствует полностью разрушенной структуре, а при низких $\dot{\gamma}$ существует постоянная вязкость $\eta(0)$, которая соответствует некоторой стабильной структуре. С увеличением $\dot{\gamma}$ (или τ) происходит постепенный переход от одного состояния к другому.

В монографии Г. В. Виноградова и А. Я. Малкина [4] приводится следующая формула для течения полимерных систем:

$$\eta/\eta(0) = (\tau/\tau_0) \operatorname{arcsch}(\tau/\tau_0). \quad (1.17)$$

Н. В. Михайлов и А. М. Лихтгейм [52] предложили приближенную теорию течения тиксотропной структурированной системы, приводящую к реологическому уравнению

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \frac{(\tau/\tau_0)}{\operatorname{sh}(\tau/\tau_0)}, \quad (1.18)$$

где $\operatorname{sh}(\tau/\tau_0)$ — гиперболический синус приведенного напряжения сдвига.

Марон и Пирс [53] адаптировали модель Ри — Эйринга для описания полимерных латексов:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \frac{\operatorname{arcSh}(\beta\dot{\gamma})}{\beta\dot{\gamma}}, \quad (1.19)$$

где β — время релаксации. Квемада [54] получил довольно сложное уравнение, где имеются четыре реологических параметра:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{1}{2} \tilde{k} \Phi \right)^{-2}, \quad (1.20)$$

$$\text{где коэффициент } \tilde{k} = \frac{\kappa_0 + \kappa_\infty (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^m}{1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^m}.$$

В настоящее время принята следующая достаточно простая классификация видов неньютоновского течения. Если при предельно низких скоростях сдвига наблюдается течение, но эффективная вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига (или напряжения сдвига), то жидкость называют псевдопластичной, а явление уменьшения вязкости часто называют сдвиговым разжижением. Жидкость, уравнение течения которой содержит предельное напряжение сдвига, называют пластичной, или нелинейной пластичной. Неньютоновскую жидкость с постоянной дифференциальной вязкостью называют идеальной пластичной жидкостью, или жидкостью Бингама [6, 39].

Достаточно редко наблюдается сдвиговое затвердевание (или дилатантное течение), при котором вязкость возрастает при увеличении скорости сдвига (или напряжения сдвига). Реологические уравнения для такого вида течения практически отсутствуют, за исключением эмпирической формулы степенного закона $\tau = \eta_{OST} \dot{\gamma}^n$, где η_{OST} — коэффициент консистентности, n — показатель степени, значение которого больше единицы.

1.7. Предельное напряжение сдвига, или предел текучести

По классификации П. А. Ребиндера [3, 10–12] все тела можно разделить на твердообразные и жидкообразные. 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 [17] 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 [8] 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. То yield переводят [18] 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. Прямое определение τ_y зависит от чувствительности измерительного прибора. Предел текучести определяют, например, прямым способом с помощью лопастных мешалок [8, 224].

Если материал является истинно пластичным, то вязкость должна стремиться к бесконечности ($\eta \rightarrow \infty$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$). Барнес [14, 18, 19] 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 τ . 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 [14] 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 [9, 14, 173], что пределом текучести можно считать ту узкую

область напряжений сдвига, в которой эффективная вязкость скачкообразно уменьшается.

1.8. Структурное обоснование реологических моделей

Предварительно уточним используемые понятия. Структура системы — пространственная организация частиц с помощью физических (или химических) связей в некое единое целое (агрегаты частиц, ассоциаты макромолекул). Агрегат частиц — совокупность частиц, связанная некоторыми силами и движущаяся некоторое время как единое целое.

Тадрос [30] предположил, что реологические свойства суспензий обусловлены величиной объемной концентрации дисперсной фазы, интервалом и величиной сил взаимодействия между частицами и структурой формирующихся агрегатов. К основным факторам, влияющим на течение суспензий, он отнес броуновское движение частиц, межчастичные силы притяжения и отталкивания, гидродинамическое взаимодействие между частицами. Последнее, по его мнению, возникает при высоких объемных концентрациях, когда поле течения вокруг одной частицы взаимодействует с полем течения вокруг соседней частицы. Таким образом, обоснованием реологических уравнений являются микро-реологические модели, которые связывают реологические свойства с характером движения частиц в вязкой жидкости, силами притяжения и отталкивания, гидродинамическим взаимодействием между частицами.

Можно выделить три типа микро-реологических моделей. Модели первого типа используют кинетические уравнения для описания формирования и разрушения агрегатов, состоящих из двух и более частиц. Уравнение состояния структуры описывает равновесие между разрывом связей между частицами и их восстановлением. Например, в модели Кросса [46] поступательное броуновское движение частиц приводит к образованию агрегатов-цепочек (константа скорости соединения k_2). Разрыв связей происходит благодаря броуновскому движению (константа скорости спонтанного разрыва k_0) и действию сдвигового течения (константа скорости разрыва связей $k_1 \dot{\gamma}^n$). При этом предполагают, что вязкость пропорциональна числу связей между частицами.

В модели Кригера [24, 32, 48, 63] частицы объединяются в дублеты благодаря броуновскому движению и разделяются на отдельные частицы под действием сдвигового течения. Равновесие смещается от дублетов к синглетам (то есть, к отдельным частицам) по мере роста скорости сдвига.

Пользуясь анализом размерностей, Кригер [63] показал, что относительная вязкость η_r должна зависеть от концентрации Φ и от величины безразмерного редуцированного сдвига $\tau_r = \tau r^3/kT$. Действительно, в отдельных случаях наблюдается суперпозиция экспериментальных точек на графике $\eta_r = \eta_r(\tau_r)$ для различных дисперсионных сред, но только для частиц малого размера. Аналогичная суперпозиция наблюдается [30], если построить зависимость η_r от безразмерной скорости сдвига $\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma} t_r = 6\pi\eta_0 r^3 \dot{\gamma}/kT$. Это обстоятельство объясняют тем, что

в механизме течения участвуют только гидродинамические (вязкие) силы при наличии броуновского движения частиц.

Джиллеспи [55] составил кинетическое уравнение, которое описывает коагуляцию благодаря броуновскому движению, а также действию сдвигового течения. Эта модель приводит к уравнению течения вида

$$\tau = \frac{\tau_B}{1 + \beta / \dot{\gamma}} + \eta_B \dot{\gamma}. \quad (1.21)$$

Оно учитывает реальную криволинейную форму зависимости $\tau(\dot{\gamma})$. Кривая течения имеет два асимптотических состояния, а именно: ньютоновскую прямолинейную зависимость при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ и зависимость, описываемую уравнением Бингама при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. Таким образом, появляются предельные значения вязкости $\eta(0)$ и η_∞ .

В то же время модель Джиллеспи [55] использует метод разделения на части напряжения сдвига между процессом разрушения структуры и процессом поддержания вязкого течения суспензии, т. е. эта модель близка к модели второго типа.

Модели второго типа включают два источника диссипации энергии течения. Полная диссипация энергии разделена на структурную ($\tau_y \dot{\gamma}$) и вязкую ($\eta_{pl} \dot{\gamma}^2$) части. Предполагается, что первая часть описывает потери энергии в процессе разрыва связей между частицами, вторая — потери энергии при обтекании агрегатов или отдельных частиц вязкой дисперсионной средой. Этот подход использовали Вильямсон [50], Гудив [56], Джиллеспи [55], Танака и Вайт [57] для объяснения течения жидкости Бингама. Эти модели подробно изложены в монографии Н. Б. Урьева и А. А. Потанина [22].

Концепцию отдельных источников диссипации развили Хантер с соавторами [34, 59–62] в своей модели «упругого флока». Они пришли к заключению, что энергия, потерянная при движении жидкости снаружи агрегата и внутри пространства между частицами в агрегате сферической формы (флоке), дает наибольший вклад в «структурную» часть диссипации энергии, в то время как потери энергии благодаря разрыву связей между частицами относительно малы [34].

Хантер предположил, что под действием гидродинамических сил происходит растяжение всех связей между частицами в агрегате до критической величины Δ_c , после чего этот агрегат распадается на агрегаты меньшего размера. Большой вклад в диссипацию энергии вносят гидродинамические силы сопротивления движению частиц внутри агрегата, что сопровождается растяжением связей. Равновесный размер агрегата определяется уравнением $F_H = F_A$, где $F_H \approx \eta_0 R^2 \dot{\gamma}$ есть гидродинамическая разрывающая сила, $F_A \approx F_\gamma / R^2$ есть сила сцепления, нормированная к площади сечения агрегата. Предельное напряжение равно $\tau_B \approx F_A \Delta_c \Phi^2 / \delta^2$.

Кривые течения, изученные Хантером, имеют практически почти линейный район при высоких скоростях сдвига и псевдопластичное поведение при низких скоростях. Нелинейное поведение было объяснено тем, что при понижении скорости образуются дублеты и триплеты, состоящие из связанных между собой флоков [34].

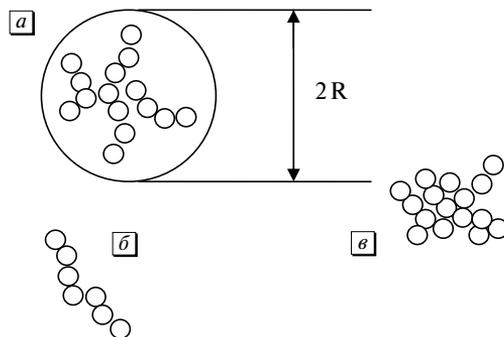


Рис. 1.14. Агрегаты, построенные по принципу фрактала: *a* — типичный агрегат, аппроксимированный сферой; *b* — открытый агрегат-цепочка; *c* — плотный агрегат

Агрегат (коагулят или флок) представляет собой собрание частиц, которые упорядочены в пространстве по определенным правилам. Одним из способов описания агрегата является идея фрактала. Число частиц в агрегате $P \approx \left(\frac{R_0}{r}\right)^D$, где R_0 — радиус сферы, внутри которой можно поместить агрегат; r — радиус частицы, условно аппроксимированной сферой; D — размерность фрактала. На рис. 1.14 показаны схемы агрегатов с различной размерностью фрактала. Величина D изменяется от 3 для самого плотного агрегата до 1 для «открытого», линейного агрегата — цепочки. Интересно, что рыхлые агрегаты образуются при больших силах сцепления ($D < 2$), а малые силы сцепления способствуют формированию очень плотного агрегата ($D > 2,5$). В общем, малые изменения величины D приводят к существенным изменениям в строении агрегата.

Барнес [14] использует для описания агрегатов концепцию фракталов, дополняя ее понятием эффективного объема Φ_{ef} . В сущности, предполагается, что реальный объем частиц в агрегате заменяется объемом сферы, внутри которой заключен агрегат. Ясно, что такой эффективный объем Φ_{ef} много больше реального объема Φ дисперсной фазы, т. е. $\Phi_{ef} = \Phi p^{\left(\frac{3}{D}-1\right)}$. Отсюда делается вывод, что вязкость агрегированной суспензии много выше вязкости той же суспензии, но разделенной на отдельные частицы. Тогда уменьшение числа частиц в агрегате и соответствующее уменьшение эффективного объема агрегата приводят к сдвиговому разжижению; в поле сдвигового течения радиус агрегата уменьшается по эмпирическому закону: $R(\dot{\gamma}) = \frac{R_0}{1 + (b\dot{\gamma})^m}$. Включая это выражение в уравнение Кригера — Догерти, можно получить соотношение

$$\eta = \eta_0 \left[1 - \left[\frac{R_0}{r} (1 + b\dot{\gamma})^m \right]^{3-D} \frac{\Phi}{\Phi_m} \right]^{-2}. \quad (1.22)$$

Микрореологические модели третьего типа предполагают, что потери энергии происходят только благодаря вязкому течению дисперсионной среды вокруг единиц течения (частиц или агрегатов). Вязкое течение при этом является

единственным источником диссипации энергии. Кун [36] был первым, кто предложил этот подход для анализа микрореологической основы поведения жидкости Бингама. Такие же «вязкостные» модели описывают ньютоновское поведение суспензий и поведение жидкости Кэссона [42].

Вязкостная модель основана на двух допущениях. Во-первых, мощность диссипации энергии зависит только от вязкого трения между движущимся агрегатом и дисперсионной средой, обтекающей агрегат. Во-вторых, размер агрегата определяется равновесием между растягивающими гидродинамическими силами, ведущими к разрыву агрегата, и силами межчастичного притяжения. В частности, модель, развитая Кэссоном [42], описывает сдвиговое течение жестких цепочек, в которых частицы связаны вместе силами Ван-дер-Ваальса. Для обеспечения гидродинамических вычислений эти цепи описывались как модельные цилиндры с осевым отношением J . Фактически предельное напряжение τ_c возникало в завершающем выражении модели Кэссона из-за уменьшения потерь на вязкое трение в результате уменьшения размеров агрегата-цилиндра.

Поскольку для объяснения неньютоновского течения нами будет использована структурная модель третьего типа, то опишем более подробно модель Куна [36]. Рассматриваются частицы, способные объединяться в цилиндрические агрегаты при сдвиговом течении и разрываться, когда их длина ℓ достигает некоторой критической величины ℓ_c , определяемой превышением F_n над F_s . Равновесная длина цилиндрического агрегата считается равной критической ℓ_c ,

а именно $\ell_c^2 = \frac{32 F_s}{3\pi\eta_0\dot{\gamma}}$. Подставляя ℓ_c в уравнение для вязкости разбавленной су-

спензии, Кун получил $\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi) + \frac{2}{3} \cdot \frac{\Phi F_s}{3\pi\dot{\gamma}}$, где первое слагаемое описывает

течение суспензии невзаимодействующих частиц (по Эйнштейну), второе сла-

гаемое отвечает динамическому предельному напряжению сдвига $\tau_B = \frac{2\Phi F_s}{3\pi}$.

Е. Е. Бибик [6] предложил сходную цепочечную модель для течения коллоидных растворов ферромагнетиков в магнитном поле. Равновесная длина цепочки сферических частиц ($2\ell \sim \dot{\gamma}^{1/2}$), откуда $\tau_B = 2/3 n r_0 F_s$, где n — число связанных в агрегаты частиц в единице объема, r_0 — расстояние между частицами.

Кригер [24] считает, что уравнения Бингама или Кэссона описывают системы, которые твердоподобны при напряжениях ниже предельного, а уравнения Догерти — Кригера или Кросса описывают системы, которые имеют конечную ньютоновскую вязкость при низких напряжениях сдвига. Уравнение Оствальда им трактуется как интерполяционная формула, полезная в очень узком интервале напряжений или скоростей сдвига.

Ченг [65] сообщает о существовании 54 типов реологических уравнений. Различные виды таких уравнений представлены в обзорной информации статей [66–70].

Ясно, что выбор реологического уравнения для конкретного эксперимента не должен сводиться к простой подгонке эмпирических реологических параметров. Тем не менее, было предложено большое количество уравнений с четырьмя и более реологическими параметрами. Например, течение частиц угля

в растворе полимера [71] было описано с помощью уравнения, содержащего шесть параметров:

$$\tau = \frac{\tau_0 + \alpha \dot{\gamma}^n}{1 + \beta \dot{\gamma}^m} + \eta_{\infty B} \dot{\gamma}. \quad (1.23)$$

Попытка механически объединить уравнения Ньютона и Гершеля — Балкли привела к уравнению Сиско [72]:

$$\tau = \eta_1 \dot{\gamma} + \eta_2 \dot{\gamma}^n. \quad (1.24)$$

Механическое объединение модели Бингама и модели Кэссона привело [73] к уравнению

$$\tau = \{\tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}\}^2 \exp(-\lambda \dot{\gamma}) + \{\tau_B + \eta_B \dot{\gamma}\} \{1 - \exp(-\lambda \dot{\gamma})\}. \quad (1.25)$$

Это уравнение, которое описывает суспензию окислов железа в растворе полиуретана, фактически содержит пять подгоночных параметров.

Попытка учесть очевидную кривизну функции $\tau(\dot{\gamma})$, но также использовать модель Бингама привела к уравнению вида

$$\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma} - b \exp(-\lambda \dot{\gamma}) \quad (1.26)$$

для описания течения типографских красок [74], где τ_B , η_B , b , λ — подгоночные коэффициенты.

Для пищевых паст (йогурт, майонез и др.) предложено сходное уравнение [75] с двумя экспоненциальными функциями:

$$\tau = \tau_B + \eta_1 \dot{\gamma} \exp(-\lambda_1 \dot{\gamma}) + \eta_2 \dot{\gamma} \exp(-\lambda_2 \dot{\gamma}), \quad (1.27)$$

где τ_B , η_1 , λ_1 , η_2 , λ_2 — подгоночные коэффициенты.

Ван Вазер [76] представил уравнение, расширяющее уравнение Кросса, в следующей форме:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m + \alpha_1 \dot{\gamma}}. \quad (1.28)$$

В большинстве своем исследователи трактуют [6, 10, 12, 22, 34, 77] механизм течения структурированных дисперсных систем как последовательный распад исходной структуры под действием возрастающей скорости сдвига.

Наличие некоторой структуры предполагается даже в тех моделях, где полностью пренебрегают силами сцепления между частицами, например, в модели «слоевого» течения частиц коллоидных размеров, развитой Хофманом [134] и Чои [124]. Они предположили, что при течении с высокой скоростью образуются ряды или цепочки частиц, расположенные слоями. При низких напряжениях сдвига частицы имеют трехмерное хаотичное расположение, что приводит к ньютоновскому течению с высокой вязкостью $\eta(0)$. При увеличении напряжения сдвига τ такая система постепенно трансформируется в структуру двумерных гексагональных слоев, при этом вязкость постепенно понижается. Конечное «слоевое» течение демонстрирует ньютоновский режим с предельно низкой вязкостью η_{∞} . С дальнейшим увеличением напряжения сдвига вязкость

начинает возрастать за счет неустойчивости слоевой структуры, что приводит к дилатантному поведению.

Возникает впечатление, что проблема неньютоновского течения — в обилии реологических уравнений, а не в их отсутствии. Поэтому Кросс [46] сформулировал требования к выбору реологического уравнения неньютоновской жидкости. Уравнение должно давать хорошую аппроксимацию эксперимента в широком диапазоне скоростей сдвига, включать минимальное количество независимых постоянных параметров, эти параметры должны поддаваться независимой оценке и обладать реальным физическим смыслом. Последнее означает, что реологическое уравнение должно быть получено из микрореологической модели. Аналогичные критерии предложил Скотт Блейр [64]. Ченг [65] отметил, что при выборе адекватного реологического уравнения следует начинать с формул, где имеется наименьшее число параметров, и переходить, например, к трехпараметрическим уравнениям только при плохом согласовании эксперимента с двухпараметрической моделью. Такой подход основан на том простом факте, что уравнение с большим числом параметров легче подогнать к сложной серии данных.

1.9. Структура суспензий и силы взаимодействия между частицами

Системы, способные к образованию агрегатов, будем называть структурированными системами. Предельным случаем структурированной системы является сетка (каркас), когда все агрегаты находятся в контакте друг с другом. Структура дисперсной фазы зависит от концентрации, размеров и формы частиц, от характера взаимодействия между частицами. Силы сцепления между частицами на макроскопическом уровне описываются понятием прочности. Разрушение сетки и разрушение отдельного агрегата связаны с преодолением одних и тех же сил взаимного сцепления частиц.

Таким образом, статическое предельное напряжение (предел прочности или предел текучести) и динамическое предельное напряжение (коэффициент в реологическом уравнении) должны быть связаны между собой. Самым простым решением является отождествление статического и динамического предельного напряжения, как показано в статье [70].

Прочность структурированных суспензий подробно исследована в работах П. А. Ребиндера и Е. Д. Шукина [3,12]. П. А. Ребиндер [3] указывает на существование двух типов дисперсных структур: коагуляционных и конденсационно-кристаллизационных. Возникновение коагуляционных контактов является наиболее распространенным типом структурообразования [25]. Коагуляционные контакты имеют сравнительно невысокую прочность и полностью механически обратимы, что и определяет тиксотропные свойства коагуляционных структур.

При образовании кристаллизационных структур частицы срастают по большим участкам поверхности, так что имеет место переход из одного объема в другой в пределах одной фазы. Поэтому такие контакты называют