



Механика и Механика и Ри

Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеев

**Вязкость и упругость
структурированных жидкостей**

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2022

УДК 541.182.022: 532.135

ББК 22.3

К43

Рецензент: В.В. Назаров, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой коллоидной химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

К43 Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н.

Вязкость и упругость структурированных жидкостей

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2022. – 284 с. ISBN 978-5-94836-640-1

В книге предложено новое объяснение неньютоновского течения жидкостей, которые обладают внутренней структурой. К ним относятся суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы, жидкие кристаллы.

Представлена структурная реологическая модель, содержащая реологические уравнения для описания реологических кривых – главных характеристик равновесного сдвигового течения.

УДК 541.182.022: 532.135

ББК 22.3

© Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н., 2022

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2022

ISBN 978-5-94836-640-1

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ВВЕДЕНИЕ	10

ГЛАВА 1.

ВЯЗКОСТЬ, УПРУГОСТЬ И СПОСОБЫ

ИЗМЕРЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН..... 14

1.1. Вязкость и упругость как физические явления.....	14
1.2. Сдвиговое течение.....	17
1.3. Реологические измерения.....	20

ГЛАВА 2.

ОБЩАЯ КАРТИНА НЬЮТОНОВСКОГО

ТЕЧЕНИЯ **24** |

2.1. Сферические частицы в вязкой жидкости	24
2.2. Гидродинамическое взаимодействие	27

ГЛАВА 3.

ОБЩАЯ КАРТИНА

НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ **31** |

3.1. Кривые течения и кривые вязкости	31
3.2. Реологические уравнения для дисперсных систем	33
3.3. Предельное напряжение сдвига или предел текучести.....	37
3.4. Структурное обоснование реологических моделей	38
3.5. Причины возникновения структуры в суспензиях.....	42
3.6. Характер движения частиц в суспензиях и вязкость	45
3.7. Тиксотропные явления	47
3.8. Концепции, описывающие течение дисперсных систем.....	49
3.9. Растворы и расплавы полимеров как структурированные системы.....	50
3.10. О проблеме неньютоновского течения	53

ГЛАВА 4.**СТРУКТУРНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ****МОДЕЛЬ СТАЦИОНАРНОГО****НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ 55**

- 4.1. Анализ оригинальной модели Кэссона 55
- 4.2. Реологические уравнения
модифицированной модели Кэссона 58
- 4.3. От модельных цилиндров к реальным
агрегатам 60
- 4.4. Кинетические уравнения
для структурированной системы 64

ГЛАВА 5.**ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ****НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ 68**

- 5.1. Простое реологическое поведение 68
- 5.2. Сравнение обобщённого уравнения течения
с известными реологическими уравнениями 70
- 5.3. Сложное реологическое поведение 75
- 5.4. Примеры сложного реологического поведения 77
- 5.5. Описание полной реологической кривой 80
- 5.6. Эволюция реологических уравнений 82
- 5.7. Примеры аппроксимации реологических данных 87
- 5.8. Обобщённые кривые течения
в приведённых координатах и
температурно-временная суперпозиция 91

ГЛАВА 6.**ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ****КОЭФФИЦИЕНТОВ****ОБОБЩЁННОГО УРАВНЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ 94**

- 6.1. Коэффициенты обобщённого уравнения
течения для суспензий 94
- 6.2. Температурная зависимость
коэффициентов ОУТ для суспензий 102
- 6.3. Температурная зависимость коэффициентов
ОУТ для расплавов полимеров.
Построение обобщённых
кривых течения в приведённых координатах 107

ГЛАВА 7.
НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕЧЕНИЯ И
ТИКСОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА..... 111

- 7.1. Неравновесное течение и тиксотропное поведение..... 111
- 7.2. Гистерезис кривых течения 113
- 7.3. Зависимость напряжения сдвига от времени 117

ГЛАВА 8.
ВЯЗКОСТЬ И УПРУГОСТЬ СТРУКТУРИРОВАННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕМ
СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ 120

- 8.1. Осциллирующее сдвиговое течение, потери энергии вязкого трения и накопление упругой энергии 120
- 8.2. Использование реологических уравнений структурной модели для описания сдвиговых осцилляций..... 123
- 8.3. Частотная зависимость динамических модулей на широком интервале измерений 127
- 8.4. Механические элементы и механические модели 129
- 8.5. Реологические кривые металлоценового полиэтилена HDB5 136
- 8.6. Кинетические модели для интерпретации реологических уравнений 140

ГЛАВА 9.
НОРМАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ
ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ТЕЧЕНИИ
СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ 143

- 9.1. Первая разность нормальных напряжений..... 143
- 9.2. Упругие свойства при стационарном течении в рамках структурной модели 144
- 9.3. Первая разность нормальных напряжений в различных структурированных системах 150

ГЛАВА 10.**СДВИГОВОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ****ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ТЕЧЕНИИ 155**

10.1. Характеристики сдвигового затвердевания 155

10.2. Структурно-кинетическая модель
сдвигового затвердевания 156**ГЛАВА 11.****РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ.****ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ 172**11.1. Реологические характеристики раствора
полиизобутилена в органическом растворителе
2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан.
Стационарное течение 17211.2. Реологические характеристики раствора
полиизобутилена в органическом растворителе
2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан.
Осциллирующее течение 17811.3. Связь между коэффициентами
реологических уравнений 186**ГЛАВА 12.****РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ 188**12.1. Обобщённая модель течения и температурная
зависимость вязкости расплавов полимеров 18812.2. Особенности интерпретации сложного
реологического поведения 19312.3. Вязкоупругость расплавов изотактического
полипропилена 195

12.4. Реология расплава полидиметилсилоксана 203

ГЛАВА 13.**РЕОЛОГИЯ СУСПЕНЗИЙ 214**13.1. Уравнения структурной реологической
модели применительно к течению суспензий 21413.2. Вязкоупругость водной суспензии
полиуретана 21613.3. Реология суспензии твёрдых
кремниевых сфер 219

13.4. Суспензия латекса полибутил акрилат-стирол, стабилизированного смесью ионных и неионных поверхностно- активных веществ.....	223
13.5. Водная суспензия полистиролового латекса.....	225
13.6. Суспензия стеклянных сфер в силиконовом масле.....	229

ГЛАВА 14.

СДВИГОВОЕ РАССЛОЕНИЕ 231

14.1. Сдвиговое расслоение при стационарном течении «червеобразных мицелл».....	231
14.2. Осциллирующее течение в растворе «червеобразных мицелл» и возможность сдвигового расслоения.....	241
14.3. Осциллирующее течение в расплаве полистирола и возможность сдвигового расслоения.....	245

Глава 15.

СРЫВ ТЕЧЕНИЯ 251

15.1. Срыв течения в условиях стационарного течения.....	251
15.2. Срыв течения в условиях осциллирующего течения	256

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 262

ЛИТЕРАТУРА 264

Публикации авторов по теме монографии 275

ПРЕДИСЛОВИЕ

В этой книге представлен новый подход для описания неньютоновского течения различных структурированных жидкостей. Простые жидкости, подобные воде или бензину, имеют постоянную ньютоновскую вязкость, не зависящую от скорости течения. Суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы и жидкие кристаллы текут не по Ньютону, их вязкость зависит от скорости течения.

В отличие от большинства научных монографий, представленная работа не претендует на максимальный охват материала и демонстрацию достижений в области реологии или коллоидной химии. Её цель — показать возможности структурного подхода при описании неньютоновского течения как в условиях стационарного сдвигового течения, так и в условиях осциллирующего сдвигового течения (динамических измерений).

Представленная структурная реологическая модель объединяет в себе гидродинамические представления и кинетические уравнения разрыва и формирования структуры в структурированных жидкостях.

Предложенный структурный подход является альтернативой известным механическим моделям пружин и демпферов и моделям, использующим степенные уравнения с подгоночными показателями степени.

Кроме того, нашей целью является уменьшение количества используемых реологических уравнений до разумной величины. В книге представлены шесть реологических уравнений для разных режимов стационарного и осциллирующего течения, связанных с различным состоянием структуры исследуемого образца (исключая уравнения ньютоновского течения с постоянной сдвиговой или динамической вязкостью).

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.

Особое внимание уделено зависимости коэффициентов реологических уравнений от температуры и концентрации суспензии или раствора полимера.

Мы сознаем, что данный подход к реологии неньютоновских систем является непривычным для многих специалистов. Поэтому краткое описание реологических уравнений структурной модели специально повторяется в каждой главе, где эти уравнения используются для аппроксимации и объяснения экспериментальных данных.

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

Издание будет полезно специалистам, профессионально занимающимся реологией структурированных систем: полимерных материалов всех типов, пищевых продуктов, косметических и фармацевтических товаров, в технологиях их получения и переработки.

ВВЕДЕНИЕ

Течение простых жидкостей (вода, бензин, рафинированное масло, глицерин) происходит с постоянной вязкостью, которая не зависит от скорости течения и уменьшается с ростом температуры. Такое течение подчиняется закону Ньютона для жидкости, поэтому сами жидкости называют ньютоновскими. К ньютоновским жидкостям можно также отнести жидкости, которые содержат частицы другой природы, т.е. дисперсные системы, в частности, суспензии частиц при низкой их концентрации.

В молекулярной физике и физической химии существуют теории, связывающие особенности ньютоновской вязкости с поведением молекул в жидкости. Поведение суспензии частиц, которые не взаимодействуют между собой через молекулярные силы притяжения и отталкивания, описывается в гидродинамике. Наиболее простой случай вязкости суспензии сферических частиц рассмотрен Альбертом Эйнштейном.

Гораздо больший интерес представляют сложные жидкости, вязкость которых зависит от скорости течения. К ним относятся суспензии и эмульсии при достаточно высокой концентрации, полимерные растворы и расплавы, мицеллярные растворы и жидкие кристаллы. Неньютоновское течение — вид течения, при котором значение вязкости η изменяется с изменением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ ; соответствующие жидкости (текучие среды или системы) называют неньютоновскими. Экспериментальные зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ и $\eta(\dot{\gamma})$ называют кривой течения и кривой вязкости соответственно.

Течение дисперсных и полимерных систем широко представлено в природе и технике. Понимание законов течения необходимо для управления соответствующими технологическими процессами и для получения материалов с заданными свойствами. Наиболее сложным представляется неньютоновское течение, особенности которого описывают реология и коллоидная химия.

Неньютоновское течение наблюдается в суспензиях и эмульсиях, где возможно объединение частиц в агрегаты, и в полимерных жидкостях, где макромолекулы способны объединяться в ассоциаты с помощью зацеплений. Поэтому будем называть такие неньютоновские системы структурированными жидкостями. В конце концов, жидкость — это вещество, в котором возможно сдвиговое течение.

Существуют два основных подхода к объяснению неньютоновского течения.

В теоретической реологии предполагается, что снижение вязкости при увеличении скорости сдвига связано с одновременным изменением вязких и упругих свойств. Соответствующие теории основаны на представлениях механики сплошных сред, то есть применяются механические модели (пружина, поршень-демпфер, элемент сухого трения) и связанные с ними системы описывают дифференциальными и интегральными уравнениями. Другими словами, реальная текучая среда заменяется совокупностью механических элементов, к которым приложены напряжения и которые способны деформироваться. Реологические уравнения состояния (конститутивные уравнения) имеют тензорную форму. Они обычно преобразуются в скалярный вид для простого сдвигового течения.

В коллоидной химии предполагают, что вязкость снижается в результате разрушения некоторой структуры, существующей внутри неньютоновской жидкости. Например, по мнению Шведова, структура существует там, где «вязкость изменяется с изменением скорости сдвига». Ребиндер считал, что снижение вязкости происходит в результате постепенного разрушения структуры. 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 создает ложное впечатление, что достигнуто полное понимание реологического поведения структурированных жидкостей и целью дальнейших исследований является лишь уточнение деталей. Однако это не соответствует действительности.

Ю.Г. Фролов в своём «Курсе коллоидной химии» (2004 г.) 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 в книге «Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок» (1980 г.) прямо утверждает, что «реологические модели, как известно, не являются физическими законами, а представляют собой эмпирические и полуэмпирические приближения, описывающие кривые течения в определённом интервале скоростей сдвига».

А.Я. Малкин и А.И. Исаев в монографии «Реология: концепции, методы, приложения» (2007 г.) сообщают, 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 приближёнными уравнениями, и выбор наиболее удобного из них во многом определяется вкусом исследователя или удобством применения при прикладных расчётах... Очень широкие возможности варьирования состава концентрированных суспензий и различие природы составляющих их компонентов не позволяют предложить универсальные формулы для описания их свойств».

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

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. Барнес в «Справочнике по элементарной реологии» (2000 г.) показывает, что на ограниченных участках скоростей сдвига экспериментальные точки с равным успехом описываются разными реологическими уравнениями.

В настоящее время 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.

В этой книге постараемся показать, что неньютоновское поведение любых структурированных жидкостей объясняется в рамках структурной реологической модели, причем это относится как к вязким, так и к упругим свойствам структурированной жидкости.

ГЛАВА I

ВЯЗКОСТЬ, УПРУГОСТЬ И СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Невозможно построить физические модели без понимания смысла измеряемых величин, который прямо связан со способами измерения. Поэтому следует уточнить исходные понятия и кратко описать экспериментальные методы измерения вязкости и упругости в обычных и структурированных жидкостях.

1.1. Вязкость и упругость как физические явления

Вязкие и упругие свойства вещества изучаются в различных разделах науки. Гидродинамика изучает вязкое течение и поведение движущихся тел в жидкости как в непрерывной среде [1]. Реология описывает деформацию тела под действием напряжения, в том числе, течение и упругую деформацию [2–4]. Коллоидная химия [5–8] исследует структурно-механические свойства дисперсных систем, используя методы реологии. Физическая химия [9] рассматривает вязкость простых низкомолекулярных жидкостей и их смесей в зависимости от их состава и температуры. Физикохимия полимеров [10, 11] включает в себя исследование деформаций твёрдых и жидких полимерных материалов.

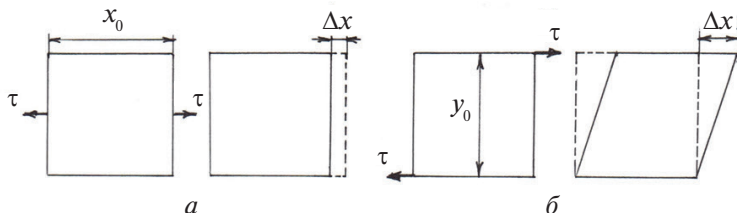


Рис. 1.1. Простые деформации куба: растяжение (или сжатие) (а); сдвиг (б)

Идеальное твёрдое 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 твёрдое тело деформируется под воздействием сдвиговых напряжений в соответствии с законом Гука:

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

Здесь G – модуль Юнга, который является аналогом коэффициента жёсткости пружины.

Упругая энергия сохраняется в деформированном теле как увеличение потенциальной энергии взаимодействующих частиц или молекул. Запасенная упругая энергия после снятия внешней нагрузки переходит либо в кинетическую энергию частиц тела, либо в механическую работу над внешними телами. При этом упругое тело возвращается в исходное состояние с минимальной потенциальной энергией. Например, сжатая пружина способна перемещать брусок по некоторой поверхности, преодолевая силу трения. Вся упругая энергия переходит в работу сил трения, а следовательно, в теплоту. Пружина возвращается в равновесное состояние с минимальной потенциальной энергией.

Идеальная текучая система деформируется необратимо – течёт. Работа внешних сил переходит в теплоту в процессе преодоления сил внутреннего трения. Простейшим видом деформации в процессе течения является сдвиг (рис. 1.1, б). Основной 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 :

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

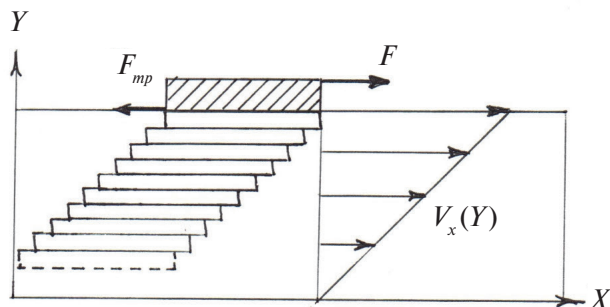


Рис. 1.2. Возникновение внутреннего трения при движении тела относительно жидкости

Рассмотрим вязкость как свойство вещества и как физическую величину. Вязкостью обычно называют свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению одной её 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 твёрдой поверхности пластины и движется со скоростью, равной скорости пластины. Второй слой жидкости увлекается первым слоем за счёт межмолекулярного взаимодействия. Первый слой и пластина испытывают торможение при взаимодействии со вторым слоем. В движение последовательно вовлекаются более удалённые слои. В результате возникает сила трения между слоями, которая создаёт результирующую силу трения F_{mp} , равную движущей силе F .

Допуская, что толщина слоёв имеет молекулярные размеры, можно ввести непрерывное поле скоростей $V_x(y)$. Профиль скоростей показан на рис. 1.2 и характеризуется постоянным градиентом скорости dV_x/du . Разумно считать, что сила трения F_{mp} будет пропорциональна градиенту скорости и площади пластины S . Отсюда следует уравнение $F = \eta S dV_x/du$, которое служит основой для закона Ньютона вязкой жидкости. Коэффициент η называют коэффициентом вязкости или сдвиговой вязкостью или просто вязкостью.

Удобно ввести понятия напряжение сдвига $\tau = F/S$ и скорости сдвига $\dot{\gamma} = dV_x/du$. 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 энергию, которая рассеивается внутри жидкости. Таким образом, вязкость вещества является результатом рассеяния (диссипации) энергии в результате внутреннего трения между слоями жидкости. Величина мощности диссипации энергии в единице объема равна $\dot{E} = \eta \dot{\gamma}^2$. Величина сдвиговой вязкости η зависит от характера взаимодействия и вида молекул жидкости. Нужно отметить, что диссипация механической энергии — переход её в теплоту за счёт внутреннего трения в жидкости — происходит во всём объёме 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, коэффициент вязкости) — физическая величина, описывающее 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 текущего вещества.

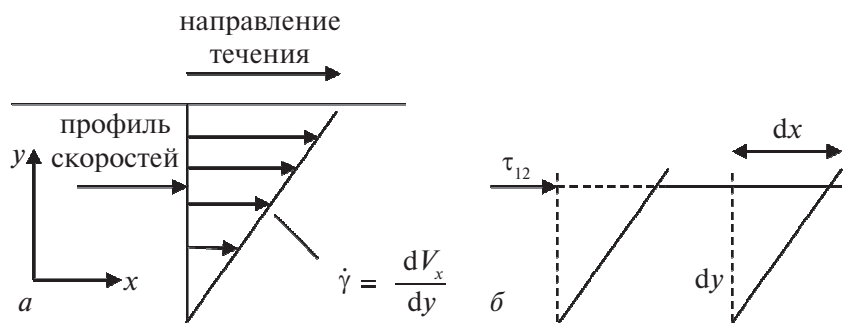


Рис. 1.3. Профиль скорости (а) и форма сдвига (б) при простом сдвиговом течении

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 $V_x = \dot{\gamma} \cdot y$; $V_y = V_z = 0$, где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, равная $\dot{\gamma} = dV_x / dy$. Эти уравнения описывают также течение в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами при малой величине зазора и сдвиговое течение между конусом и плоскостью. Эти измерительные 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 $d\gamma / dt = d^2x / dy dt$, $dt = dV_z / dy$, таким образом $\dot{\gamma} = dV_x / dy$ (c^{-1}).

В общем случае, необходимо рассматривать трёхмерное течение, которое описывается уравнениями в тензорной форме. Напряжение, вызванное внешней силой, может быть разложено на девять

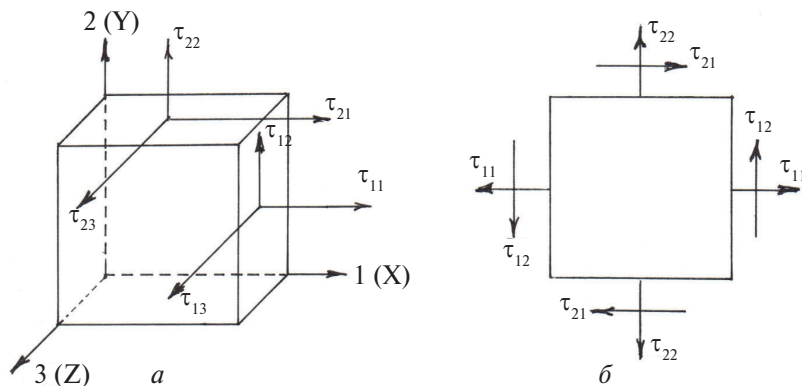


Рис. 1.4. Направления напряжений в кубическом элементе объёма (а) и двумерное напряжённое состояние (б)

компонент, примеры которых показаны на рис. 1.4. Тензор напряжений имеет вид:

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

Нормальные напряжения развиваются в направлениях, перпендикулярных и параллельных движению верхней пластины (рис. 1.4, а). Условие равенства крутящих моментов (рис. 1.4, б) приводит к равенству $\tau_{21} = \tau_{12}$ или $\tau_{ij} = \tau_{ji}$.

Для случая простого плоского сдвига скорость описывается тензором скорости 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 функция (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.

Основополагающие уравнения, которые в реологии называют конститутивными, для установившегося (равновесного) сдвигового течения приобретают вид:

$$\tau_{12} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}; \quad \tau_{11} - \tau_{22} = \psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2; \quad \tau_{22} - \tau_{33} = \psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2. \quad (1.3)$$

Жидкость называется ньютоновской, если при любых скоростях сдвига ее вязкость постоянна, а разности нормальных напряжений равны нулю. Если вязкость зависит от скорости сдвига, но разность нормальных напряжений равна нулю, то 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). Стационарное сдвиговое течение есть течение жидкости в одном направлении. Установившееся или равновесное сдвиговое течение есть течение, где вязкие и упругие характеристики не изменяются с течением времени.

1.3. Реологические измерения

Особенности и точность измерительной техники [12] 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 жидкостей 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 (простого сдвига). Поэтому в дальнейшем были разработаны устройства, в которых реальное течение достаточно близко соответствует простому сдвиговому течению — а именно, система коаксиальных цилиндров и система «конус — 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 (CR-реометр); контролируется (задается) напряжение сдвига τ и измеряется скорость сдвига $\dot{\gamma}$ (CS-реометр). Второй способ позволяет точнее определить вязкость в области низких скоростей сдвига.

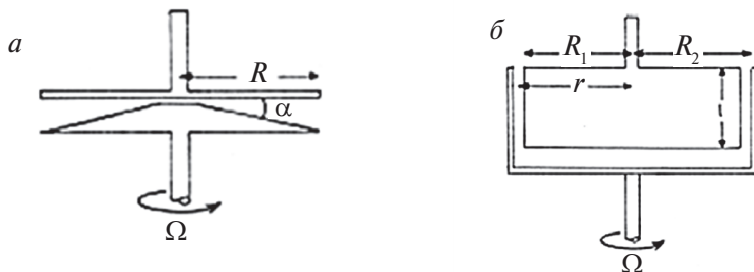


Рис. 1.5. Рабочие устройства вискозиметров конус-плоскость (а) и коаксиальные цилиндры (б)

Измерения стационарного сдвигового течения производят, либо увеличивая скорость сдвига $\dot{\gamma}$ (опыт $\uparrow$), либо уменьшая скорость сдвига $\dot{\gamma}$ (опыт $\downarrow$). Скорость изменяется ступенями от $\dot{\gamma}_1$ до $\dot{\gamma}_2$ либо в непрерывном режиме ($d\dot{\gamma}/dt = \text{const}$). 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 свидетельствуют о переходе системы к новому равновесному состоянию течения. В общем, полагают, что равновесие наступает, когда τ (или $\dot{\gamma}$) не изменяется далее со временем в пределах точности измерительного прибора.

Поправки, позволяющие перейти от измеренных вискозиметром (реометром) моментов сил или скорости сдвига к напряжению сдвига и скорости сдвига, характерному для простого сдвигового течения, рассчитаны Кригером и Мароном для неньютоновской жидкости в торсионных вискозиметрах. Сходные поправки рассчитали Рабинович и Муни для течения в капилляре. Разработаны также поправки для устройства «плоскость — плоскость».

Нас интересует механизм течения и связь структуры системы с её реологическими свойствами, поэтому более подробное описание аппаратуры и методики измерения следует искать в специальной литературе [3, 4, 11–14].

Реометры предназначены также для динамических измерений и для определения разности нормальных напряжений. Принцип динамических измерений показан на рис. 1.6. При динамических (циклических) испытаниях система подвергается деформации, изменяющейся по гармоническому закону. Синусоидальные сдвиговые колебания жидкости с малой амплитудой реализуются с помощью колебаний конуса (или цилиндра), причём 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.

Если деформация изменяется по заданному синусоидальному закону $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, то скорость сдвига равна $\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos \omega t$. Измеряемое напряжение сдвига τ изменяется также по синусоидальному закону, но с отставанием на угол δ :

$$\tau = \tau_0 \sin (\omega t + \delta). \quad (1.4)$$

В процессе измерения задаётся циклическая частота ω и амплитуда сдвиговой деформации γ_0 , измеряется величина амплитуды напряжения τ_0 и угол сдвига фаз δ .

В случае упругого твердого тела колебания деформации и напряжения совпадают по фазе, т. е. $\delta = 0$ (упругое поведение). В случае неупругой вязкой жидкости угол сдвига фаз $\delta = \pi / 2$ (вязкое поведение). Вязкоупругая жидкость частично запасает упругую энергию и частично рассеивает энергию в виде теплоты за счет внутреннего трения.

Рассмотрим основные особенности сдвиговых колебаний (или сдвиговых осцилляций), не привлекая какую-либо конкретную реологическую модель.

Напряжение сдвига (1.4) легко переписать в виде

$$\tau = \tau_0 \cos \delta \sin \omega t + \tau_0 \sin \delta \cos \omega t. \quad (1.5)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой колебание, совпадающее по фазе с деформацией (т. е. упругая составляющая напряжения сдвига). Второе слагаемое совпадает по фазе со скоростью сдвига (т. е. вязкая составляющая напряжения сдвига).

Вводятся специальные коэффициенты, названные модулем накопления G' и модулем потерь G'' , следующим образом:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta; \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (1.6)$$

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

$$\tau = G' \gamma_0 \sin \omega t + G'' \gamma_0 \cos \omega t. \quad (1.7)$$

Также вводят два коэффициента вязкости: динамическая вязкость η' , которая сходна со сдвиговой вязкостью стационарного течения, и динамическая упругость η'' , которая связана с упругостью вещества:

$$\eta' = G'' / \omega, \quad \eta'' = G' / \omega. \quad (1.8)$$

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

$$\tau = \eta'' \gamma_0 \omega \sin \omega t + \eta' \gamma_0 \omega \cos \omega t. \quad (1.9)$$

Величины динамических модулей G' и G'' можно представить в комплексном виде, как показано на рис. 1.6.

В эксперименте измеряют амплитуду колебаний (осцилляций) на входе γ_0 и амплитуду напряжения сдвига на выходе τ_0 , а также фазовый угол δ . Обычно рассчитывают зависимости $G'(\omega)$ и $\eta'(\omega)$, либо $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ по соответствующим формулам.

Динамические измерения позволяют одновременно получить информацию о вязких $[\eta'(\omega)]$ и упругих $[G'(\omega)]$ характеристиках текучей системы.

Вязкоупругие жидкости со значительными упругими свойствами, например, некоторые растворы и расплавы полимеров, демонстрируют так называемую нелинейную вязкоупругость. Одним из эффектов такого рода является эффект Вайсенберга. Он состоит в том, что при вращении внутреннего цилиндра вязкоупругая жидкость поднимается вверх по цилиндру, а ньютоновская, наоборот, отходит к внешнему неподвижному цилиндру.

В вязкоупругой жидкости при стационарном сдвиговом течении наблюдаются нормальные напряжения τ_{11} , τ_{22} и τ_{33} , которые способны создать силу F , действующую перпендикулярно пластине и вдоль оси конуса:

$$F = \frac{N_1}{2\pi r^2}, \quad (1.10)$$

где r — радиус конуса. Здесь величина $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ представляет собой первую разность нормальных напряжений.

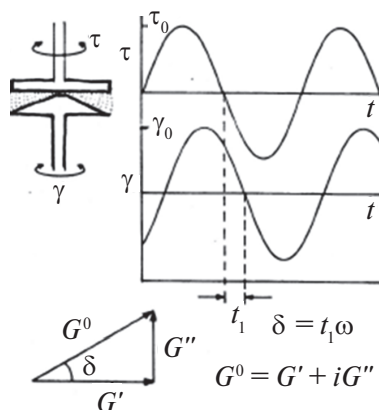


Рис. 1.6. Принцип динамических измерений при сдвиговых колебаниях в устройстве «конус – плоскость»

ГЛАВА 2

ОБЩАЯ КАРТИНА НЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ

Любая новая теоретическая модель должна входить в общую картину, не нарушая ее основы. Основой являются твердо установленные факты и проверенные эмпирические закономерности. Объяснения явлений, особенно объяснения качественного характера, должны рассматриваться с осторожностью. Для облегчения понимания желательно пользоваться общеизвестной и устоявшейся терминологией. Приведенный в этой главе материал необходим для последующего изложения нового подхода к описанию вязкости и упругости структурированных систем.

Перед тем как приступить к изучению неньютоновского поведения структурированных жидкостей, рассмотрим более простой случай ньютоновского течения применительно к дисперсным системам.

2.1. Сферические частицы в вязкой жидкости

Хорошо известно, что вязкость резко увеличивается, когда в жидкость вносят твёрдые частицы, образующие суспензию. Несомненно, наиболее простым случаем такой текучей системы является сферическая частица, находящаяся в ламинарном потоке жидкости или движущаяся в неподвижной жидкости (рис. 2.1).

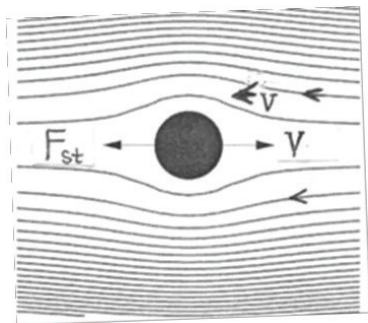


Рис. 2.1. Движение шара в неподвижной жидкости со скоростью V_s или обтекание неподвижного шара жидкостью со скоростью V . В обоих случаях возникает сила сопротивления движению, рассчитанная Стоксом F_{St}

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. 2.2). 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.

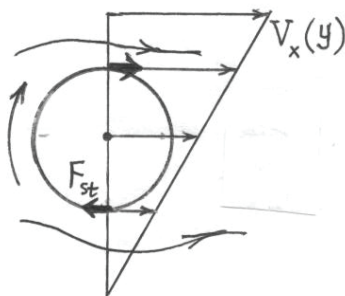


Рис. 2.2. Движение сферической частицы в простом сдвиговом течении

Альберт Эйнштейн (1906 г.) рассчитал вязкость, обусловленную наличием сферических частиц, удалённых друг от друга так далеко, что возмущения течения, вызванные вращением частиц, можно рассматривать отдельно для каждой частицы. В результате строгого расчёта 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.

Можно получить это уравнение с помощью приближённого расчета [15]. Нужно отметить, что вязкость складывается из обычной вязкости дисперсионной среды и вязкости, полученной в результате возмущения, созданного вращающимися сферическими частицами. Вращение любых частиц в процессе сдвигового течения является основным источником дополнительной диссипации энергии.

Перейдем к агрегатам, состоящим из сферических частиц. Важным модельным объектом является система двух шаров, связанных жёстко. Такая гантель вращается как единое целое в условиях простого сдвига (рис. 2.3). Вязкая жидкость обтекает шары в противоположных направлениях, поскольку центр масс движется с той же скоростью, что соответствующий слой жидкости. Возникающие

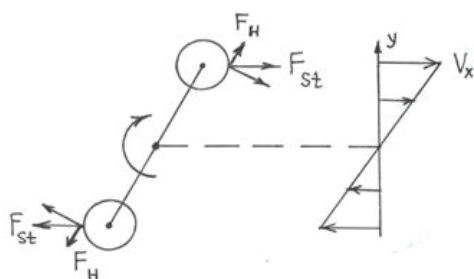


Рис. 2.3. Движение агрегата-гантели в простом сдвиговом течении

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. 2.3), в противоположном положении, наоборот, сблизить шары. Их можно назвать гидродинамическими силами F_H .

Реальный агрегат, состоящий из двух жёстко 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.

Рассмотрим общую картину формирования и разрушения агрегатов-дублетов в простом сдвиговом течении (рис. 2.4). 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 объёмной 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 гидро-

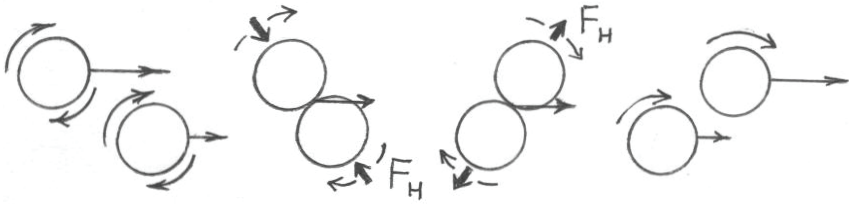


Рис. 2.4. Формирование и разрушение агрегата-гантели в сдвиговом течении

намических 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 удлинённого 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. Течение остается ньютоновским также при наличии агрегатов, если в среднем за время течения количество и размеры агрегатов не изменяются.

2.2. Гидродинамическое взаимодействие

В предельно разбавленной суспензии, где частицы «не замечают друг друга», вязкость описывается уравнением Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 (1 + k\Phi), \quad (2.1)$$

где $k = 2,5$ для сферических частиц. Другие значения величины k рассчитаны для стержней, эллипсоидов, дисков.

Часто для описания разбавленных суспензий используют характеристическую вязкость $[\eta]$, которую определяют следующими соотношениями:

$$[\eta] = \lim_{\Phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \Phi} = \lim_{\Phi \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{\Phi};$$

$$[\eta] = \left. \frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta}{d\Phi} \right|_{\Phi=0} = \left. \frac{d\eta_r}{d\Phi} \right|_{\Phi=0}.$$

Отсюда следует новая форма записи уравнения Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta]\Phi), \quad (2.2)$$

Увеличение концентрации Φ приводит к наложению полей течения соседних частиц, то есть между частицами появляется гидродинамическое взаимодействие. Строгий гидродинамический расчет, сходный с расчетом Эйнштейна, позволяет получить уравнение $\eta/\eta_0 = 1 + 2,5\Phi + \alpha_2\Phi^2 + \alpha_3\Phi^3$, где величины коэффициентов различны для разных теоретических моделей.

Однако это уравнение, как и более сложные формулы так называемых ячеечных моделей, справедливы только на отдельных небольших интервалах концентрации дисперсной фазы. В ячеечных моделях принимается, что возмущение течения, вызываемое данной выделенной частицей, сосредоточено в небольшой области вблизи неё (в ячейке) [16].

Одним из способов учесть гидродинамическое взаимодействие служит приближение среднего поля (Бринкман, Роско, 1952). Допустим, что вязкость «разбавленной» суспензии с концентрацией Φ равна η . Добавляем мысленно дисперсную фазу объемом $\delta\Phi$, а аналогичный объем первичной суспензии убираем. Новая объемная концентрация равна $\Phi^* = \Phi(1 - \delta\Phi) + \delta\Phi$. Увеличение истинной концентрации равно $d\Phi = \Phi^* - \Phi = \delta\Phi(1 - \Phi)$, откуда $\delta\Phi = d\Phi/(1 - \Phi)$.

Вязкость первичной суспензии считаем равной $\eta = \eta_0 (1 + 2,5\Phi)$.

Новую суспензию трактуем как «разбавленную» суспензию с концентрацией $\delta\Phi$ в непрерывной среде с вязкостью η . Вязкость новой суспензии равна $\eta' = \eta_0 (1 + 2,5\delta\Phi)$.

Малое увеличение вязкости при добавлении объема $d\Phi$ равно

$$d\eta = \eta' - \eta = 2,5\eta\delta\Phi = 2,5\eta \frac{d\Phi}{(1 - \Phi)}.$$

Проведем интегрирование $\int_{\eta_0}^{\eta} \frac{d\eta}{\eta} = 2,5 \int_0^{\Phi} \frac{d\Phi}{(1-\Phi)}$,

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = -2,5 \ln(1-\Phi), \quad \eta = \eta_0 (1-\Phi)^{-2,5}.$$

Это выражение является приближенным, поскольку получено искусственным приемом перехода от «разбавленной» к «концентрированной» суспензии.

Если ввести некоторые подгоночные коэффициенты, то можно получить известное эмпирическое выражение Кригера – Догерти [17]:

$$\eta = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-\mu}, \quad (2.3)$$

которое достаточно хорошо описывает вязкость ньютоновской системы в широком интервале концентраций дисперсной фазы.

Можно формально ввести предельное значение концентрации $\Phi_m = 1/k$, при котором $\eta \rightarrow \infty$. Приближение среднего поля не использует какие-либо конкретные упаковки частиц, а увеличение вязкости можно объяснить возмущением течения при близком прохождении частиц.

$$\text{Характеристическая вязкость равна } [\eta] = \left. \frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta}{d\Phi} \right|_{\Phi=0} = \mu k.$$

Отсюда можно записать уравнение Кригера – Догерти в виде $\eta = \eta_0 (1 - \Phi / \Phi_m)^{-[\eta]\Phi_m}$.

Величину Φ_m часто называют максимальной упаковочной концентрацией, связывая ее с концентрацией некоторой реальной упаковки частиц внутри агрегата или сетки. Например, величина $\Phi_m = 0,74$ соответствует гексагональной упаковке одинаковых сфер; величина $\Phi_m = 0,64$ соответствует случайной плотной упаковке. Нужно отметить, что многие авторы [18–20] связывают величину $(1/k)$ с реальной плотной упаковкой частиц, то есть увеличение вязкости объясняют постепенным возникновением такой упаковки. Тогда параметр k называют фактором группировки. Но, ясно, что реальная упаковка частиц возникает при больших объемных концентрациях, а уравнение (2.3) справедливо также при достаточно низких концентрациях, где такая упаковка невозможна.

Итак, ньютоновское течение, с вязкостью, не зависящей от скорости сдвига, наблюдается в суспензиях индивидуальных ча-

стиц, а также в суспензиях, где присутствуют агрегаты некоторого постоянного размера.

Однако ньютоновское поведение на определенном интервале скоростей сдвига может сосуществовать с неньютоновским поведением на другом интервале скоростей, как часто наблюдается в расплавах и растворах полимеров, концентрированных суспензиях и эмульсиях.