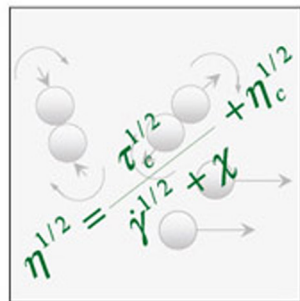


ХИМИИ

Е.А. Кирсанов,
В.Н. Матвеев

Неньютоновское
поведение
структурированных
систем



ТЕХНОСФЕРА

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 полуэмпирических, 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]. Чаше, 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 расчета... 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 описывают 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. Бибилом [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. Воляровича [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.

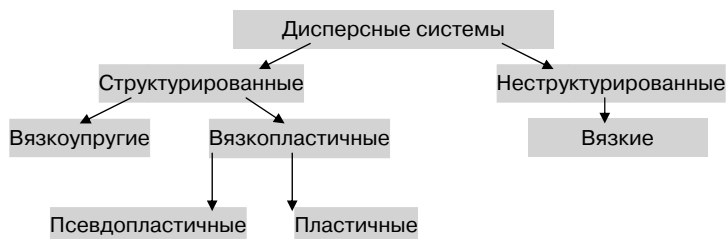
Эмпирическое уравнение Шведова—Бингама было поддержано теоретическими работами Библика, Хантера и др. [6, 34, 59–62, 136]. Степенной закон течения Гершеля—Балкли был принят из инженерных соображений для пластичных смазок (Фройштетер и др.), для аномальных нефтей (Челинцев и др.) [104, 114]. Уравнение 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. Библика, 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. Библик 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. Библика, а также в детальных обзорах Р. Хантера, Дж. Гудвина, И. Кригера, Т. Тадраса [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.

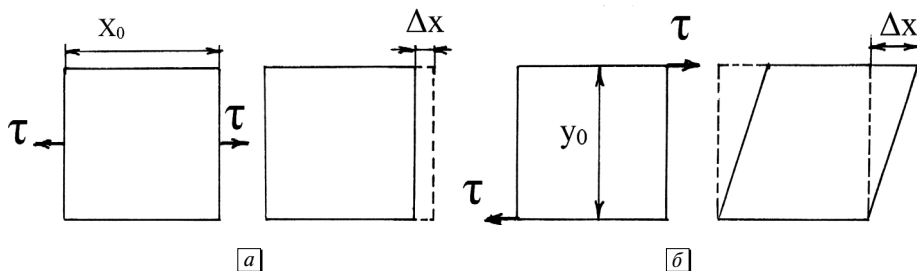


Рис. 1.1. Простые деформации куба: а — растяжение (или сжатие); б — сдвиг

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). 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 :

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

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

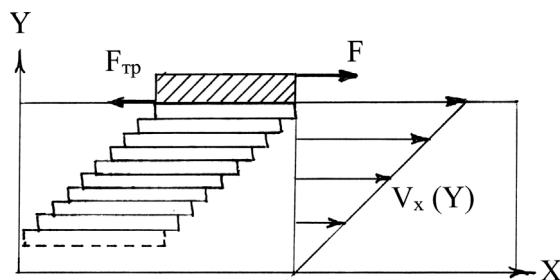


Рис. 1.2. Возникновение внутреннего трения при движении тела относительно жидкости

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 $\dot{\gamma} = dV_x/dy$.

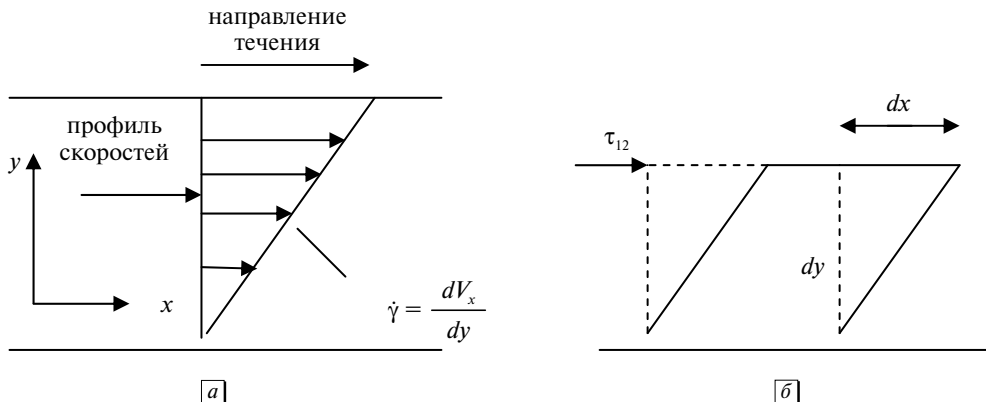


Рис. 1.3. Профиль скорости (а) и форма сдвига (б) при простом сдвиговом течении

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 $\dot{\gamma} = dV_x/dy$ (с^{-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 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 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

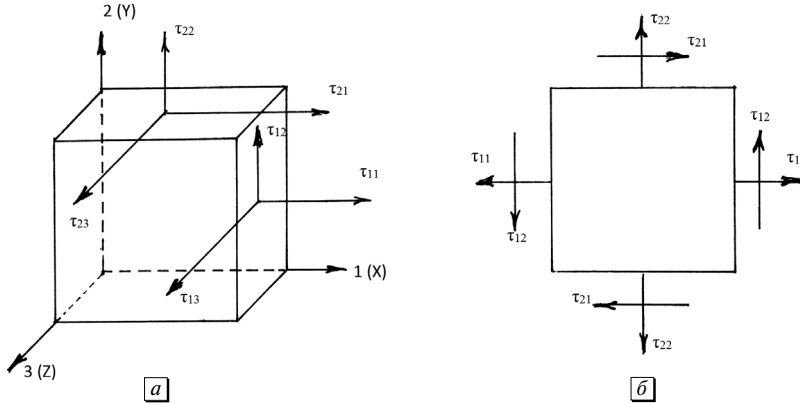


Рис. 1.4. Направления напряжений в кубическом элементе объема (а) и двумерное напряженное состояние (б)

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

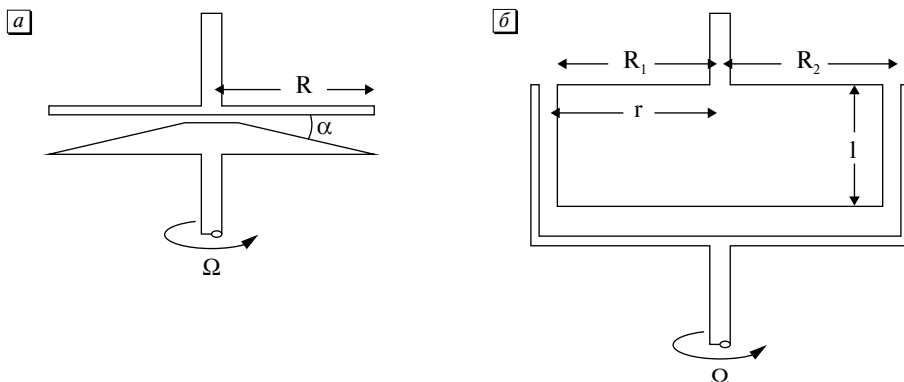


Рис. 1.5. Рабочие устройства вискозиметров конус—плоскость (а) и коаксиальные цилиндры (б)

изменяется ступенями от $\dot{\gamma}_1$ до $\dot{\gamma}_2$, или в непрерывном режиме ($d\dot{\gamma}/dt = \text{const}$). 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 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

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

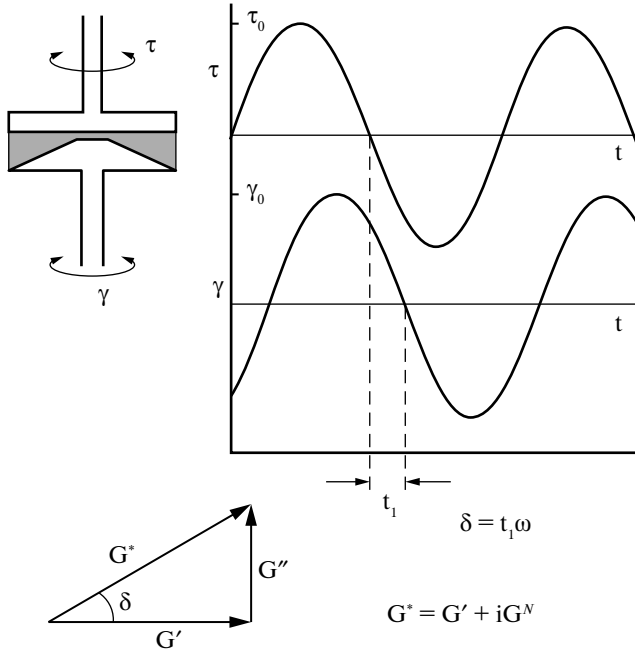


Рис. 1.6. Принцип динамических измерений при сдвиговых колебаниях в устройстве конус—плоскость

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

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

Для вязкоупругой жидкости (системы) можно записать комплексный модуль сдвига $G^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 i\omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta}$, откуда $G^* = G'(\omega) + iG''(\omega)$, 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 $\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{i\gamma_0 \omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{i\omega\gamma_0} e^{i\delta}$, откуда $\eta^* = -(\tau_0 / \gamma_0)(1 / \omega) e^{i\delta}$.

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 $\dot{\gamma}^*(\omega)$ 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 Вейссенберга. 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

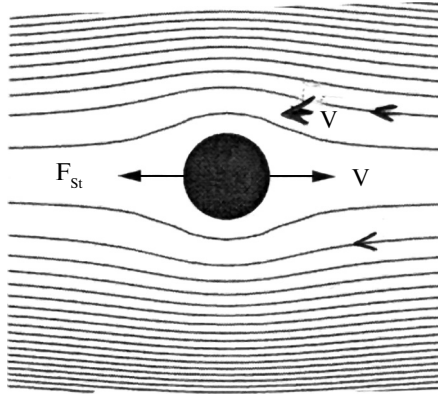


Рис. 1.7. Движение шара в неподвижной жидкости со скоростью V_s или обтекание неподвижного шара жидкостью со скоростью V . В обоих случаях возникает сила сопротивления движению F_{St} , рассчитанная Стоксом

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

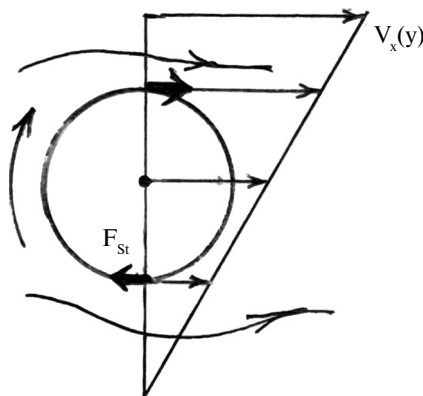


Рис. 1.8. Движение сферической частицы в простом сдвиговом течении

частицы. В результате строгого расчета для предельно разбавленной суспензии не взаимодействующих 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 Стокс получил $k_{FR} = 6\eta_0 v$, 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.

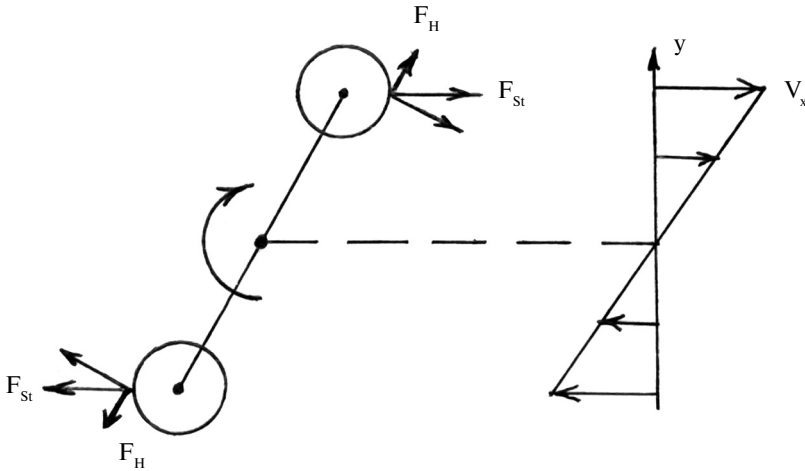


Рис. 1.9. Движение агрегата-гантели в простом сдвиговом течении

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

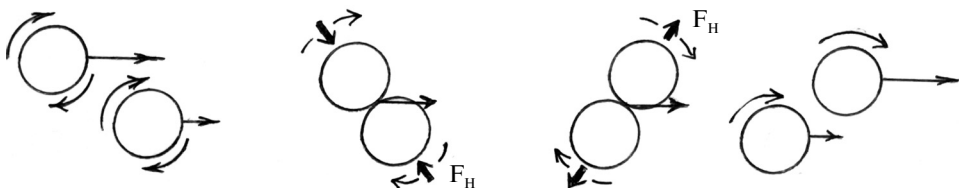


Рис. 1.10. Формирование и разрушение агрегата-гантели в сдвиговом течении

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 $\dot{\gamma}$.

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

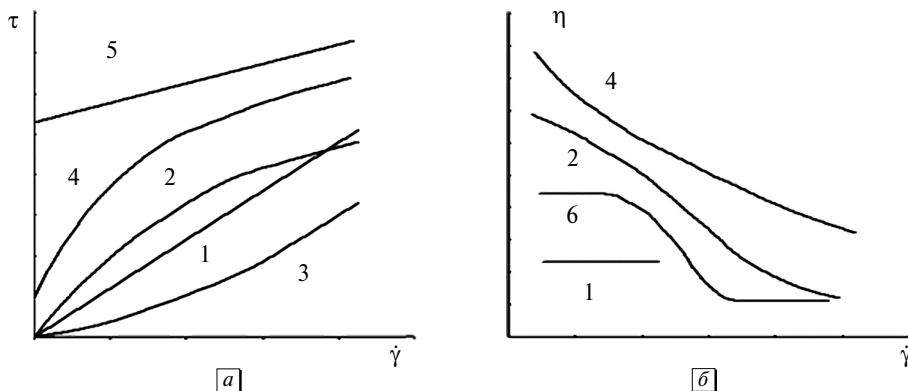


Рис. 1.11. Кривые течения и кривые вязкости для типичных видов течения. Пояснения в тексте



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 агрегаты, 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].

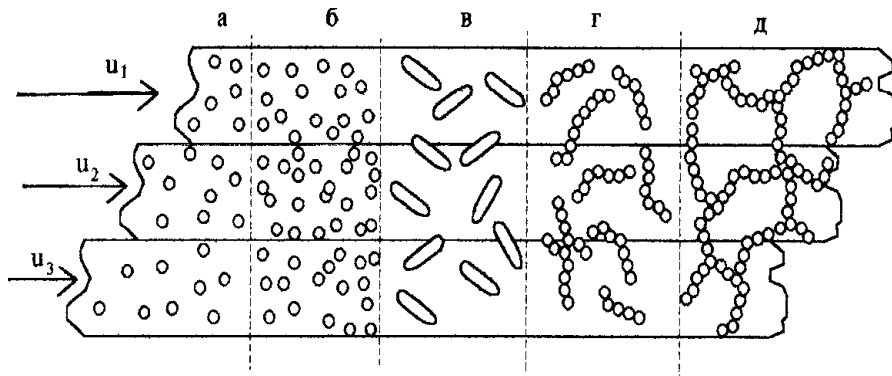


Рис. 1.12. Возможные структуры дисперсных систем в условиях сдвигового течения (по Е. Е. Бибику)

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

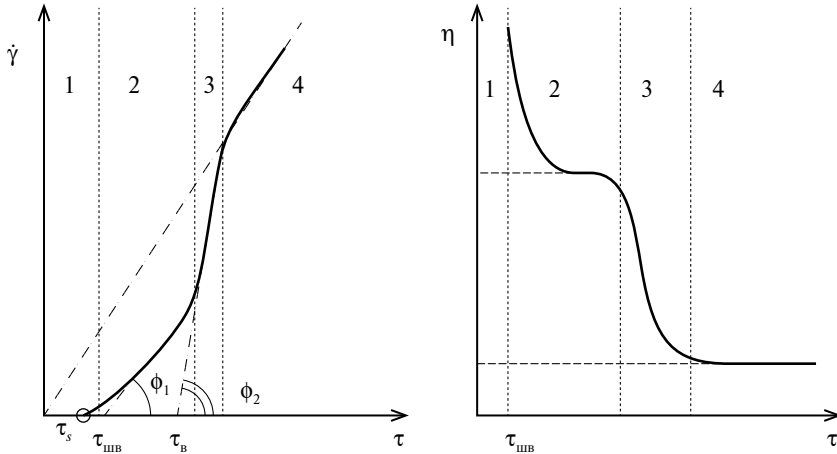


Рис. 1.13. Полная реологическая кривая (по П. А. Ребиндеру)

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:

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

$$\text{где коэффициент } k = \frac{K_0 + K_{\infty}(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^m}{1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^m}.$$

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: $\gamma = (1/\eta_B)(\tau - \tau_B)$ 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. To 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 лопатных 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 $\tau_r = \tau \dot{\gamma} / kT$. 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 $\gamma_r = \gamma \dot{\gamma} = 6\pi\eta_0 r^3 \dot{\gamma} / kT$. Это обстоятельство объясняют тем, что

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

Джиллесли [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 Джиллесли [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 ($\tau_s \dot{\gamma}$) 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], Джиллесли [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, $F_A \approx F_s/R^2$ 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].

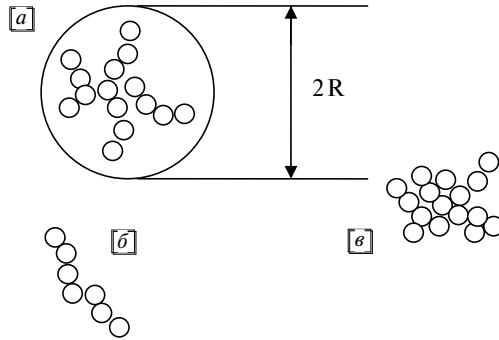


Рис. 1.14. Агрегаты, построенные по принципу фрактала: *a* — типичный агрегат, аппроксимированный сферой; *б* — открытый агрегат-цепочка; *в* — плотный агрегат

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. $\Phi_{\text{ef}} = \Phi r^{\left(\frac{3}{D}-1\right)}$. 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: $R(\gamma) = \frac{R_0}{1 + (b\gamma)^m}$. Включая это выражение в уравнение Кригера — Догерти, можно получить соотношение

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

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 достигает некоторой критической величины ℓ_c , определяемой превышением F_H над F_s . Равновесная длина цилиндрического агрегата считается равной критической ℓ_c ,

а именно $\ell_c = \frac{32 F_s}{3\pi\eta_0\gamma}$. Подставляя ℓ_c в уравнение для вязкости разбавленной суспензии, Кун получил $\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi) + \frac{2}{3} \frac{\Phi F_s}{\pi\gamma}$, где первое слагаемое описывает

течение суспензии невзаимодействующих частиц (по Эйнштейну), второе слагаемое 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 $(2r_0) \sim \gamma^{1/2}$, 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 твердopodobны 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 срастаются по большим участкам поверхности, так что имеет место переход из одного объема в другой в пределах одной фазы. Поэтому такие контакты называют

фазовыми. Они возникают в ходе неравновесных процессов, обладают высокой прочностью и не восстанавливаются после механического разрушения [25].

В системах коллоидной дисперсности (золях) размеры частиц позволяют им участвовать в броуновском движении. Броуновское движение частиц в золях препятствует их агрегированию и оседанию в поле сил тяжести (седиментации). В то же время хаотичное броуновское движение частиц золя является причиной тиксотропного восстановления структуры в процессе перикинетической коагуляции. В грубодисперсных системах (суспензиях), где частицы имеют размеры 1 мкм и более, броуновское движение подавлено, вследствие чего эти системы седиментационно неустойчивы. Образование структуры в этом случае происходит при оседании частиц или при столкновениях в условиях сдвигового течения.

В коагуляционных контактах частицы могут быть разделены прослойкой дисперсионной среды или находиться в непосредственном соприкосновении. В последнем случае, согласно теории ДЛФО, частицы располагаются в первичном (ближнем) минимуме кривой потенциальной энергии взаимодействия [25]. Полагают [6], что этот ближний минимум может быть бесконечно глубоким, тогда тиксотропные свойства системы обусловлены процессами разрушения-восстановления контактов во вторичном (дальнем) минимуме потенциальной кривой. Авторы [25] считают, что ближний минимум обладает конечной глубиной, которая и определяет прочность сцепления частиц и, следовательно, реологические свойства дисперсных систем. Как было показано Б. В. Дерягиным [26], сила взаимодействия сферических частиц в коагуляционном контакте может быть описана уравнением $F_s = 2\pi\gamma\sigma_{LS}$, где σ_{LS} — межфазное поверхностное натяжение.

Экспериментальные значения сил сцепления гидрофильных и гидрофобных шариков ($r \approx 1$ мм) в средах различной полярности [25] подтверждают эту формулу. Е. Д. Шукин [27] приводит следующие значения для средней прочности индивидуального контакта между гидрофобными частицами различных размеров в неполярной среде, где $\sigma_{LS} = 0,01$ мН/м: $F_s = 6 \cdot 10^{-8}$, $6 \cdot 10^{-11}$, $6 \cdot 10^{-13}$ Н, для частиц с радиусами $r = 10^{-3}$, 10^{-6} , 10^{-8} м, соответственно.

Г. И. Фукс измерил силы прилипания кристаллов парафина в неполярных средах и показал, что эти силы весьма малы и варьируются на несколько порядков величины даже для монодисперсной суспензии [25].

Имеет смысл обсудить прочность коагуляционных структур, поскольку разрыв сплошной структуры в момент начала течения и разрыв агрегата в ходе течения должны иметь некоторые сходные черты. В концентрированных дисперсных системах наличие большого числа контактов между частицами создает возможность пространственной (гелеобразной) структуры. Прочность этой структуры зависит от прочности индивидуальных контактов F_s и их числа на единицу поверхности разрушения μ [3,12]: $P_s \cong \mu F_s$. В свою очередь, величина μ зависит от концентрации частиц, геометрии их упаковки и размера частиц,

так что можно записать [28]: $P_s = \frac{\alpha f(\Phi) F_s}{\delta^2}$, где α — коэффициент, учитывающий геометрию упаковки частиц, $f(\Phi)$ — функция концентрации, δ — диаметр частицы.

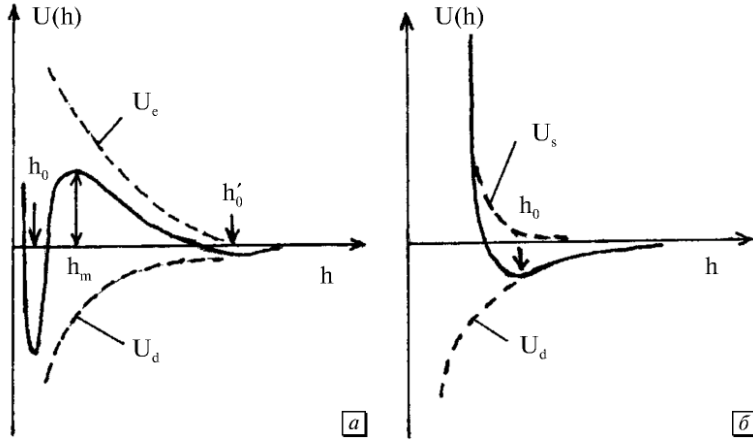


Рис. 1.15. Потенциалы взаимодействия между частицами в случае электростатической (а) и стерической (б) стабилизации суспензии

Остановимся более подробно на теории ДЛФО, которая широко используется для интерпретации течения полимерных коллоидных систем [15, 24, 25].

Взаимодействие между частицами в дисперсных системах описывается с помощью кривых потенциальной энергии взаимодействия $U(h)$, где h — расстояние между поверхностями двух соседних частиц. Такой межчастичный потенциал взаимодействия создан суперпозицией сил притяжения (дисперсионных сил Ван-дер-Ваальса) и сил отталкивания электростатической природы (U_e) или стерической природы (U_s) (рис. 1.15).

Теория ДЛФО, разработанная Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау и позднее Фервеем и Овербеком, позволила рассчитать энергию электростатического отталкивания при перекрывании одноименно заряженных диффузных слоев ионов. Для плоских пластин $U_e(h) = 64kT \frac{e}{\chi} th^2 \left(\frac{ze\phi}{2kT} \right) e^{-z h}$, где $\frac{1}{\chi}$ — эффективная толщина диффузного слоя ионов, e — элементарный электрический заряд, ϕ — электрический потенциал поверхности, z — заряд ионов.

Энергия дисперсионного взаимодействия между плоскими пластинами равна в первом приближении $U_d(h) = -\frac{A_{123}}{12\pi h^2}$, где A_{123} — сложная константа Гаммакера.

Результирующая энергия взаимодействия равна $U(h) = U_d(h) + U_e(h)$, кривая $U(h)$, в общем, имеет два минимума на расстояниях h_0 (первичный) и h'_0 (вторичный) и максимум на расстоянии h_m (рис. 1.4, а).

Для круглых частиц Б. В. Дерягин получил соотношение для силы взаимодействия $F(h) = -\pi r U(h)$, где r — радиус кривизны частицы (шара).

Введение в систему индифферентных электролитов, не изменяющих заряд поверхности, уменьшает толщину диффузного слоя ($1/\chi$), что приводит к уменьшению энергии отталкивания и уменьшению высоты потенциального барьера $U(h_m)$.

Полагают, что для частиц коллоидного размера (1 нм — 0,1 мкм), подверженных интенсивному броуновскому движению, глубина вторичного минимума

$-(U(h'_0))$ существенно меньше энергии их теплового движения. Тогда сцепление частиц при их столкновениях возможно только после преодоления энергетического барьера. Снижение высоты барьера $[U(h_M)]$ увеличивает скорость коагуляции. Силу максимального отталкивания при наличии барьера можно оценить по формуле $F_M = \pi r U(h_M)$.

Глубина первичной потенциальной ямы не может быть количественно учтена на основании теории ДЛФО, которая строго описывает поведение частиц только при достаточно больших расстояниях h .

На характер первичного минимума оказывает влияние адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) на твердых частицах. Влияние адсорбционных слоев связывают со стерическим отталкиванием, обусловленным уменьшением энтропии, в результате ограничения возможных конформаций полимерных цепей на расстояниях, при которых адсорбционные слои полимеров начинают перекрываться. Проще говоря, длинные алкильные цепи молекул ПАВ препятствуют сближению частиц.

Концепция П. А. Ребиндера о структурно-механическом барьере предполагает высокую прочность адсорбционного слоя, препятствующую его вытеснению из зазора в процессе сближения, а также лиофильность наружной поверхности, уменьшающую взаимодействие между адсорбционными слоями.

Агрегирование в системе с дисперсионным притяжением и кулоновским отталкиванием (рис. 1.15, *а*) может происходить как во вторичном, так и в первичном минимуме, что зависит от величины тепловой энергии частицы, высоты энергетического барьера и глубины потенциальных ям.

Агрегирование в системе с дисперсионным притяжением и стерическим отталкиванием (рис. 1.15, *б*) зависит от тепловой энергии частицы и глубины первичного (и единственного) минимума.

По мнению П. Ф. Овчинникова [23], прочность и число связей между частицами тем значительней, чем больше разность между вязкостью практически неразрушенной структуры и вязкостью предельно разрушенной структуры. В то же время, чем выше значение предельного напряжения (предела текучести), тем прочнее связи между частицами.

В дисперсных системах [15] одновременно действуют силы, способствующие стабилизации и способствующие потере устойчивости. Частицы в суспензиях могут притягиваться друг к другу под действием дисперсионных сил, отталкиваться друг от друга в результате электрических сил или взаимодействия длинных цепей полимеров, адсорбированных на поверхности частиц. Частицы способны к слипанию (коагуляции или флокуляции) при соприкосновении, если межфазная поверхностная энергия достаточно велика. Тогда образование агрегатов частиц приводит к уменьшению полной энергии системы.

Известно, что многие коллоидные суспензии неустойчивы, поскольку при соударениях частицы слипаются. Чтобы предотвратить слипание частиц их поверхность должна быть обработана особым образом. Например, адсорбированные на поверхности ионы создают двойной электрический слой, который приводит к электростатическому отталкиванию частиц (электростатическая стабилизация). При эмульсионной полимеризации на поверхности полимерных частиц латексов возникают заряженные группы, химически связанные с твердой частицей. Для твердых неорганических частиц ионы на поверхности

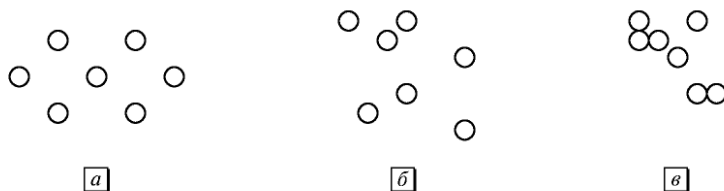


Рис. 1.16. Изменение структуры дисперсной системы заряженных частиц при увеличении концентрации электролита: *а* — упорядоченное расположение частиц при низком содержании соли за счет сильного взаимного отталкивания; *б* — случайное распределение частиц при среднем содержании соли за счет уменьшения толщины двойного электрического слоя; *в* — образование агрегатов при высоком содержании соли за счет коагуляции при малой высоте энергетического барьера

являются частью кристаллической решетки. Адсорбция ионных ПАВ из раствора на поверхность таких частиц также приводит к образованию двойного электрического слоя противоионов. Все эти системы называют зарядово-стабилизированные или электростатически стабилизированные суспензии.

Образование агрегатов возможно, если частица попадает в первичный или вторичный минимум потенциальной кривой взаимодействия, а ее тепловой (кинетической) энергии недостаточно для того, чтобы покинуть потенциальную яму. Коагуляция в первичном минимуме возможна, если тепловая энергия достаточно велика для преодоления энергетического барьера. Отсюда следует условие для коагуляции в системе заряженных частиц: добавление в систему электролита. При этом высота энергетического барьера уменьшается.

Схематически изменение структуры системы при добавлении соли в водную суспензию можно показать следующим образом (рис. 1.16).

Отметим здесь, что кажущееся отсутствие агрегатов в случае (*а*) не означает отсутствия взаимодействия частиц. Именно электростатическое отталкивание вызывает резкое увеличение вязкости таких систем (электровязкостный эффект). В принципе, возможно коллективное движение групп заряженных частиц, которые образуют своеобразный агрегат большого размера. Любое движение отдельной частицы в такой системе приводит в движение соседние частицы; таким образом, одновременно движется группа частиц, рассеивающая энергию вязкого трения подобно агрегату частиц, связанных силами сцепления.

Возможные состояния суспензий показаны на рис. 1.17. Частицы коллоидных размеров (*а*) интенсивно двигаются и случайно распределены в пространстве. Такая система устойчива агрегативно и устойчива по отношению к оседанию (седиментации). Частицы больших размеров (*б*) оседают в поле сил тяжести, то есть седиментационно неустойчивы. Осадок имеет малый объем, поскольку частицы могут сближаться вплоть до касания, но не образуют прочных контактов. Если частицы способны достигать первичного минимума, то возникают достаточно прочные агрегаты.

Обычно такую суспензию называют коагулированной, агрегаты именуют коагулятами. О строении агрегатов существуют разные мнения. При большой силе сцепления частиц формируются цепочки (*в*), при более слабом сцеплении — достаточно плотные кластеры (*г*).

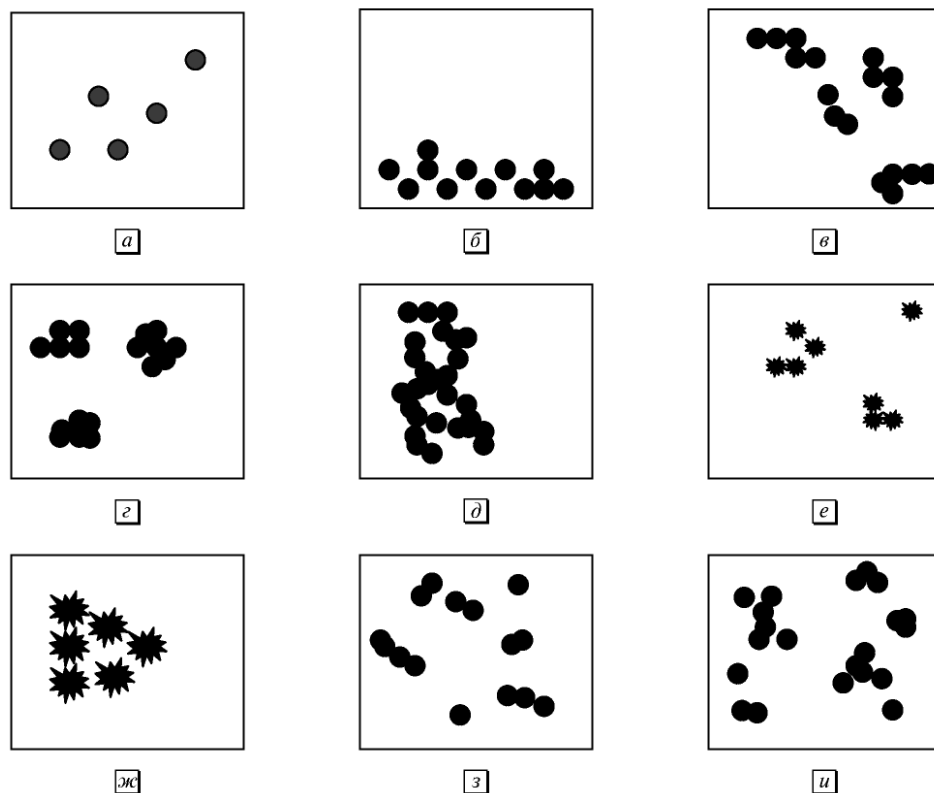


Рис. 1.17. Схематическое представление структуры суспензий: *а* — устойчивая суспензия, подверженная броуновскому движению; *б* — устойчивая система, оседающая в поле сил тяжести; *в* — коагулированная суспензия с агрегатами в виде цепочек; *г* — коагулированная система с агрегатами в виде плотных кластеров; *д* — цепочки-агрегаты, образующие сплошную рыхлую сетку (гель); *е* — слабофлокулированная система, где частицы находятся во вторичном минимуме кривой стерического взаимодействия; *ж* — частицы образуют агрегаты-флокулы с помощью полимерных мостиков; *з* — агрегаты-цепочки различных размеров; *и* — агрегаты произвольной формы и размеров

При достаточно высокой концентрации дисперсной фазы агрегаты соприкасаются, образуя сплошную сетку или каркас, способный заполнять весь объем дисперсной системы (*д*). При достаточной глубине вторичного минимума частицы могут устанавливаться на некотором расстоянии друг от друга. Аналогично, прослойка жидкости имеется при закреплении частицы в минимуме при стерической стабилизации. Такие суспензии часто именуют флокулированными (*е*), а агрегаты называют флокулами, или флоками.

Если концентрация дисперсной фазы достаточно высока, то образуется сетка-гель со слабыми связями между частицами.

Состояние (*ж*) соответствует мостиковой флокуляции, когда макромолекула одновременно адсорбируется на двух частицах, связывая их наподобие моста. Получающиеся флоки обычно прочны, и их можно отделить от жидкой

дисперсионной среды с помощью фильтрации. Последние два рисунка (з) и (и) показывают, что в реальных системах возможен разброс агрегатов по размерам, а также возможна различная форма агрегатов.

1.10. Зависимость вязкости суспензии от концентрации

В разд. 1.6 и 1.8 нами представлены реологические уравнения, которые связывают вязкость со скоростью сдвига $\eta(\dot{\gamma})$. Коэффициенты реологических уравнений, в общем, зависят от концентрации, формы и размеров частиц.

Существуют отдельно концепции и модели, связывающие характер течения, а конкретно вязкость с концентрацией дисперсной фазы, обычно вне зависимости от скорости сдвига или только для ньютоновского течения.

Тадрос [15, 30] изложил общепринятые представления о течении суспензий, разделяя суспензии по типу взаимодействия между частицами. Модель «твердых сфер» используется для систем, где силы притяжения Ван-дер-Ваальса и силы отталкивания (электростатические или стерического происхождения) считаются пренебрежимо малыми. Частицы стремятся расположиться в пространстве случайным образом благодаря броуновскому движению и приобретают упорядоченность благодаря сдвиговому течению. Гидродинамическое взаимодействие между частицами возникает, когда поле течения вокруг одной частицы взаимодействует с полем течения вокруг другой частицы. Гидродинамическое взаимодействие приводит к увеличению диссипации энергии вязкого трения, в результате вязкость нелинейно возрастает с ростом объемной концентрации частиц. При низкой скорости сдвига вязкость неупорядоченной системы частиц будет высокой; с увеличением скорости возникают упорядоченные слои частиц и вязкость уменьшается.

Модель «мягких сфер» включает в себя электростатическое отталкивание между частицами, окруженными двойным ионным слоем. Часто это учитывают с помощью некоторого эффективного, или «гидродинамического» объема частиц, которым заменяют обычный объем твердой дисперсной фазы.

Вилдемут и Вильямс [69] рассматривали эффективную объемную концентрацию как суммарный объем твердой фазы и жидкости, захваченной внутри агрегата. Тогда разрушение агрегатов приводит к выделению ранее захваченной жидкости, уменьшению эффективной объемной концентрации и, следовательно, к уменьшению вязкости при увеличении скорости.

Смит и Брюс [78] рассматривали агрегаты (или флоки) как отдельные единицы течения, включающие захваченную жидкость. Такой флок в разбавленной суспензии можно заменить на эквивалентную флоку сферу с непроницаемой поверхностью. Объемная концентрация дисперсной фазы заменяется объемной концентрацией флоков, то есть используется условный «гидродинамический» объем дисперсной фазы.

Гудвин [16.33] объясняет вторичный электровязкостный эффект как увеличение эффективного диаметра частиц при столкновениях благодаря силам электростатического отталкивания. Отсюда вводится некоторый исключенный

(гидродинамический) объем частиц, который существенно больше у заряженных частиц, что, как предполагается, создает дополнительный источник диссипации энергии при вязком течении.

Обзорные статьи Кригера [24, 32] дают наиболее полную картину реологии монодисперсных латексов, подверженных броуновскому движению. Кригер отметил, что попытки вывести уравнение зависимости вязкости от концентрации $\eta(\Phi)$ из строгой гидродинамической теории не привели к серьезному успеху.

Более хорошее сходство с экспериментом дает полуконтинуумный подход. В этом подходе в имеющуюся разбавленную суспензию мысленно добавляют новую порцию дисперсной фазы, а первоначальную суспензию считают непрерывной дисперсионной средой. Процедура такой добавки может быть выражена с помощью некоторого функционального уравнения.

Функциональное уравнение вида $\eta_r(\Phi_1 + \Phi_2) = \eta_r(\Phi_1)\eta_r(\Phi_2)$ приводит к уравнению Аррениуса $\eta_r = \exp[\eta]\Phi$, которое достаточно хорошо подходит для низких концентраций. Коэффициент $[\eta]$ представляет собой «характеристическую вязкость», которая определяется уравнением:

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

Муни [35] предложил уравнение $\eta_r(\Phi_1 + \Phi_2) = \eta_r\left(\frac{\Phi_1}{1 - k\Phi_2}\right)\eta_r\left(\frac{\Phi_2}{1 - k\Phi_1}\right)$, решением которого является выражение $\eta_r = \exp\left[\frac{[\eta]\Phi}{1 - k\Phi}\right]$, где k — некоторая постоянная величина.

Догерти [32] предложил функциональное уравнение вида

$$\eta_r(\Phi_1 + \Phi_2) = \eta_r(\Phi_1)\eta_r\left(\frac{\Phi_2}{1 - k\Phi_1}\right) = \eta_r(\Phi_2)\eta_r\left(\frac{\Phi_1}{1 - k\Phi_2}\right),$$

$$\text{откуда получено уравнение } \eta_r = (1 - k\Phi)^{-[\eta]/k}. \quad (1.29)$$

Это уравнение, по нашему мнению, приводит к наилучшему сходству с экспериментом, особенно в области ньютоновского течения.

Кригер [32] приводит также эмпирическое уравнение Эйлера, которое достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Чисто эмпирический подход к зависимости $\eta_r(\Phi)$ заключается в подборе подходящей функциональной зависимости, причем Рутгерс (1962 г.) составил список около ста функций, использованных с этой целью.

Описанные выше проблемы усугубляются тем, что при высоких концентрациях течение, как правило, становится неньютоновским; в этом случае кривую $\eta_r(\Phi)$ необходимо строить при фиксированной величине τ или $\dot{\gamma}$.

В уравнениях Муни и Догерти вязкость η_r стремится к бесконечности, если $k\Phi \rightarrow 1$. Таким образом, течение должно прекратиться, если концентрация достигнет величины $\Phi_m = 1/k$. Обычно, величину Φ_m сопоставляют с концентрацией частиц, образующих некоторую упаковку. Такая упаковка имеет сплошную структуру, препятствующую течению. 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 [22, 69, 79] связывают величину $(1/k)$ с реальной плотной упаковкой частиц, то есть увеличение вязкости объясняют постепенным возникновением такой упаковки. Тогда параметр k называют фактором группировки.

Следуя монографии С. Хана [80], перечислим основные модели течения суспензий, основанные на строгих гидродинамических расчетах. Силами притяжения и отталкивания при этом пренебрегают. Как уже упоминалось, для бесконечно разбавленной суспензии, в которой полностью отсутствует гидродинамическое взаимодействие между частицами, справедливо уравнение Эйнштейна. Строгий вывод этого уравнения [1] основан на расчете диссипации энергии при обтекании вязкой жидкостью уединенной сферы. Джефри [37] получил сходное уравнение для течения суспензии частиц в форме эллипсоидов $\eta = \eta_0(1 + \bar{\nu}\Phi)$, где параметр $\bar{\nu}$ определяется геометрией эллипсоидальной частицы.

В суспензии, где концентрация достаточно высока, необходимо учитывать гидродинамическое взаимодействие частиц. В результате наложения полей течения соседних частиц вязкость суспензии увеличивается. Тогда уравнение Эйнштейна приобретает расширенную форму $\eta/\eta_0 = 1 + 2,5\Phi + a_2\Phi^2 + a_3\Phi^3$, где величина коэффициентов a_2 и a_3 различается у авторов.

В ячеечных моделях принимается, что возмущение течения, вызываемое данной выделенной частицей, сосредоточено в небольшой области вблизи нее (в ячейке) [81]. В ячейчной модели Симха было получено достаточно сложное выражение для относительной вязкости в виде ряда по степеням Φ . Концентрация Φ_m соответствует предельной концентрации, при которой течение суспензии прекращается. Обычно выбирают величину, соответствующую некоторой упаковке сферических частиц в решетке.

В предельном случае $\Phi \rightarrow \Phi_m$ уравнение принимает вид

$$(\eta/\eta_0) = \frac{54}{5f^3} \left[\frac{\Phi^2}{(1 - \Phi/\Phi_m)^3} \right], \quad (1.30)$$

где $1 < f < 2$.

Френкель и Экривос [82] показали, что диссипация энергии происходит преимущественно в узких зазорах, разделяющих соседние твердые сферы. Большая эффективная вязкость суспензии является, таким образом, результатом взаимодействия пар частиц в процессе трения. Они получили точное выражение для относительной вязкости:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{9}{8} \frac{(\Phi/\Phi_m)^{1/3}}{[1 - (\Phi/\Phi_m)^{1/3}]}, \quad (1.31)$$

при условии $\Phi \rightarrow \Phi_m$.

Маруччи и Дэн [83] обратили внимание на то, что эти эффекты, наблюдаемые в условиях высокой концентрации, могут быть объяснены в рамках парных взаимодействий индивидуальных частиц. Позднее было отмечено [84], что зависимость $\eta(\Phi)$ плохо воспроизводится у разных авторов. Имеются большие разбросы величины вязкости, что приписывают негидродинамическим эффектам (броуновскому движению и силам притяжения между частицами).

Кун [36] получил следующее выражение для эффективной вязкости разбавленной суспензии анизометричных частиц $\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi + \Phi J^2/16)$, где J — осевое отношение, т. е. отношение длины частицы к ее диаметру. В этом случае Кун учитывал вращательное броуновское движение частиц, противодействующее ориентации за счет течения. Эйзеншиц (1932) вывел сходное уравнение, отличающееся только численным коэффициентом (1/30 вместо 1/16). Джеффри [37] получил уравнение для разбавленной суспензии жестких палочек, не участвующих в броуновском движении.

Баскэл [49] описал сферические частицы, взаимодействующие с помощью парного потенциала отталкивания. Они имеют эффективный диаметр столкновений, который уменьшается с увеличением скорости сдвига. Вязкость такой системы равна вязкости эквивалентной системы твердых сфер с тем же эффективным диаметром и при той же численной концентрации. Уменьшение эффективного объема дисперсной фазы приводит к уменьшению вязкости суспензии.

Таким образом, структурированные дисперсные системы состоят, в общем, из агрегатов частиц, связанных силами сцепления, причем размеры агрегатов обычно уменьшаются с увеличением скорости сдвига. Отмечено, что структурирование системы может привести к изменению вязкости на несколько порядков величины от первоначальной при увеличении скорости сдвига [38].

1.11. Полная реологическая кривая

Полная реологическая кривая была впервые экспериментально получена для водной суспензии бентонита П. А. Ребиндером с сотрудниками [40, 41]. Изменение вязкости η на 8–10 порядков величины объяснялось постепенным разрушением структуры системы. В этих же работах введены представления о наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры $\eta(0)$, которая соответствует верхнему плато на кривой течения, и о наименьшей ньютоновской вязкости η_∞ предельно разрушенной структуры.

Дальнейшее развитие теория течения таких систем получила в работах Н. Б. Урьева [10, 22, 77], который детально рассмотрел переход от сплошной сетки (каркаса) частиц к отдельным агрегатам под действием сдвигового течения. Механизм течения рассматривался как последовательный распад структуры под действием возрастающей скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (или напряжения сдвига τ): в начале происходит разрыв связей между частицами с их последующим восстановлением в потоке (вязкость $\eta(0)$), далее структура распадается на суперагрегаты, затем на агрегаты и, наконец, при бесконечно высокой скорости может происходить полный распад структуры. Теоретическая модель [85] предполагает условия однородного сдвига, причем на первой стадии разрушения происходит разрыв сплошности, то есть развитие неких макроскопических «трещин». При этом образуется S-образная кривая течения и возникает гистерезис кривых течения при увеличении и уменьшении скорости.

Урьев [10, 22, 77] предложил формулу для оценки эффективной вязкости η — структурированных, тиксотропных систем

$$\frac{\eta}{\eta_1} = 1 + \frac{1}{\frac{\eta}{\eta_2} + (\dot{\gamma} t_r)^n}, \quad (1.32)$$

где η_1 — вязкость при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, t_r — время релаксации доминирующего взаимодействия частиц. В общем, эффективная вязкость описывается степенным законом

$\frac{\eta}{\eta_1} \approx \frac{1}{(\dot{\gamma} t_r)^n}$, который удовлетворительно описывает все этапы разрушения агрегированной суспензии по мере роста $\dot{\gamma}$. Было так же отмечено, что предельного разрушения агрегатов на отдельные частицы в эксперименте не происходит, поэтому предельное значение вязкости η_∞ недостижимо.

1.12. Явление тиксотропии

Тиксотропия [95, 102] является неотъемлемым свойством структурированной дисперсной системы, то есть системы, в которой частицы дисперсной фазы образуют агрегаты. Ранее описанные уравнения течения характеризуют равновесное состояние течения при наличии некоторой равновесной структуры. С точки зрения эксперимента равновесное состояние достигается, когда значение измеряемой величины далее не изменяется. Ясно, что сама величина и время достижения равновесия зависят от погрешности измерения данным прибором. С точки зрения механизма течения равновесное состояние течения достигается, когда структура, в среднем, не изменяется далее с течением времени. Это означает, что процессы разрушения и восстановления агрегатов взаимно скомпенсированы, имеется некоторое равновесное распределение агрегатов по размерам. При увеличении скорости средний размер агрегатов уменьшается в случае пластичного или псевдопластичного течения.

Отклонение течения от равновесного состояния, в общем, приводит к отклонению кривой течения от теоретической кривой данного реологического уравнения и гистерезису кривых течения.

Впервые термин «тиксотропия» был предложен в 1935 г. Фрейндлихом [89] для описания изотермического обратимого изменения коллоидного геля. Грин и Вельтман [90] ввели различие между разрушением структуры с течением времени и разрушением структуры благодаря изменению скорости сдвига. Гудив [56] предложил рассматривать структурные изменения одновременно при вариации скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и времени t . Ченг и Эванс [91] определили тиксотропию как процесс, в котором структура разрушается в результате течения, но в состоянии покоя снова восстанавливается. Бонер [92] приводит определение тиксотропии для смазочных масел (консистентных или пластичных смазок): тиксотропия есть свойство, которое выражается через снижение консистенции (разжижение) при движении и повышение консистенции (затвердевание) при прекращении движения. В ограниченном числе случаев наблюдается отрицательная тиксотропия [100].

Чтобы ввести тиксотропные свойства в реологические уравнения, необходимо установить характер зависимости реологических параметров от времени.

Например, для степенного закона течения [94] равновесное состояние описывается уравнением $\tau_e = k \dot{\gamma}^n$.

Зависимость $\tau(t)$ выражается уравнением $d\tau/dt = -k[\tau - \tau_e]^\alpha$, но наблюдаемое изменение τ есть следствие изменения параметров реологической модели, например, в виде $dn/dt = -k_n[n_e - n]^b$. Таким образом, для каждого момента времени следует записать отдельную кривую течения $\tau = k(t) \cdot \dot{\gamma}^{n(t)}$. Поэтому для описания течения системы требуется большое число параметров, описывающих зависимости k и n от времени. Такой полуэмпирический подход приводит к уравнениям, содержащим большое число тиксотропных параметров.

Приведем некоторые соотношения, относящиеся к нефтяным системам [95]:

$$\begin{aligned}\tau &= \tau_{y0} + \tau_{y1}\lambda + k\dot{\gamma}^n, \quad d\lambda/dt = a(1-\lambda) - b\dot{\gamma}\lambda, \\ \tau &= (k + \Delta k\lambda)\dot{\gamma} + \tau_{y1}\lambda + \lambda\Delta k\dot{\gamma}^n, \quad d\lambda/dt = -b\dot{\gamma}^m(\lambda - \lambda^*)^2.\end{aligned}$$

Эти уравнения отражают феноменологический подход Ченга и Эванса [91], выраженный соотношениями $\tau = \tau(\lambda, \dot{\gamma})$, $d\lambda/dt = f(\lambda, \dot{\gamma})$, где λ — некоторый структурный параметр. Типичными тиксотропными системами являются растворы цемента и гипса [96, 97].

Краски традиционно относят к системам, обладающим тиксотропными свойствами [157]. Вишневецкий [98] исследовал тиксотропные свойства алкидных смол и пигментированных лакокрасочных материалов и получил серию кривых $\tau(t)$ при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$. Сечения этих кривых при фиксированном времени измерения $t_m = \text{const}$ позволили рассчитать кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ при различном времени измерения t_m , которые были аппроксимированы с помощью уравнения Бингама, а предел текучести был описан степенной функцией от времени измерения ($\tau_B = At^{-b}$).

Жуховицкий [99] отметил, что характер реологических кривых зависит существенно от условий изменения скорости $\dot{\gamma}$ с течением времени в процессе измерения и что прямолинейная зависимость между τ и $\dot{\gamma}$ достигается только при достаточно быстром переходе от более высоких скоростей к более низким. Он предположил механизм течения глинистой суспензии, при котором сплошная сетка геля-суспензии разрывается в сдвиговом течении в участках наименьшей прочности.

Грин и Вельтман [90] предложили описывать тиксотропию по величине площади петли гистерезиса, образованной прямой (\uparrow) и обратной (\downarrow) кривыми течения в ротационном вискозиметре. Но этот подход дает только качественную характеристику тиксотропных свойств системы.

Кембловский и Петера [101] предложили оригинальную модель тиксотропного поведения для пластичного полупродукта производства сахара, выбрав степенное уравнение Оствальда как для равновесного, так и для неравновесного состояний течения.

Экспериментальные значения $\tau(t)$ были аппроксимированы зависимостью

$$\tau(t, \dot{\gamma}_i) = \tau(\infty, \dot{\gamma}_i) \left\{ 1 + \left[\left(\frac{\dot{\gamma}_i}{\dot{\gamma}_{i-1}} \right)^m - 1 \right] e^{-\lambda t} \right\}. \quad (1.33)$$

Здесь впервые отмечено, что тиксотропные свойства могут описываться через отношение скоростей, заданных в ходе предыдущего и последующего измерений (i — номер в серии последовательных измерений).

Типичной тиксотропной системой являются пластичные смазки [103–107], реологические свойства которых освещены в монографии Фройштетера, Трилиского, Ищука и Ступака [104]. Кривая течения смазок существенно не линейна. У смазок наблюдается сверханомалия вязкости, когда при низких скоростях напряжение сдвига τ уменьшается при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Для смазок с неразрушенной структурой существует статическое напряжение сдвига τ_s , ниже которого течение отсутствует. Величина τ_s называется также пределом текучести или пределом прочности. Если структура частично разрушена и наблюдается вязкопластичное течение, то можно определить динамическое предельное напряжение τ_y , которое входит в уравнение течения как параметр, не зависящий от скорости сдвига (остаточный предел текучести). После длительного размешивания получаются гомогенизированные смазки, которые дают повторяющиеся, практически совпадающие кривые течения при повышении (\uparrow) и при снижении (\downarrow) скорости сдвига. Гомогенизированные смазки в равновесном режиме течения (в отсутствие гистерезиса) описывают обычно уравнением Гершеля — Балкли.

Для анализа тиксотропных пластичных смазок предлагали также уравнение Кэссона [108]. Теоретические зависимости $\tau(t)$ были заданы уравнением

$$[\tau(t) - \tau(\infty)]^{1-m} = [\tau(0) - \tau(\infty)]^{1-m} - k(1-m)[\tau(0)]^{1-m} \cdot t, \text{ где } k > 0, 0 < m < 1. \quad (1.34)$$

Сечения экспериментальных кривых $\tau(t)$ при фиксированном времени измерения позволяют получить набор прямых в координатах Кэссона ($\tau^{1/2}, \dot{\gamma}^{1/2}$).

Джоунс и Тайсон [109] исследовали нефтяное смазочное масло и получили уравнение тиксотропного поведения: $\tau(t) = (\tau_0 - \tau_\infty) \cdot e^{-t/t_r} + \tau_\infty$, где τ_∞ — конечное равновесное значение напряжения сдвига, τ_0 — начальное значение напряжения, t_r — время релаксации. При очень низких скоростях сдвига зависимость $\tau(t)$ была аппроксимирована суммой двух экспонент. Тиксотропное поведение объяснялось существованием каркаса из твердых кристаллов парафина, который разрушается в сдвиговом течении. Тиксотропные нефти обычно описывают [110] уравнением Гершеля — Балкли, а при высоких скоростях сдвига — уравнением Бингама, которое остается основным уравнением, используемым для описания аномальных нефтей [111]. В целом все исследователи сходятся во мнении, что неньютоновские свойства нефтей связаны с наличием структурированной дисперсной системы [112, 116, 117]. Высокопарафинистые нефти [112] всегда имеют предельное напряжение сдвига τ_0 и часто демонстрируют гистерезис кривых течения [114, 115]. Иногда течение нефти описывают с помощью уравнения Кэссона, или Шульмана [113, 121, 122], или более сложными эмпирическими формулами [123].

Полимерные дисперсии (или суспензии синтетических латексов) обычно не относят к тиксотропным системам, возможно, из-за малого времени установления равновесия [24]. С другой стороны, существуют такие полимерные дисперсии, у которых хорошо заметны тиксотропные свойства [124, 125]. Например, воспроизводимые кривые течения получаются в опытах со снижением скорости (\downarrow) только после длительной экспозиции при высокой скорости сдвига

[61]; в интервале низких скоростей сдвига часто наблюдаются [124] отклонения от теоретической кривой течения в опыте (\uparrow); наблюдается гистерезис течения и воспроизводимая кривая течения получается [125] только при завершении серии опытов ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$).

Описанные выше экспериментальные факты позволяют утверждать, что недостаточное внимание к тиксотропному поведению структурированных систем затрудняет анализ кривых течения и понимание механизма течения.

1.13. Концепции течения дисперсных систем

Перечислим основные концепции, принятые для объяснения реологического поведения дисперсных систем:

1) концепция, вытекающая из «дырочной» модели жидкости и рассматривающая движение частицы как преодоление потенциального барьера (уравнение Эйринга и его модификации) [38, 51, 53];

2) концепция перераспределения энергии между упругой и вязкой составляющими в механике сплошных вязкоупругих сред (модели, состоящие из демпфера, пружины и элемента сухого трения) [2, 4, 13, 16, 138];

3) концепция конкуренции между броуновским движением и гидродинамическим взаимодействием при разных скоростях сдвига (уравнение Кригера — Догерти и его модификации) [31, 33, 63, 126, 127, 134];

4) концепция уменьшения вязкости вследствие ориентации анизометричных единиц течения в сдвиговом течении [8, 11, 86, 88];

5) концепция выделения иммобилизированной жидкости из разрушающихся агрегатов, имеющих некий «эффективный объем» [78, 87];

6) концепция «эффективного объема», учитывающего эффекты отталкивания частиц (стерического или электростатического [33, 49]);

7) концепция разделения диссипации энергии на две части, а именно: на потери энергии на разрыв связей между частицами и на потери энергии при обтекании единиц течения вязкой жидкостью (большинство структурных моделей для уравнения Бингама) [22, 28, 55–62];

8) концепция «максимальной упаковочной концентрации» частиц, величина которой принимается зависящей от скорости сдвига или напряжения сдвига (модель Кригера — Догерти) [14, 24, 32];

9) концепция перераспределения энергии диссипации между агрегатами и отдельными частицами, при которой состояние системы описывается кинетическими уравнениями (уравнения Кросса и Джиллеспы) [46, 47, 55];

10) концепция диссипации энергии вязкого трения на отдельных частицах и на агрегатах, которые моделируются цилиндрами или сферами (уравнения Эйнштейна, Куна и Кэссона) [36, 42].

Отметим, что перечисленные концепции принципиально отличаются друг от друга, хотя предназначены для описания одного явления — уменьшения вязкости дисперсной системы при увеличении скорости сдвига и напряжения сдвига.

1.14. Растворы и расплавы полимеров

Реология растворов и расплавов полимеров обычно рассматривается отдельно от реологии суспензий, хотя в большинстве случаев используются одни и те же реологические уравнения [4, 8, 9, 14]. Принципиальное отличие растворов макромолекул от растворов твердых частиц состоит в появлении значительных упругих свойств [4, 13, 14]. С другой стороны, отдельные макромолекулы и их сегменты подвержены броуновскому движению, что в итоге придает гибким молекулам вид сферических глобул, в некоторой степени подобных частицам. Обычно считают, что сдвиговое течение воздействует на сферические статистические клубки, превращая их в эллипсоиды. Кроме того, при столкновениях клубки частично пересекаются и возникают молекулярные зацепления. В результате могут образоваться группировки, или ассоциаты макромолекул, движущиеся некоторое время как единое целое.

Жесткие макромолекулы обычно моделируются стержнями. При высоких скоростях сдвига вязкость систем стержнеобразных макромолекул уменьшается, что обычно связывают с ориентацией стержней вдоль течения.

При высоких концентрациях полимера или в расплаве полимера цепи полностью сплетаются и сцепляются. В процессе движения макромолекулы двигаются относительно друг друга подобно змеям в змеином гнезде (модель рептации). Молекулы скользят друг относительно друга, формируя и разрывая индивидуальные зацепления в ходе своего движения.

Эти известные сведения о поведении растворов полимеров позволяют нам представить макромолекулу как частицу, совокупность сцепленных макромолекул как агрегат или ассоциат и раствор макромолекул как дисперсную систему.

Известен также ряд моделей для сдвиговой вязкости полимерных систем, не принимающих во внимание наличие вязкоупругости, некоторые из них изложены в монографии Виноградова и Малкина «Реология полимеров» (1977).

В активационной модели Эйринга и ее модификации Г. М. Бартенева единицы течения не изменяются при увеличении скорости течения. Попытка применить такие формулы на достаточно широком интервале скоростей не привела к заметному успеху. Поэтому были сделаны попытки обобщения формулы

Эйринга к виду: $\eta = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \theta_i}{B_i} \frac{\text{arsh}(\dot{\gamma} \theta_i)}{(\dot{\gamma} \theta_i)}$. Здесь предполагается наличие различных молекулярно-кинетических единиц, каждая из которых обладает характерным размером x_i и значением времени релаксации θ_i . При $N=1$ указанная формула вырождается в исходную формулу Эйринга.

В обобщении уравнения Эйринга, известном под названием формулы Пауэлла — Эйринга, принимается, что полимер состоит из двух сортов частиц. Одни ведут себя как ньютоновская жидкость при любых напряжениях, другие частицы обеспечивают неньютоновское поведение системы:

$$\eta = \frac{x_1 \theta_1}{B_1} + \frac{x_2 \theta_2}{B_2} \frac{\text{arsh}(\dot{\gamma} \theta_2)}{(\dot{\gamma} \theta_2)} \quad \text{или} \quad \eta = \eta_{\infty} + \eta_1 [\text{arsh}(\dot{\gamma} \theta_2)] / (\dot{\gamma} \theta_2). \quad (1.35)$$

Здесь η_{∞} , η_1 и θ_2 следует рассматривать как три экспериментально определяемые константы. При $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ удовлетворяется условие $\eta(0) = \eta_{\infty} + \eta_1$, при

$\dot{\gamma} \rightarrow \infty \rightarrow \eta_{\infty}$. Отмечено, что формула Пауэлла — Эйринга только качественно описывает поведение аномально-вязких полимерных жидкостей.

Другой подход к вязкости полимерных систем связан с представлениями о разрушении структуры полимерной системы. В этом смысле он близок к представлениям о вязкости структурированных дисперсных систем. Один из первых исследователей аномальной вязкости — В. Оствальд (1925) назвал нелинейную часть кривой течения структурной вязкостью. Пространственная структура обусловлена взаимодействием длинных макромолекул, при котором возникают зацепления, узлы, участки трехмерной сетки. Деформирование при сдвиговом течении разрывает некоторые связи и обеспечивает движение отдельных участков структуры как независимых единиц течения.

Согласно взглядам П. А. Ребиндера, эффективная вязкость является результатом равновесия между разрушением и восстановлением структуры. Эту равновесную степень разрушения структуры определяют с помощью соотношения

$$\frac{\eta(0) - \eta(\tau)}{\eta(0) - \eta_{\infty}}.$$

Здесь $\eta(\tau)$ — эффективная вязкость при заданном напряжении сдвига; $\eta(0)$ — наибольшая «ньютоновская» вязкость, отвечающая первоначальной (неразрушенной) структуре; η_{∞} — наименьшая «ньютоновская» вязкость, которая достигается при предельном разрушении структуры.

Необходимо упомянуть теорию Грессли, с помощью которой можно построить единую зависимость $(\eta/\eta(0))$ от $(\dot{\gamma}\theta_0/2)$. Эта теория отражает наблюдаемую форму зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$, а также влияние молекулярно-массового распределения полимера. Уильямс предложил молекулярно-кинетическую теорию, где макромолекулярная цепь рассматривается как статистическая совокупность сегментов, погруженных в ньютоновскую жидкость. Конечным результатом теории является выражение для зависимости вязкости от скорости сдвига в виде $(\eta - \eta_{\infty})/(\eta(0) - \eta_{\infty}) = f(\dot{\gamma}\theta_w)$, где θ_w — константа, имеющая размерность времени и характеризующая свойства вещества.

Необходимо упомянуть теорию Бики, с помощью которой можно построить единую зависимость $(\eta/\eta(0))$ от $(\dot{\gamma}\theta_0/2)$. Эта теория отражает наблюдаемую форму зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$, а также влияние молекулярно-массового распределения полимера. Уильямс предложил молекулярно-кинетическую теорию, где макромолекулярная цепь рассматривается как статистическая совокупность сегментов, погруженных в ньютоновскую жидкость. Конечным результатом теории является выражение для зависимости вязкости от скорости сдвига в виде $(\eta - \eta_{\infty})/(\eta(0) - \eta_{\infty}) = f(\dot{\gamma}\theta_w)$, где θ_w — константа, имеющая размерность времени и характеризующая свойства вещества.

Бики рассматривал полимерную систему как суспензию макромолекулярных клубков, помещенных в вязкую жидкость и вращающихся в потоке с частотой $\omega = \dot{\gamma}/2$. При таком вращении сегменты макромолекул совершают колебания относительно центров масс, что приводит к диссипации внешней работы.

Итоговая формула теории Бики записывается как $\frac{\eta - \eta_0}{\eta(0) - \eta_0} = f_B(\dot{\gamma}\theta)$, где η_0 — вязкость растворителя, θ — время релаксации, функция f_B убывает с ростом $\dot{\gamma}$.

Авторы [4] также отметили, что отсутствие теории неньютоновской вязкости, достаточно хорошо согласованной с экспериментом, побуждает создавать множество эмпирических формул, которые, в общем, сходны с теми, что используются для описания суспензий.

Можно заключить, что если вязкостные свойства полимерной системы описываются полной кривой течения с областями наибольшей $\eta(0)$ и наименьшей η_{∞} вязкости, то состояние системы возможно описать величиной $(\eta - \eta_{\infty})/(\eta(0) - \eta_{\infty})$. Обычно вводят значение времени релаксации θ для определения приведенной скорости сдвига $(\dot{\gamma}\theta)$. Иногда используют зависимость $\eta/\eta(0) = f(\dot{\gamma}\theta)$. Часто используют значение $\theta \approx \eta(0)$. Однако для растворов и расплавов полимеров лучше использовать общее выражение для приведенной скорости сдвига в форме

($\dot{\gamma}\theta$). Время релаксации θ находят чисто эмпирическим путем: строят зависимости ($\eta/\eta(0)$) от $\dot{\gamma}$ в логарифмических координатах, а затем совмещают их параллельным сдвигом вдоль оси $\lg \dot{\gamma}$ до совпадения. При этом часто возникает некая обобщенная кривая в приведенных координатах, на которой располагаются все экспериментальные точки. Необходимо сказать, что любая микрореологическая модель для растворов и расплавов полимеров обязана объяснить возникновение такой обобщенной кривой.

Эмпирическое соотношение (правило) Кокса — Мерца [20, 21] связывает реологические характеристики сдвигового течения и динамических измерений: $\eta(\dot{\gamma}) = |\dot{h}^*(\omega)|$. В случае сдвиговых колебаний $G'(\omega) = \eta''\omega$, $G''(\omega) = \eta'\omega$, где величина η' описывает потери энергии при сдвиговых колебаниях, коэффициент η'' относится к упругой реакции системы при колебаниях.

Некоторые авторы [21] считают, что достаточно ввести фактор сдвига K и кривые $\eta'(\omega K)$ совместятся с кривыми $\eta(\dot{\gamma})$ в одних и тех же логарифмических координатах. Поэтому правило Кокса — Мерца можно использовать для предсказания величины сдвиговой вязкости при высоких скоростях сдвигового течения, где возникают вторичные течения или турбулентность, мешающие измерениям.

1.15. Жидкокристаллические растворы полимеров со стержнеобразными молекулами

Растворы полимеров со стержнеобразными молекулами при достаточно высокой концентрации переходят в жидкокристаллическое состояние [5]. Переход от неупорядоченной системы жестких стержней к нематической упорядоченной системе описан теорией Флори.

Основные особенности течения полимерных растворов, способных к мезоморфизму, состоят в следующем [142]. Эффективная вязкость увеличивается по мере увеличения концентрации полимера в изотропной фазе, достигает максимума в районе, где сосуществуют изотропная и анизотропная фазы, резко

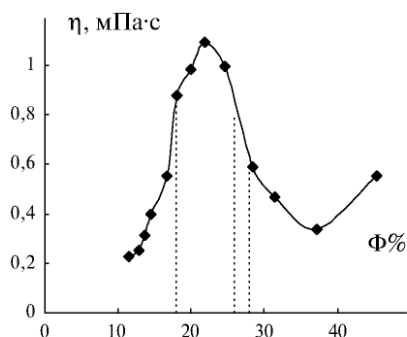


Рис. 1.18. Зависимость вязкости от концентрации для 50/50 сополимера н-гексил и н-пропилизацианата в толуоле при 25 °С, молекулярная масса 41000. Данные из обзора [142]

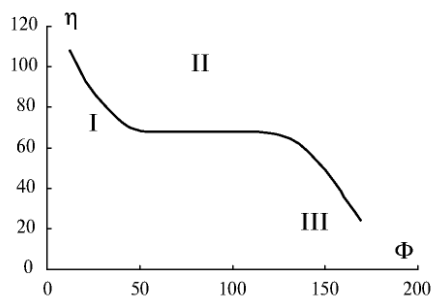


Рис. 1.19. Схематическое изображение трех районов течения в жидких кристаллах согласно гипотезе Оноги и Асада [143]

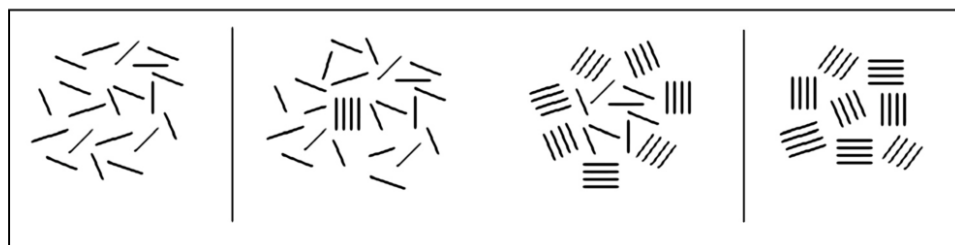


Рис. 1.20. Изменение структуры раствора стержнеобразного полимера при повышении концентрации от изотропной фазы к анизотропной фазе (из работы [146])

уменьшается с ростом концентрации в области анизотропной фазы (рис. 1.18) и снова постепенно возрастает.

Течение является неньютоновским при достаточно высокой концентрации полимера. Предложена [143] теоретическая кривая $\eta(\dot{\gamma})$, состоящая из трех участков (рис. 1.19).

Теоретическая кривая (рис. 1.19), которую предложили Оноги и Асада [143], не обязательно реализуется в конкретном эксперименте. Иногда наблюдаются кривые с участками II и III или только с участком III (см., например, рис. 8 в обзоре Висбрюна [142]). Поэтому обычно приписывают каждому из трех участков кривой вязкости свой отдельный механизм течения. Эти механизмы, в общем, связаны со структурой образца.

По мере увеличения концентрации происходит переход от изотропной к анизотропной фазе, что схематически показано на рис. 1.20. Одновременно изменяется вязкость (рис. 1.19). Предполагается, что в реологических экспериментах образец представляет собой полидоменную систему, где упорядоченность макромолекул существует в малых областях — доменах размером около 1 мкм.

Дальнейшим развитием модели Доя является теория Маруччи [144, 145]. Она предсказывает нелинейное уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига и возможность отрицательных значений для первой разности нормальных напряжений N_1 . Как и другие теоретические работы, модель описывает монодоменную ситуацию в рамках известной теории Лесли — Эриксона. Получено следующее уравнение для сдвигового течения [145]:

$$\tau = \eta_s \dot{\gamma} + (1/L) \{ K(\alpha_3 - \alpha_2) \dot{\gamma} \}^{1/2},$$

где η_s — вязкость изотропной среды, L — длина стержнеобразной молекулы полимера, K — коэффициент упругости Франка, α_2 и α_3 — коэффициенты Лесли. В общем, это уравнение предсказывает достаточно быстрое уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига ($\eta \sim 1/\dot{\gamma}^{1/2}$).

1.16. Течение термотропных жидких кристаллов

Хотя термотропные жидкие кристаллы трудно отнести к дисперсным системам, но некоторые их реологические свойства весьма близки к свойствам суспензий или растворов полимеров [139]. Вязкость термотропных низкомолекулярных жидких кристаллов в однородном состоянии описана в книге де Жё [147]. В общем, нематические жидкие кристаллы способны течь так же легко, как обычные органические жидкости со сходными по строению молекулами. Значения анизотропных коэффициентов вязкости в зависимости от температуры приводились неоднократно [148, 149].

В книге А. С. Сониной [150] описано поведение холестерических жидких кристаллов. Эффективная вязкость холестерилмиристата на пять порядков величины превышает вязкость типичных нематических кристаллов и резко снижается по мере увеличения скорости сдвига. Эти неньютоновские свойства холестерической жидкости обычно объясняют наличием слоистой (спиральной) структуры, образованной молекулами холестерического мезогена.

Наблюдения показали, что течение неориентированных жидких кристаллов (например, в вискозиметре с коаксиальными цилиндрами) очень похоже на течение суспензий с характерным сдвиговым разжижением. Реологические свойства жидких кристаллов кратко описаны в гл. 5 монографии А. П. Капустина [139]. Отмечено, что капиллярная и ротационная вискозиметрии указывают на неньютоновское течение, в частности, холестериновых эфиров, но только в жидкокристаллической фазе.

1.17. Общие представления о течении дисперсий

Настоящий обзор не будет достаточно полным, если не привести некоторые сведения о течении дисперсных систем, вошедшие в учебники. Они позволяют осветить исторический аспект проблемы и показать некоторые общепринятые взгляды на течение дисперсий.

Обратимся к истории вопроса, следуя книге С. С. Воюцкого «Курс коллоидной химии» [86]. Принято считать, что причина аномалии вязкого течения коллоидных систем с вытянутыми, палочкообразными частицами заключается в том, что по мере увеличения напряжения сдвига, обуславливающего течение, такие частицы ориентируются своей длинной осью в направлении потока, в результате чего понижается гидродинамическое сопротивление и этим самым убыстряется движение жидкости. Ориентацию вытянутых частиц в направлении

потока легко доказать, измеряя двойное лучепреломление в золе при возрастающем градиенте скорости. У систем с деформируемыми частицами, например у эмульсий, наблюдается аналогичная зависимость. Капельки дисперсной фазы с возрастанием приложенного напряжения сдвиг и увеличением скорости течения удлинняются, превращаясь из шариков в эллипсоиды, что, конечно, облегчает течение и понижает вязкость. То же самое наблюдается и при течении растворов высокомолекулярных соединений с гибкими, свернутыми в клубок макромолекулами. Здесь падение вязкости обусловлено распрямлением молекул и их ориентацией в направлении потока. При палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой форме частиц суспензии вязкость системы всегда больше, чем должна быть согласно уравнению Эйнштейна. Причина этого заключается в том, что жидкость, попадающая в объем (эллипсоид вращения), образующийся вокруг нешарообразных частиц, находящихся в интенсивном броуновском движении, становится как бы связанной с частицей. В результате этого возникает кажущееся увеличение объемной доли дисперсной фазы в системе, что приводит к повышению вязкости.

Вязкость систем, содержащих анизометричные частицы зависит от скорости течения. Вытянутые частицы ориентируются в потоке, вращательное движение их затрудняется, и в результате этого вязкость системы с увеличением скорости течения снижается. Отличие вязкости концентрированной дисперсной системы от значений вязкости, вычисленной по уравнению Эйнштейна, объясняется тем, что в жидкости около частиц возникают взаимовозмущающие микротоки, затрудняющие движение системы.

При очень малых концентрациях суспензии поток, возникающий вокруг одной частицы, очень мало влияет на потоки, возникающие вокруг других частиц, и на скорость движения всего потока жидкости в целом. Однако с увеличением концентрации дисперсной фазы это влияние все увеличивается и приводит к отклонению от закона Эйнштейна.

Другое объяснение отклонения вязкости дисперсной систем от значений, найденных с помощью уравнения Эйнштейна, заключается в сольватации частиц. Явление сольватации может объяснить и часто наблюдавшуюся зависимость вязкости от дисперсности системы при одинаковой объемной концентрации дисперсной фазы, а именно то, что вязкость возрастает с уменьшением размера частиц золя.

Причина неприменимости в некоторых случаях уравнения Эйнштейна к дисперсным системам может заключаться в проявлении сил притяжения между коллоидными частицами. При этом в системе образуются более или менее рыхлые структуры, которые включают значительные объемы дисперсионной среды. Подобная иммобилизация, т.е. уменьшение объема растворителя, приводит к тому, что вязкость системы оказывается гораздо больше той, которая может быть вычислена по уравнению Эйнштейна. Вязкость в таких системах сильно зависит от скорости течения, так как представляет собой структурную вязкость, обусловленную наличием в системе рыхлых пространственных сеток. С другой стороны, неприменимость уравнения Эйнштейна к коллоидным системам может быть связана с проявлением сил отталкивания между частицами, несущий одноименный электрический заряд.

История проблемы неньютоновского течения кратко описана в книге К. С. Рамаия «Аномалия вязкости масел и ее влияние на трение в машинах» [87].

Бингам определяет «пластичность как свойство твердых тел, благодаря которому они, под влиянием небольших напряжений сдвига, сохраняют свою форму неизменной, но при возрастании этих напряжений выше определенной критической величины необратимо деформируются или поддаются обработке». В пластичном теле часть напряжения сдвига расходуется на преодоление

«трения» материала: $\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta}(\tau - \tau_s)$. «Трение» τ_s следует понимать как трение между

диспергированными частицами при непосредственном соприкосновении их и скольжении. Тела, реологическое поведение которых приближается к поведению, предусмотренному этим уравнением, называются вязкопластичными. Трение частиц рассматривается как возникновение и разрушение мостиков, или связей. Основная разница между псевдопластичным и пластичным течением заключается в том, что в псевдопластичном течении отсутствует реальное предельное напряжение сдвига τ_s . При псевдопластичном течении, согласно некоторым авторам, часть мощности, необходимая для поддержания данной скорости потока, расходуется на преодоление вязкого сопротивления, а остальная часть — на деформацию или разрушение (дефлокуляцию) структуры дисперсной фазы.

Разложение общей мощности на мощности, затраченные на вязкое и пластичное течения, дает следующее уравнение для напряжения сдвига, представленное в разной форме:

$$\tau = \frac{\tau_0 \dot{\gamma}}{\alpha + \dot{\gamma}} + \eta_\infty \dot{\gamma}, \quad \tau = \frac{\tau_0}{1 + \alpha / \dot{\gamma}} + \eta_\infty \dot{\gamma}, \quad \eta = \frac{\tau_0}{\alpha + \dot{\gamma}} + \eta_\infty. \quad (1.36)$$

В этом истолковании сплошная структура, и, следовательно, стержнеобразное течение при низких напряжениях сдвига исключаются.

Система может состоять из отдельных ультрамикроскопических агрегатов, или флоккулятов, плавающих в жидкости независимо друг от друга. Повышение напряжения сдвига может вызывать постепенную деформацию этих частиц или их разрушение. С повышением напряжения сдвига в обоих случаях иммобилизованная жидкость освобождается, что и должно вызывать понижение внутреннего сопротивления сдвига в системе, то есть понижение кажущейся вязкости.

Основное положение Бингама о предельном напряжении сдвига и пластичности как факторах, вызывающих аномальное неньютоновское течение в дисперсных системах, оспаривалось многими исследователями. Многие аномальные системы не показывают реальное предельное напряжение сдвига (предела текучести — статистического предельного напряжения сдвига).

Ряд ученых начал рассматривать аномальное течение жидкостей как результат упругого сдвига. Те жидкости, в которых упругость сдвига становится измеримой величиной, получили название упругих жидкостей. Представление об упругости сдвига в жидкостях и применение модуля сдвига жидкостей как параметра, характеризующего аномальное неньютоновское течение структурированных жидкостей, представляют собой чисто формальный подход к вопросу,

который имеет весьма сложный физический характер. Поэтому для объяснения аномального течения систем разные исследователи выдвигали различные модели, состоящие из пружин и поршней, движущихся в вязкой среде.

Принято считать [88], что деформация и ориентация молекул, равно как и разрушение структуры, тем больше, чем выше градиент скорости движения жидкости, причем каждому градиенту скорости соответствует определенная степень разрушения структуры или деформации и ориентации молекул или элементов структуры. Вследствие этого в неньютоновских жидкостях существует более сложная зависимость между напряжением сдвига и градиентом скорости, чем для обычных жидкостей. Согласно современным представлениям, достаточно гибкие макромолекулы в растворе находятся в виде статистических клубков, пропитанных растворителем. Наличие таких клубков с большим гидродинамическим диаметром, а также образование структур в растворе обуславливают аномальную зависимость вязкости растворов полимеров от их концентрации, не подчиняющуюся уравнению Эйнштейна.

1.18. О проблеме неньютоновского течения

Краткий очерк особенностей неньютоновского поведения сложных систем позволяет поставить вопрос: существует ли вообще проблема неньютоновского течения? А если существует, то в чем она заключается?

Действительно, накоплен огромный экспериментальный и теоретический материал. Но одни и те же особенности течения одинаково хорошо объясняются разными гипотезами и разными реологическими моделями. Выбор причины явления остается за исследователем. Таким образом, проблема неньютоновского течения состоит в избыточном количестве гипотез и теоретических моделей, которые, в общем, сосредоточены вокруг одного явления — снижения вязкости при увеличении скорости сдвига. В начале 20 века несовершенство измерительной техники не позволяло выявить детали кривых течения, и расчетные кривые разных моделей удовлетворительно согласовывались с одними и теми же экспериментальными данными. В настоящее время имеется достаточно реологических данных, позволяющих оценить справедливость реологической модели, не приписывая отклонения от модели экспериментальным погрешностям.

Неслучайно одни и те же уравнения описывают суспензии и эмульсии, суспензии и растворы полимеров, суспензии и растворы полимеров и даже расплавы полимеров. Некоторым исключением является теория вязкоупругости, которая преимущественно описывает полимерные системы и не способна объяснить неньютоновское течение неупругих систем.

Неясность в определении механизма течения не слишком сказывается на практической деятельности, поскольку для инженерных расчетов достаточно использовать эмпирические уравнения, приближенно описывающие течение практически важных материалов. Тем не менее наличие надежного реологического уравнения способно упростить процедуру экстраполяции данных на соседние интервалы скоростей сдвига. Ясное понимание физического смысла коэффициентов реологического уравнения важно для управления реологическими свойствами материалов.

В целом все исследователи согласны в том, что образование агрегатов частиц увеличивает вязкость, а разрушение агрегатов ее уменьшает. Таким образом, состояние течения можно сопоставить со структурой вещества. Структурная реологическая модель должна объяснить те особенности течения, которые уже объясняются другими моделями, и установить связь между коэффициентами реологического уравнения и физико-химическими, структурными характеристиками системы. Таким образом, может быть получена общая структурная модель для описания неньютоновского течения дисперсных и полимерных систем.

Заключение

Дисперсные, полимерные и жидкокристаллические системы демонстрируют на определенных интервалах скоростей сдвига неньютоновское поведение, то есть зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига. В дисперсных системах увеличение вязкости связано с образованием агрегатов частиц и вращением частиц и агрегатов в сдвиговом течении. Уменьшение вязкости обусловлено, в основном, разрушением агрегатов под действием гидродинамических разрывающих сил. Неньютоновское течение описывают две группы реологических уравнений: для пластичного течения с предельным напряжением сдвига и для псевдопластичного течения с предельной вязкостью при нулевой скорости сдвига. Часть реологических уравнений основана на структурных моделях, где рассматриваются процессы разрушения-восстановления агрегатов и потери энергии при обтекании частиц вязкой жидкостью. Все структурированные системы обладают в той или иной степени тиксотропными свойствами.

Растворы и расплавы полимеров часто описывают реологическими уравнениями, предложенными для дисперсных систем. Роль частиц играют макромолекулы, а роль агрегатов выполняют группы макромолекул, связанные зацеплениями. В некоторых моделях полимеры рассматриваются как сплошные среды без привлечения структурных представлений. В суспензиях, эмульсиях, мицеллярных растворах, растворах и расплавах полимеров существуют сходные виды течения, которые описываются одинаковыми реологическими уравнениями. Причиной такого сходства может быть общий механизм течения.

ГЛАВА 2

СТРУКТУРНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В начале главы приведены обозначения реологических величин и параметров, которые описывают реальную дисперсную систему и ее реологическую модель. Здесь подробно изложены две базовые модели (Кэссона и Кросса), модернизация и обобщение которых позволило получить обобщенную модель течения. В этой главе нами представлена структурная реологическая модель для стационарного равновесного и неравновесного течения структурированных систем.

Принятые обозначения

Характеристики дисперсной системы:

Φ — объемная концентрация (объемная доля) твердой дисперсной фазы;

η_0 — вязкость дисперсионной (жидкой) среды;

C — концентрация примеси (электролита или высокомолекулярного соединения);

M — молекулярная масса;

Φ_w — массовая концентрация дисперсной фазы;

F_s — сила сцепления между частицами, препятствующая разрыву агрегата.

Реологические характеристики:

$\dot{\gamma}$ — скорость сдвига;

τ — напряжение сдвига;

η — вязкость или эффективная вязкость ($=\tau/\dot{\gamma}$);

τ_s — статическое предельное напряжение сдвига, после превышения которого в исходном образце возникает течение;

τ_c — коэффициент агрегации или динамическое предельное напряжение сдвига (по Кэссону);

η_c — коэффициент вязкости (по Кэссону);

χ — параметр обобщенного уравнения течения, учитывающий ограничение линейного размера агрегата (осевого отношения модельного цилиндра) при низких скоростях сдвига, а также коэффициент компактности агрегата частиц;

η_N — коэффициент вязкости ньютоновского течения дисперсной системы;

$\eta(0)$ — предельное значение эффективной вязкости при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$;

η_∞ — предельное значение эффективной вязкости при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$;

$[\eta]$ — характеристическая вязкость суспензии;
 η_r — относительная вязкость суспензии ($=\eta/\eta_0$).

Структурно-реологические характеристики:

r — радиус модельного цилиндра или средний радиус частицы;
 F_A — сила сцепления, нормированная на площадь поперечного сечения модельного цилиндра ($F_A = F/\pi r^2$);
 J — осевое отношение модельного цилиндра ($J = l/r$);
 J_c — критическое осевое отношение, при превышении которого цилиндр разрывается под действием гидродинамических растягивающих сил;
 j — наименьшее осевое отношение цилиндра, входящего в модельную систему (такому цилиндру соответствует отдельная частица);
 a — параметр модельной системы, учитывающий дополнительную диссипацию энергии за счет гидродинамического взаимодействия модельных цилиндров в сдвиговом течении;
 $\Psi(J)$ — функция распределения модельных цилиндров по величине осевого отношения;
 $\Psi_p(J)$ — равновероятная функция распределения, равная $\frac{1}{J_c - j}$ в пределах (j, J_c) ;
 ξ — коэффициент отклонения от равновероятного распределения модельных цилиндров или от равновесного состояния течения реальной дисперсной системы (для равновероятного распределения $\xi = 1$);
 J_f — осевое отношение эквивалентной моодисперсной системы модельных цилиндров (среднее осевое отношение в системе модельных цилиндров);
 $(k\Phi)$ — объемная концентрация модельных цилиндров, выраженная через объемную концентрацию дисперсной фазы Φ .

2.1. Анализ оригинальной модели Кэссона

Поскольку представленная нами структурная модель во многом опирается на модель Кэссона [42], то рассмотрим ее подробно. Кэссон экспериментально исследовал сдвиговое течение пигментов красителей в масле. Он обнаружил нелинейное пластичное поведение этих систем, причем экспериментальные данные хорошо описывались уравнением:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (2.1)$$

где коэффициенты Кэссона τ_c и η_c соответствуют предельному динамическому напряжению сдвига и коэффициенту вязкости при бесконечно большой скорости сдвига. Экспериментальные точки в корневых координатах в этом случае располагаются на одной прямой.

Кэссон получил указанное уравнение на основе микрореологической теории, используя следующие предположения. Частицы пигмента представлены как твердые сферические частицы одинакового размера. Вследствие сил сцепления F_s возникают агрегаты из двух и более частиц. Природа сил сцепления не имеет принципиального значения, важно, чтобы существовали достаточно

прочные, но механически обратимые контакты. Предварительно Кэссон предположил, что единицей течения является жесткая прямая цепочка, движение которой предполагается независимым вплоть до столкновения с другой цепочкой. Цепочки перемещаются в сдвиговом течении, вращаясь вокруг центра масс, скорость которого совпадает со скоростью течения жидкости в данной точке. Силы Стокса, возникающие при обтекании противоположных частей цепочки, создают гидродинамическую силу F_H вдоль оси цепочки, которая при определенной ориентации цепочки способствует ее разрыву. Разрыв цепочки на две части происходит, если растягивающая гидродинамическая сила F_H превышает силу сцепления F_s . Таким образом, длинные цепочки разрываются в сдвиговом течении, а короткие цепочки способны объединяться при столкновении.

Однако гидродинамические расчеты для описания разрыва цепочки и диссипации энергии при обтекании цепочки оказались слишком сложными. Поэтому Кэссон заменил цепочки длинными твердыми цилиндрами, полагая, что гидродинамическое поведение модельных цилиндров в простом сдвиговом течении сходно с поведением жестких цепочек частиц. Это предположение позволило ему использовать модель Куна [36] для расчета гидродинамической разрывающей силы и величины диссипации энергии при обтекании вязкой дисперсионной средой некоторого модельного цилиндра. Разрыв жесткой цепочки соответствует разрыву модельного цилиндра, поэтому при расчете удобно использовать силу сцепления, нормированную к площади сечения модельного цилиндра:

$$F_A = F_s / \pi r^2, \quad (2.2)$$

где r — радиус сечения модельного цилиндра.

Таким образом, модель Кэссона фактически описывает суспензию, состоящую из цилиндрических агрегатов, способных разрываться под действием гидродинамических сил на более короткие цилиндры. Основной характеристикой модельного цилиндра является осевое отношение $J = l/r$, где r — радиус основания цилиндра, l — половина длины цилиндра. Модельный цилиндр движется в простом сдвиговом течении ($\dot{\gamma} = d\vartheta_x/dy$). Он вращается, поскольку жидкость обтекает верхнюю и нижнюю части агрегата в разных направлениях (рис. 2.1). При этом возникает гидродинамическая сила F_H , как составляющая сил сопротивления Стокса, которая в определенном положении агрегата способствует его разрыву (см. разд. 1.4).

Следуя работе Куна [36], Кэссон рассчитал скорость диссипации энергии для одного цилиндра \dot{E}_0 и гидродинамическую силу F_H , действующую вдоль оси этого цилиндра. Положение цилиндра по отношению к осям координат описывается углами φ и θ (рис. 2.2). Скорость невозмущенного течения имеет три компоненты: $\vartheta_x = \dot{\gamma} \cdot y$, $\vartheta_y = 0$, $\vartheta_z = 0$. Условия устойчивого движения цилиндра имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} d\varphi/dt &= \dot{\gamma} \cos^2 \varphi \\ d\theta/dt &= \dot{\gamma} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi \\ \operatorname{tg} \theta \cos \varphi &= K. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Коэффициент K имеет величину, которая определяется начальной ориентацией цилиндра относительно координатных осей до начала течения. Траектория

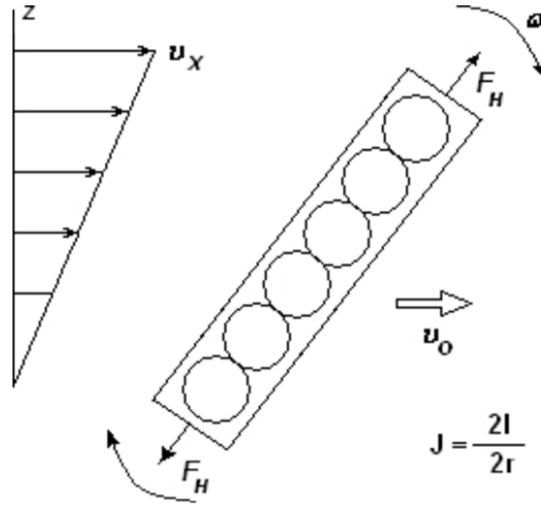


Рис. 2.1. Движение модельного цилиндра в сдвиговом течении

движения точки P (орбита цилиндра) зависит от величины K . Кэссон предположил, что ориентация модельных цилиндров в начале течения совершенно случайна, и выбрал для расчета некоторое среднее значение \bar{K} .

Скорость диссипации энергии для одного модельного цилиндра рассчитывается по формуле

$$\dot{E} = 4\pi\eta_0\dot{\gamma}^2 l^3 \frac{\bar{K}^4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{[\bar{K}^2 + \cos^2 \varphi]^2}, \quad (2.4)$$

где η_0 — вязкость ньютоновской жидкости (дисперсионной среды). За счет градиента скорости возникает напряжение, т.е. гидродинамическая сила F_H , стремящаяся разорвать цилиндр:

$$F_H = 6\pi\eta_0\dot{\gamma} \ell^2 \frac{\bar{K}^2 \sin \varphi \cos \varphi}{\bar{K}^2 + \cos^2 \varphi}. \quad (2.5)$$

Когда цилиндр находится в плоскости сдвигового течения (yx), то диссипация энергии максимальна. Если цилиндр расположен перпендикулярно плоскости (yx), то разрывающее напряжение равно нулю, а диссипация энергии мала по величине.

Угловая скорость цилиндра становится максимальной, когда он при вращении ориентируется вдоль оси y и является минимальной, когда цилиндр располагается вдоль оси x . Подобное неравномерное вращение цилиндра приводит к преимущественной ориентации ансамбля модельных цилиндров в направлении основного течения, то есть, вдоль оси x (рис. 2.2).

Кэссон приводит уравнение функции распределения для цилиндрических частиц с осевым отношением J , которые не участвуют во вращательном броуновском движении (Масон, 1950):

$$\Psi(\varphi) = (J/2\pi)[J^2 \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi]^{-1}. \quad (2.6)$$

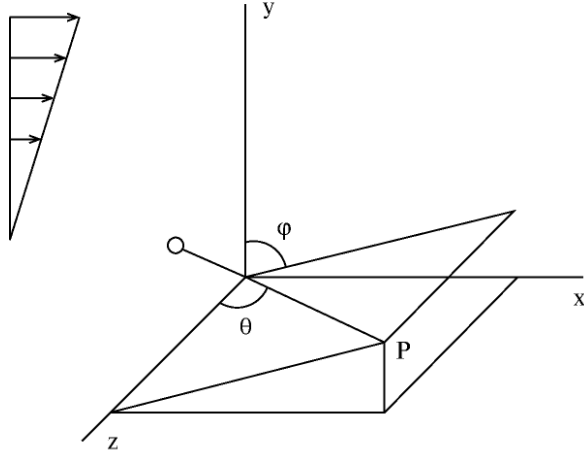


Рис. 2.2. К расчету диссипации энергии и гидродинамической разрывающей силы

Число цилиндрических частиц, имеющих ориентацию в интервале углов $(\varphi, \varphi + d\varphi)$, равно $dN = N\Psi(\varphi)d\varphi$, а соответствующая диссипация энергии равна

$$d\dot{E} = 2\eta_0 \dot{\gamma}^2 \ell^3 J N \left[\frac{\bar{K}^4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{(\bar{K}^2 + \cos^2 \varphi)^2 (J^2 \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi)} \right]. \quad (2.7)$$

Интегрирование позволяет получить диссипацию энергии для N одинаковых цилиндров в единице объема:

$$\dot{E} = 2\eta_0 \dot{\gamma}^2 \ell^3 N \pi \bar{a}^3 J / (\bar{a}J + 1)^2, \quad (2.8)$$

где $\bar{a}^2 = \bar{K}^2 / (\bar{K}^2 + 1)$.

Допуская, что $\bar{a}J \gg 1$, можно записать

$$\dot{E} = 2\pi\eta_0 \dot{\gamma}^2 \ell^3 \bar{a}^2 N / J. \quad (2.9)$$

Если известна объемная концентрация модельных цилиндров Φ , то можно рассчитать число цилиндров с длиной (2ℓ) и осевым отношением (J) в единице объема:

$$\Phi = N(\pi r^2 \cdot 2\ell) = 2N\pi \ell^3 / J^2, \text{ откуда } N = J^2 \Phi / 2\pi \ell^3. \quad (2.10)$$

Подставляя (2.10) в (2.9), получим диссипацию энергии для N цилиндров с осевым отношением J в единице объема:

$$\dot{E} = \eta_0 \dot{\gamma}^2 \Phi \bar{a} J. \quad (2.11)$$

Максимальное (критическое) осевое отношение J определяется равновесием (балансом) между разрывающей гидродинамической силой F_H и силой сцепления F_S . Поскольку сила F_H зависит от угла φ , то необходимо рассчитать максимальную силу F_{HM} из условия экстремума $dF_H(\varphi)/d\varphi = 0$. В результате выражение баланса сил принимает вид

$$F_A \cdot \pi r^2 = 3\pi r^2 \eta_0 \dot{\gamma} J^2 \bar{a}, \quad (2.12)$$

откуда рассчитывается критическое осевое отношение

$$\tilde{J}_c = (F_A / 3\eta_0 \dot{\gamma} \bar{a})^{1/2}. \quad (2.13)$$

Кэссон предположил, что осевые отношения всех имеющихся модельных цилиндров лежат в интервале от $\tilde{J}_c/2$ до \tilde{J}_c , поскольку цилиндры с осевым отношением $J > \tilde{J}_c$ будут разрываться, а цилиндры с осевым отношением $J < \tilde{J}_c/2$ способны объединяться при столкновениях, образуя более длинные цилиндры.

В таком случае средняя величина осевого отношения равна $\bar{J}^* = \frac{3}{4}\tilde{J}_c$, однако для расчета Кэссон выбрал другое среднее значение осевого отношения

$$\bar{J} = \bar{J}^* + \alpha = \frac{3}{4}\tilde{J}_c + \alpha, \quad (2.14)$$

где α — некоторый подгоночный параметр, не зависящий от скорости сдвига. Поскольку осевое отношение $\bar{J} \rightarrow \alpha$ при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, то параметр α можно интерпретировать как предельно низкое осевое отношение при бесконечной скорости сдвига.

Таким образом, Кэссон использует в своей модели систему одинаковых модельных цилиндров (монодисперсную систему) со средним осевым отношением \bar{J} , эквивалентную некоторому неизвестному распределению модельных цилиндров в интервале от $\tilde{J}_c/2$ до \tilde{J}_c . После подстановки ур. 2.14 в ур. 2.11 получается выражение для диссипации энергии при обтекании гладких модельных цилиндров:

$$\dot{E} = \eta_0 \dot{\gamma}^2 \Phi \bar{a} \left[\frac{3}{4}\tilde{J}_c + \alpha \right]. \quad (2.15)$$

Выражение для диссипации энергии в модельной суспензии следует дополнить, вводя потери энергии внутри самой вязкой ньютоновской жидкости, а именно: величину $\eta_0 \dot{\gamma}^2 (1 - \Phi)$. Тогда полная диссипация энергии равна

$$\dot{E} = \eta_0 \dot{\gamma}^2 \Phi \bar{a} \left[\frac{3}{4}\tilde{J}_c + \alpha \right] + \eta_0 \dot{\gamma}^2 (1 - \Phi), \quad (2.16)$$

а вязкость суспензии модельных цилиндров описывается формулой

$$\eta = \eta_0 (1 - \Phi) + \eta_0 \bar{a} \Phi \left(\frac{3}{4}\tilde{J}_c + \alpha \right). \quad (2.17)$$

После подстановки величины \tilde{J}_c (из ур. 2.13) и введения параметра $\beta = 3F_A^{1/2} / [48\bar{a}]^{1/2}$, выражение для вязкости приобретает вид

$$\eta = \eta_0 (1 - \Phi) + \eta_0 \bar{a} \Phi (\alpha + \beta / (\eta_0 \dot{\gamma})^{1/2}). \quad (2.18)$$

Эта вязкость была названа вязкостью «разбавленной» суспензии, поскольку в ней не учитывается гидродинамическое взаимодействие модельных цилиндров, приводящее к дополнительным потерям энергии.

Чтобы учесть гидродинамическое взаимодействие агрегатов в «концентрированной» суспензии, Кэссон использовал метод аппроксимации (Бринкман и Роско, 1952). Суть метода показана на рис. 2.3. Исходной системой является суспензия с объемной концентрацией Φ . В нее мысленно добавляется твердая

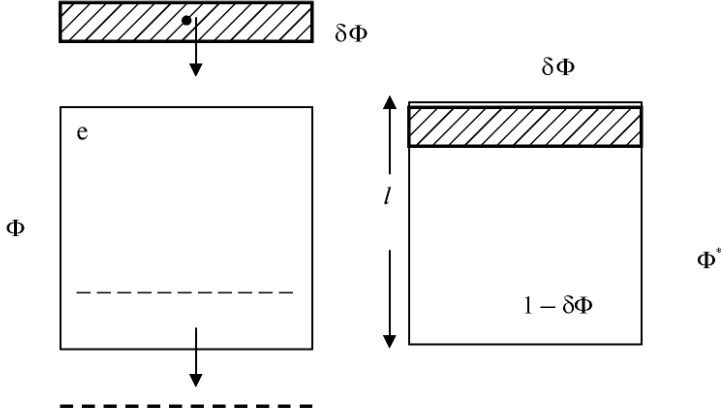


Рис. 2.3. К расчету «концентрированной» суспензии: Φ — первоначальная объемная концентрация дисперсной фазы, Φ^* — концентрация в новой системе

фаза (в данном случае модельные цилиндры) объемом $\delta\Phi$, а аналогичный объем первичной суспензии убирается.

Новая объемная концентрация Φ^* равна

$$\Phi^* = \Phi(1 - \delta\Phi) + \delta\Phi. \quad (2.19)$$

Таким образом, новая суспензия трактуется как разбавленная суспензия концентрации $\delta\Phi$ в первичной суспензии, которая рассматривается как непрерывная среда. Увеличение истинной концентрации равно

$$dF = F^* - F = \delta F(1 - F), \text{ откуда } \delta F = dF/(1 - F). \quad (2.20)$$

«Первичная» суспензия имеет вязкость

$$\eta = \eta_0 (1 + [\bar{a}\alpha - 1]\Phi) + \eta_0^{1/2} \bar{a}\beta\Phi/\dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2.21)$$

«Новая» суспензия рассматривается как суспензия с концентрацией $\delta\Phi$ твердой фазы в дисперсионной среде, вязкость которой равна эффективной вязкости «первичной» суспензии η , а именно:

$$\eta' = \eta(1 + [\bar{a}\alpha - 1]\delta\Phi) + \eta^{1/2} \bar{a}\beta\delta\Phi/\dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2.22)$$

Малое увеличение вязкости $d\eta$ равно

$$d\eta = \eta' - \eta = \left[\eta(\bar{a}\alpha - 1) + \eta^{1/2} \bar{a}\beta/\dot{\gamma}^{1/2} \right] \delta\Phi = \left[\eta(\bar{a}\alpha - 1) + \frac{\eta^{1/2} \bar{a}\beta}{\dot{\gamma}^{1/2}} \right] \frac{d\Phi}{1 - \Phi}. \quad (2.23)$$

Вводя обозначения $A = \bar{a}\alpha - 1$ и $B = \bar{a}\beta/\dot{\gamma}^{1/2}$, получим

$$\frac{d\eta}{A\eta + B\eta^{1/2}} = \frac{d\Phi}{1 - \Phi}, \quad (2.24)$$

Интегрируя это выражение с начальными условиями $\eta = \eta_0$ при $\Phi = 0$,

$$\text{получим } \int_0^\Phi \frac{d\Phi}{1 - \Phi} = \int_{\eta_0}^\eta \frac{d\eta}{A\eta + B\eta^{1/2}}.$$

Произведя замену $\eta^{1/2} = z$, $d z = d\eta/2z$, получим $\int_0^\Phi \frac{d\Phi}{1-\Phi} = \int_{z_0}^z \frac{2dz}{(Az+B)}$.
Откуда

$$\begin{aligned} -\ln(1-\Phi) &= \frac{2}{A} \ln \frac{Az+B}{Az_0+B}, \quad (1-\Phi)^{A/2} = \frac{z_0+B/A}{z+B/A}, \quad z = \left(\frac{1}{1-\Phi} \right)^{A/2} \left(z_0 + \frac{B}{A} \right) - \frac{B}{A}, \\ \eta^{1/2} &= \left(\frac{1}{1-\Phi} \right)^{\frac{a\alpha-1}{2}} \eta_0^{1/2} + \frac{a\beta}{\dot{\gamma}^{1/2}(a\alpha-1)} \left[\left(\frac{1}{1-\Phi} \right)^{\frac{a\alpha-1}{2}} - 1 \right], \\ \eta^{1/2} &= \left[\frac{\eta_0}{(1-\Phi)^A} \right]^{1/2} + \frac{B}{A} \left[\left(\frac{1}{1-\Phi} \right)^{A/2} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Поскольку $\tau^{1/2} = \eta^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}$, то

$$\tau^{1/2} = \left[\frac{\eta_0}{(1-\Phi)^A} \right] \dot{\gamma}^{1/2} + \frac{B \cdot \dot{\gamma}^{1/2}}{A} \left[\left(\frac{1}{1-\Phi} \right)^{A/2} - 1 \right]. \quad (2.26)$$

После подстановки значений A и B легко получить оригинальные уравнения Кэссона:

$$\left. \begin{aligned} \tau^{1/2} &= \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \\ \tau_c^{1/2} &= \frac{\bar{a}\beta}{\bar{a}\alpha-1} \left[\left(\frac{1}{1-\Phi} \right)^{\frac{\bar{a}\alpha-1}{2}} - 1 \right] \\ \eta_c^{1/2} &= \left[\frac{\eta_0}{(1-\Phi)^{\bar{a}\alpha-1}} \right]^{1/2} \\ \tau_c^{1/2} &= \frac{\bar{a}\beta}{\bar{a}\alpha-1} \left[\frac{\eta_c^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} - 1 \right] \end{aligned} \right\}, \quad (2.27)$$

где $\beta = 3F_A^{1/2}/[48\bar{a}]^{1/2}$.

Если K изменяется от 0 до ∞ , то a^2 изменяется от 0 до 1. Поэтому было выбрано среднее значение $\bar{a}^2 = 0,5$ или $\bar{a} \approx 0,7$.

2.2. Обсуждение модели Кэссона

Уравнения Кэссона (2.27) позволяют определить по экспериментальной кривой течения значения τ_c и η_c , затем рассчитать подгоночный параметр α , нормированную силу сцепления F_A , критическое осевое отношение \bar{J}_c и среднее осевое отношение \bar{J} модельного цилиндра. Для некоторых масляных красок Кэссон получил хорошее соответствие между экспериментальными точками и теоретическими прямыми в корневых координатах ($\tau^{1/2}, \dot{\gamma}^{1/2}$) и рассчитал значения реологических коэффициентов.

Обсуждение модели Кэссона ведется с момента публикации оригинальной статьи [42] в 1959 г. В дискуссии по этому поводу отмечалось странное отсутствие гистерезиса течения в опытах Кэссона, вызывало удивление чрезвычайно высокое значение осевого отношения \bar{J} в области высоких скоростей сдвига.

По-видимому, в ходе обсуждения предполагалось, что длина гипотетического агрегата-цепочки должна быть равна длине модельного цилиндра.

Позднее Скотт Блейр [64] сформулировал ряд возражений против модели Кэссона. Он сообщил, что большое количество разнообразных дисперсных систем хорошо описывается уравнением Кэссона в интервале скоростей, закрывающем два порядка величины скорости сдвига (а именно: пасты, чернила, кровь, шоколад, масляные дисперсии). Но очевидно, что структура этих дисперсных систем должна быть различной, и нет доказательств существования в них длинных жестких цепочек частиц. Поэтому Скотт Блейр является сторонником использования уравнения Гершеля — Балкли, которое практически совпадает с уравнением Кэссона в пределах изменения τ и $\dot{\gamma}$ на один или два порядка величины, поскольку использование эмпирического уравнения Гершеля — Балкли вообще не требует введения какой-либо конкретной структуры в микрореологическую модель. Квемада [54], предлагая свою оригинальную теорию течения дисперсных систем (человеческой крови и латексов), критиковал Кэссона за произвольность допущения длинных жестких цепочек в реальных суспензиях.

Выбор Кэссоном среднего значения осевого отношения в форме $\bar{J} = \frac{3}{4}J_c + \alpha$ также слабо обоснован, по мнению Квемады. Курцбек и соавторы [151] применили модель Кэссона к суспензии неорганических пигментов ($\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в жидкой органической смеси (триглицериды, жирные кислоты и нейтральное масло). Размеры частиц колебались от 1 до 10 мкм со средним размером 5,1 мкм. Аппроксимация производилась по двум уравнениям, имеющим предельное напряжение сдвига, а именно: Кэссона и Гершеля — Балкли. С точки зрения статистики оба уравнения показали одинаковую точность в исследованном интервале скоростей сдвига. Рассчитанные при этом величины коэффициента α приводят к очень большим осевым отношениям \bar{J} как при низких, так и при высоких скоростях сдвига. Очень трудно представить реальную систему со средней длиной цепочки, включающей 83 частицы при низких $\dot{\gamma}$ или 17 частиц при высоких скоростях $\dot{\gamma}$. К тому же при высоких скоростях сдвига предельное критическое напряжение J_c становится меньше среднего значения \bar{J} (например, $J_c = 8$). Курцбек отметил, что модель Кэссона дает завышенную оценку реальных размеров агрегатов, но допущение цепочечной структуры позволяет сделать шаг в правильном направлении.

Таким образом, основные возражения против модели Кэссона сводятся к следующим моментам. В результате расчета получается очень большая величина осевого отношения, что якобы предполагает большую длину жестких цепочек. Оптические наблюдения не показывают наличия таких длинных цепочек в изученных системах. Уравнение Кэссона успешно применяется для систем, структура которых принципиально различается и не сводится к длинным цепочкам. Кривые течения описываются с той же (или иногда лучшей) точностью с помощью эмпирического уравнения Гершеля — Балкли.

С другой стороны, двухпараметрическое уравнение Кэссона с хорошей точностью описывает различные дисперсные системы, а трехпараметрическое альтернативное уравнение Гершеля — Балкли не имеет под собой теоретической основы.

В настоящее время уравнение Кэссона обычно используют как удобный феноменологический способ описания кривой течения, некоторые исследователи

считают, что модель справедлива только для реальных цилиндрических агрегатов или даже для цилиндрических частиц.

Мы предлагаем модификацию и обобщение модели Кэссона, позволяющие снять ряд приведенных выше возражений и получить обобщенное уравнение течения, пригодное для описания широкого круга дисперсных систем с частицами различного размера и формы и агрегатами произвольной формы в широком диапазоне скоростей сдвига.

2.3. Реологические уравнения модифицированной модели

В основу модели нами были положены следующие предположения.

В некоторой структурированной системе (например, суспензии частиц в ньютоновской жидкости) существуют агрегаты, возникшие в результате столкновений частиц при броуновском движении, при сдвиговом течении и при седиментации.

Агрегаты двигаются как независимые единицы течения до столкновения с другими агрегатами (или частицами). Агрегаты вращаются и способны разрываться под действием растягивающих гидродинамических сил. При столкновениях агрегаты способны объединяться, увеличивая свои размеры.

Линейные размеры агрегатов находятся в интервале от минимального размера отдельной частицы до максимального размера агрегата, при превышении которого агрегат способен разорваться. При увеличении скорости линейные размеры агрегата уменьшаются, в пределе бесконечной скорости сдвига все агрегаты разрушаются до отдельных частиц.

Следуя Кэссону, заменяем систему реальных агрегатов системой модельных цилиндров, способных разрываться под действием гидродинамических растягивающих сил и образовывать более длинные цилиндры при столкновениях. Осевое отношение цилиндров находится в интервале от минимального значения j , которое соответствует отдельной частице, до критического осевого отношения J_c , при превышении которого модельный цилиндр способен разорваться. При увеличении скорости сдвига критическое осевое отношение J_c уменьшается, в пределе бесконечной скорости сдвига достигая минимального осевого отношения j , которое соответствует отдельной частице. Рассчитанная скорость диссипации энергии системы модельных цилиндров приравнивается к скорости диссипации энергии, наблюдаемой в эксперименте с реальной дисперсной системой.

В оригинальную модель Кэссона вносим следующие изменения.

Вводится функция распределения числа модельных цилиндров по осевому отношению $\Psi(J)$:

$$dN/N = \Psi(J) dJ. \quad (2.28)$$

Тогда выражение Кэссона для скорости диссипации энергии на одном цилиндре $\dot{E}_0 = 2\pi\eta_0\dot{\gamma}^2\ell^3\bar{a}^2N/J$ следует заменить на уравнение

$$d\dot{E} = 2\pi\eta_0\dot{\gamma}^2\ell^3\bar{a}^2dN/J. \quad (2.29)$$

С учетом соотношения $J = l/r$ получим

$$d\dot{E} = 2\pi\eta_0\dot{\gamma}^2\bar{a}r^3J^2N\Psi(J)dJ. \quad (2.30)$$

Полная диссипация энергии при обтекании всех цилиндров равна

$$\dot{E} = \int_j^{\tilde{J}_c} 2\pi r^3 J^2 \eta_0 \dot{\gamma}^2 \bar{a} N \Psi(J) dJ, \quad (2.31)$$

где \tilde{J}_c — критическое (предельное) осевое отношение (по Кэссону), j — минимальное осевое отношение модельного цилиндра.

Принимается, что существует одинаковое число цилиндров с любыми осевыми отношениями в интервале от j до \tilde{J}_c , то есть вводится равновероятная функция распределения цилиндров по осевому отношению:

$$\Psi_p(J) = 1/(\tilde{J}_c - j). \quad (2.32)$$

Это означает, что существует одинаковая вероятность найти в системе как короткий, так и длинный цилиндр. Функция имеет вид прямоугольника, площадь которого равна единице по условию нормировки.

Поскольку объем одного цилиндра равен $\Phi_0 = 2\pi r^2 \ell = 2\pi r^3 J$, то полный объем всех цилиндров в единице объема суспензии равен

$$\Phi = \int_j^{\tilde{J}_c} (2\pi r^3 J) N \Psi_p(J) dJ = \pi r^3 N (\tilde{J}_c + j), \text{ откуда}$$

$$N = \frac{\Phi}{\pi r^3 (\tilde{J}_c + j)}. \quad (2.33)$$

После подстановки (5) и (6) в (4) получим

$$\dot{E} = \frac{2\dot{\gamma}^2\eta_0\bar{a}\Phi}{(\tilde{J}_c + j)(\tilde{J}_c - j)} \int_j^{\tilde{J}_c} J^2 dJ = \frac{2}{3}\eta_0\bar{a}\Phi\dot{\gamma}^2 \left[\tilde{J}_c + \frac{j^2}{\tilde{J}_c + j} \right]. \quad (2.34)$$

$$\text{После преобразования } \tilde{J}_c + (j^2/\tilde{J}_c + j) = j + \frac{\tilde{J}_c}{\left(1 + \frac{j}{\tilde{J}_c}\right)}$$

при условии $\tilde{J}_c \gg j$ получим

$$\dot{E} = \eta_0\bar{a}\Phi\dot{\gamma}^2 \left[\frac{2}{3}\tilde{J}_c + \frac{2}{3}j \right]. \quad (2.35)$$

Это выражение совпадает с уравнением Кэссона (2.15) из разд. 2.1 с точностью до численного коэффициента перед параметром \tilde{J}_c , причем фиксируется величина коэффициента $\alpha = \frac{2}{3}j$. Таким образом, равновероятное распределение $\Psi_p(J)$ ансамбля модельных цилиндров можно формально заменить эквивалентной монодисперсной системой с осевым отношением цилиндра

$$J_f = \frac{2}{3}\tilde{J}_c + \frac{2}{3}j. \quad (2.36)$$

Выражение для критического осевого отношения \tilde{J}_c было получено Кэссоном для цилиндрических агрегатов с большим осевым отношением ($\tilde{J}_c \gg j$).

Предположим, что критическое осевое отношение стремится к минимальной величине j при бесконечной скорости сдвига, поскольку размеры агрегата не могут быть меньше размера первичной частицы. Поэтому введем дополнительное слагаемое в уравнение для критического осевого отношения:

$$J_c = \tilde{J}_c + j = (F_A/3\eta_0\bar{a}\dot{\gamma})^{1/2} + j. \quad (2.37)$$

В итоге получим следующее уравнение для «разбавленной» суспензии цилиндрических агрегатов

$$\eta = \eta_0\bar{a}\Phi \left[\frac{2}{3}\tilde{J}_c + \alpha \right] + \eta_0(1-\Phi), \quad (2.38)$$

где $\alpha = 4/3j$.

Этому уравнению соответствует эквивалентная монодисперсная система модельных цилиндров с осевым отношением

$$J_f = \frac{2}{3}\tilde{J}_c + \frac{4}{3}j. \quad (2.39)$$

Представим уравнение (2.38) в той форме, которую использовал Кэссон:

$$\eta = \eta_0(1 + [\bar{a}\alpha - 1]\Phi) + \eta_0^{1/2}\bar{a}\beta\Phi/\dot{\gamma}^{1/2}, \quad (2.40)$$

где $\beta = \frac{2}{3} \frac{F_A^{1/2}}{(3\bar{a})^{1/2}}$, $\alpha = \frac{4}{3}j$.

Тогда после перехода от «разбавленной» к «концентрированной» суспензии получим следующую систему уравнений:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (2.41)$$

$$\tau_c^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{a}F_A}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{\bar{a}\alpha - 1} \left[\left(\frac{1}{1-\Phi} \right)^{\frac{\bar{a}\alpha - 1}{2}} - 1 \right], \quad (2.42)$$

$$\eta_c^{1/2} = \frac{\eta_0^{1/2}}{(1-\Phi)^{\frac{\bar{a}\alpha - 1}{2}}}, \quad (2.43)$$

$$\tau_c^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{a}F_A}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{\bar{a}\alpha - 1} \left[\frac{\eta_c^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} - 1 \right]. \quad (2.44)$$

При анализе этой системы возникают две проблемы.

Во-первых, сам Кэссон считал, что объемная концентрация твердой дисперсной фазы должна быть равна объемной концентрации модельных цилиндров, что не очевидно. В общем можно допустить, что общий объем модельных цилиндров пропорционален объему реальной дисперсной фазы и равен $k\Phi$.

Во-вторых, показатель степени $A = (\bar{a}\alpha - 1)/2$ при фиксированных значениях $\bar{a} = 0,7$ и $\alpha = 4/3j$ является постоянной величиной, что не позволяет аппроксимировать экспериментальные данные с помощью этих уравнений. Другими словами, в отличие от оригинальной модели Кэссона, параметр α имеет фиксированное значение и уже не может использоваться как переменная величина

для подгонки экспериментальных данных к «прямым» в корневых координатах ($\tau^{1/2}, \dot{\gamma}^{1/2}$). Введем новый подгоночный параметр a , имеющий определенный физический смысл. Для этого используем идею перехода от «разбавленной» к «концентрированной» суспензии.

Допустим, что при таком переходе диссипация энергии реально увеличивается за счет гидродинамического взаимодействия соседних агрегатов (модельных цилиндров). Величина вязкости η' окружающей среды принимает более высокое значение, чем вязкость исходной дисперсионной среды η_0 . Новое значение вязкости введем в уравнение для критического осевого отношения:

$$\tilde{J}_c = (F_A / 3\eta' \bar{a} \dot{\gamma})^{1/2},$$

где ρ является коэффициентом, описывающим увеличение вязкости за счет взаимодействия полей течения соседних частиц (агрегатов).

Тогда вместо постоянной величины \bar{a} ($=0,7$) следует ввести параметр $a = \rho \bar{a}$, значение которого, в общем, зависит от характера взаимодействия модельных цилиндров в процессе сдвигового течения. Отсюда получим

$$\tilde{J}_c = (F_A / 3\eta_0 a \dot{\gamma})^{1/2}. \quad (2.45)$$

Это означает, что величина критического осевого отношения уменьшается при учете гидродинамического взаимодействия соседних модельных цилиндров. Введем в уравнения (2.42–2.44) величину $k\Phi$ вместо Φ и величину a вместо \bar{a} . Система уравнений приобретает следующий вид:

$$\tau_c^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{a F_A}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a\alpha - 1} \left[\left(\frac{1}{1 - k\Phi} \right)^{\frac{a\alpha - 1}{2}} - 1 \right], \quad (2.46)$$

$$\eta_c^{1/2} = \frac{\eta_0^{1/2}}{(1 - k\Phi)^{\frac{a\alpha - 1}{2}}}, \quad (2.47)$$

$$\tau_c^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{a F_A}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a\alpha - 1} \left[\frac{\eta_c^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} - 1 \right]. \quad (2.48)$$

Эти уравнения отличаются от уравнений оригинальной модели Кэссона значением численных коэффициентов и использованием в качестве подгоночного параметра коэффициента a вместо α . Кроме того, уравнения для критического осевого отношения J_c и осевого отношения эквивалентной монодисперсной системы J_j отличаются от предложенных Кэссоном выражений для \tilde{J}_c и \tilde{J} .

2.4. Уравнения течения с ограничениями осевого отношения

Ранее было предложено выражение (ур. 2.37 в разд. 2.3) для критического осевого отношения J_c , учитывающее то обстоятельство, что J_c не может быть меньше величины j при высоких скоростях сдвига. Перепишем его в следующем виде:

$$J_c = \tilde{J}_c + j = \left(\frac{F_A}{3\eta_0 a} \right)^{1/2} \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2}} + j. \quad (2.49)$$

Легко видеть, что осевое отношение модельного цилиндра неограниченно возрастает при уменьшении скорости сдвига до нуля. Это означает, что неограниченно возрастает размер агрегата в реальной дисперсной системе.

Предположим, что при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ критическое осевое отношение J_c стремится к некоторой конечной величине $J_c(0)$. Это означает, что в условиях равновесного течения при предельно низких скоростях сдвига существуют агрегаты конечных размеров, а непрерывная структура не образуется.

Чтобы использовать это допущение, введем в уравнение (2.49) новый параметр χ следующим образом:

$$J_c = \left(\frac{F_A}{3\eta_0 a} \right)^{1/2} \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + j. \quad (2.50)$$

Таким образом, при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ получим конечное значение осевого отношения

$$J_c(0) = \left(\frac{F_A}{3\eta_0 a} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\chi} + j. \quad (2.51)$$

Осевое отношение эквивалентной монодисперсной системы цилиндров описывается в этом случае формулой:

$$J_f = \frac{2}{3} \left(\frac{F_A}{3\eta_0 a} \right)^{1/2} \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \frac{4}{3} j. \quad (2.52)$$

Для того чтобы учесть изменения осевых отношений в уравнениях реологической модели, достаточно заменить величину $\dot{\gamma}^{1/2}$ на величину $(\dot{\gamma}^{1/2} + \chi)$ в соответствующих уравнениях.

В разд. 2.1 показана процедура интегрирования, где используется коэффициент $B = \bar{a}\beta/(\dot{\gamma}^{1/2})$. Вводя коэффициент $\tilde{B}(\dot{\gamma}) = a\beta/(\dot{\gamma}^{1/2} + \chi)$, получим новое выражение для коэффициента Кэссона $\tilde{\tau}_c^{1/2}$:

$$\tilde{\tau}_c^{1/2} = \tau_c^{1/2} \left(\frac{\dot{\gamma}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \right). \quad (2.53)$$

Очевидно, что при $\chi = 0$ мы возвращаемся к обычным условиям, когда осевое отношение неограниченно возрастает при уменьшении скорости сдвига.

Уравнение обобщенной модели течения приобретает вид:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\left(1 + \frac{\chi}{\dot{\gamma}^{1/2}} \right)} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2.54)$$

Вязкость такой системы определяется как

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}, \quad (2.55)$$

если $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $\eta^{1/2} \rightarrow \eta^{1/2}(0)$ и $\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}$,

если $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, $\eta^{1/2} \rightarrow \eta_{\infty}^{1/2}$ и $\eta_{\infty}^{1/2} = \eta_c^{1/2}$.

Можно переписать обобщенное уравнение течения в виде

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + \frac{\eta_{(0)}^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{1 + (1/\chi) \dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (2.56)$$

Коэффициенты уравнения (2.54) имеют вид:

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \cdot \left[\left(\frac{1}{1 - k\Phi} \right)^A - 1 \right], \quad (2.57)$$

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{1 - k\Phi} \right]^A, \quad (2.58)$$

$$\text{где } \tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{F_A a}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a\alpha - 1}, \quad A = \frac{a\alpha - 1}{2}, \quad \alpha = \frac{4}{3} j.$$

Отсюда, в частности, следует, что при предельно высоких скоростях сдвига значение эффективной вязкости описывается формулой:

$$\eta_{\infty} = \eta_0 \cdot \left[\frac{1}{1 - k\Phi} \right]^{A^*}, \quad (2.59)$$

где $A^* = 2A$.

2.5. От модельных цилиндров к реальным агрегатам

Совершенно очевидно, что агрегаты в реальных дисперсных системах не могут иметь форму цилиндров. Тем не менее, замена реальной системы системой модельных цилиндров приводит к реологическим уравнениям, вполне пригодным для описания экспериментальных данных.

Результаты, полученные в рамках модели идеальных цилиндров, необходимо распространить на реальные агрегированные системы.

Основное допущение состоит в том, что общие закономерности диссипации энергии вязкого течения одинаковы для реальных дисперсных систем и для системы модельных цилиндров. Это означает, что функциональные зависимости напряжения сдвига (или эффективной вязкости) от скорости сдвига, выраженные уравнениями (2.54–2.56) в разд. 2.4, должны быть справедливы для реальных дисперсных систем с агрегатами произвольной формы, состоящими из частиц любой формы и размеров и в дисперсионных средах различной природы и вязкости.

Последнее предположение вполне доступно для экспериментальной проверки при наличии достаточного количества экспериментальных точек на участке, где вязкость снижается с увеличением скорости сдвига и напряжения сдвига.

Кроме того, появляется возможность экспериментальной проверки зависимости двух коэффициентов реологического уравнения от объемной концентрации дисперсной фазы (уравнения (2.57–2.59) разд. 2.4).

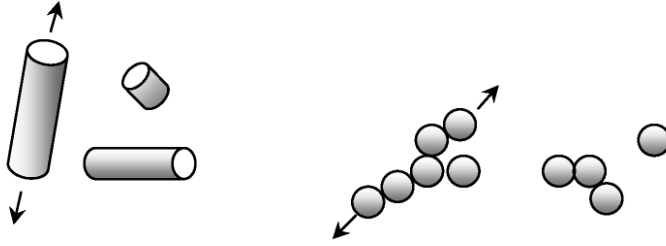


Рис. 2.4. Аналогия между реальными агрегатами и модельными цилиндрами

Аналогия между системой модельных цилиндров и реальной дисперсной системой, состоящей из агрегатов частиц и отдельных частиц, показана на рис. 2.4.

Отдельная частица соответствует цилиндру с минимальным осевым отношением.

Такая аналогия позволяет объяснить физический смысл обобщенного уравнения течения.

Уравнение (2.54) разд. 2.4 будем называть обобщенным уравнением течения. Оно состоит из двух частей:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2.60)$$

Первое слагаемое описывает диссипацию энергии, возникающую при обтекании агрегатов среднего размера (или модельных цилиндров с осевым отношением J_p); второе слагаемое соответствует диссипации энергии при обтекании отдельных частиц (или модельных цилиндров с минимальным осевым отношением j).

Значение предельной эффективной вязкости при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ равно $\eta_\infty = \eta_c$; в этом предельном случае агрегаты полностью разрушены. Если коэффициент χ равен нулю, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) неограниченно возрастают при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. В этом случае наблюдается нелинейное пластичное течение, коэффициент τ_c приобретает смысл предельного динамического напряжения и имеется тенденция к образованию сплошной сетки (каркаса) при нулевой скорости сдвига. Если χ больше нуля, то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига, при этом наблюдается псевдопластичное течение.

Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы, он уменьшается при уменьшении объемной концентрации Φ и равен нулю, если агрегаты отсутствуют. В последнем случае наблюдается ньютоновское течение, которое описывается уравнением

$$\tau^{1/2} = \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2} = \eta_N^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2.61)$$

Таким образом, обобщенное уравнение течения сводится к уравнению Ньютона или к уравнению Кэссона при нулевом значении одного из трех реологических коэффициентов. Оно описывает ньютоновское течение, нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение структурированных систем.

Можно допустить, что уравнение (2.59) в разд. 2.4 одинаковым образом описывает зависимость эффективной вязкости от концентрации как в условиях неньютоновского течения при бесконечной скорости сдвига ($\eta_\infty = \eta_c$), так и в условиях ньютоновского течения при низкой концентрации дисперсной фазы ($\eta_\infty = \eta_N$).

В обоих случаях агрегаты отсутствуют. Тогда

$$\eta_\infty = \eta_N = \eta_c = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-A^*}. \quad (2.62)$$

Коэффициенты k и A^* (где $A^* = 2A$) характеризуют гидродинамическое взаимодействие при движении отдельных частиц (или модельных цилиндров с минимальным осевым отношением) и не связаны с какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах.

В рамках модели идеальных цилиндров коэффициенты k и A одинаковы по величине в уравнениях (2.57–2.58) разд. 2.4, однако для реальных агрегированных систем такое условие не обязательно будет справедливо. Поэтому зависимость коэффициента τ_c от концентрации частиц Φ представим в виде уравнения

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (2.63)$$

откуда коэффициенты k_2 , A_2 , а также нормированная сила сцепления \bar{F}_A могут быть рассчитаны по реологическим данным.

Кроме того, обобщенное уравнение течения можно записать с помощью выражений для диссипации энергии вязкого трения для агрегатов среднего размера и для отдельных частиц.

Если система состоит только из агрегатов среднего размера, то диссипации энергии равна величине $\dot{E}_2 = \frac{\tau_c \dot{\gamma}}{(1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2})^2}$. Если система состоит только из отдельных частиц, то диссипация энергии равна $\dot{E}_1 = \eta_c \dot{\gamma}^2$.

Из обобщенного уравнения течения следует, что полная диссипация энергии равна

$$\dot{E} = \dot{E}_2 + \dot{E}_1 + 2\sqrt{\dot{E}_2 \dot{E}_1}. \quad (2.64)$$

Появление среднего геометрического значения ($2\sqrt{\dot{E}_2 \dot{E}_1}$) можно объяснить тем, что в реальной системе существует распределение агрегатов по размерам от некоторого максимального размера до размера отдельной частицы.

Можно сделать приближенную оценку среднего размера агрегатов в реальной дисперсной системе. В модельной системе среднее осевое отношение цилиндра равно отношению половины длины к радиусу $J_f = l_f/r$, функциональная зависимость осевого отношения от величины структурно-реологических параметров имеет вид $J_f \sim \frac{F_A^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi(\Phi)}$.

Можно допустить, что средний относительный размер агрегата l_r описывается аналогичным образом: $l_r \sim \frac{\bar{F}_A^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi(\Phi)}$.

Поскольку наименьший размер агрегата не может быть меньше размера отдельной частицы, то запишем приближенное уравнение

$$l_r \approx \frac{\tilde{B}\bar{F}_A^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi(\Phi)} + 1. \quad (2.65)$$

В общем, средний размер агрегата уменьшается с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$, ростом вязкости дисперсионной среды η_0 или с уменьшением силы сцепления между частицами ($F_s \approx \bar{F}_A \cdot \pi r^2$).

2.6. Кинетические уравнения для структурированной системы

Модель Кэссона основана на расчете диссипации энергии вязкого течения, то есть на гидродинамических соображениях. В то же время в системе происходят процессы разрушения и восстановления агрегатов в ходе сдвигового течения, которые описываются кинетическими уравнениями.

Такой подход использовал Кросс [46], который заменил концентрацию вещества на число связей между частицами (L), ввел константу скорости формирования связей (\tilde{k}_2), константу скорости спонтанного разрыва связей (\tilde{k}_0) и константу скорости разрыва связей в результате сдвигового течения ($\tilde{k}_1\dot{\gamma}^n$). Отсюда получена скорость изменения числа связей между частицами

$$\frac{dL}{dt} = \tilde{k}_2 N - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^n)L,$$

где N — полное число частиц в единице объема, L — число связей между частицами в единице объема (но не среднее число связей в одной цепочке).

В условиях равновесия $dL/dt = 0$, откуда $L = \tilde{k}_2 N / (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^n)$.

Если ввести число связей L_0 в пределе нулевой скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 0$), то

$$\frac{L}{L_0} = 1 + \frac{\tilde{k}_1}{\tilde{k}_0} \dot{\gamma}^n.$$

Далее Кросс [46] использовал эмпирическое выражение из теории полимеров: $\eta = \eta_\infty + BL$, где η_∞ — вязкость системы при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, когда все связи разорваны, B — некоторый коэффициент. Вводя максимальную вязкость $\eta(0)$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, можно получить максимальное число связей $L_0 = [\eta(0) - \eta_\infty] / B$;

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \frac{L}{L_0}.$$

Отсюда следует известное уравнение Кросса:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\tilde{k}_1/\tilde{k}_0)\dot{\gamma}^n}.$$

Следуя тем же путем, определим число частиц в агрегатах N_2 (в единице объема) через константу скорости формирования агрегатов (\tilde{k}_2), константу скорости спонтанного разрушения агрегатов (\tilde{k}_0) и константу скорости разрушения

агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил, включающую скорость сдвига ($k_1 \dot{\gamma}^{1/2}$). Таким образом, скорость агрегации равна

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}) N_2, \quad (2.66)$$

где N — полное число частиц в единице объема, N_2 — полное число частиц во всех агрегатах, которые имеются в единице объема.

Допустим, что в условиях равновесного течения общее число агрегированных частиц остается неизменным, отсюда $dN_2/dt = 0$, тогда

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (2.67)$$

В предельных случаях $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $N_2 \rightarrow N_2(0)$, $\frac{N_2(0)}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0}$, $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, $N_2 \rightarrow 0$.

Оставаясь в рамках обобщенной модели течения, введем по аналогии с подходом Кросса следующее уравнение для эффективной вязкости:

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + B N_2. \quad (2.68)$$

Отсюда следует уравнение $\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{N_2}{N_2(0)}$.

Подставляя значения N_2 и $N_2(0)$, получим выражение

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{(\tilde{k}_1/\tilde{k}_0)\dot{\gamma}^{1/2} + 1}. \quad (2.69)$$

Сравнение с обобщенным уравнением Кэссона (уравнение (5.26) разд. 2.4) позволяет определить физический смысл одного из коэффициентов, а именно: $\chi = \tilde{k}_0/\tilde{k}_1$.

Таким образом, коэффициент χ выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата (например, под действием теплового движения частиц или в результате соударений агрегатов) и скоростью разрушения агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил.

Отношение числа частиц, объединенных в агрегаты, к полному числу частиц можно выразить соотношением: $\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0} \left[\frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}} \right]$.

Также справедливо соотношение

$$\frac{N_2}{N_2(0)} = \frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{(\tilde{k}_1/\tilde{k}_0)\dot{\gamma}^{1/2} + 1} = \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^{1/2}/\chi}.$$

В общем понятно, что относительное число агрегированных частиц определяется: а) равновесием между процессом агрегации (при броуновском движении или при столкновениях в процессе течения) и процессом разрушения при сдвиге за счет растягивающих гидродинамических сил; б) соотношением между спонтанным разрушением агрегата и вынужденным разрушением при сдвиге.

Определим коэффициент $\tau_c^{1/2}$, пользуясь кинетическими уравнениями.

Сопоставляя уравнения, полученные в рамках гидродинамической теории

$\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}}$ и в рамках кинетического подхода $\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2} = BN_2$, получим

$\frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} = BN_2$. Подставляя значение

$$N_2 = N \left(\frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}} \right) \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\tilde{k}_0}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}} \right)} \right], \text{ получим } \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} = BN \left(\frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1} \right) \left[\frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \frac{\tilde{k}_0}{\tilde{k}_1}} \right],$$

откуда

$$\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1, \quad (2.70)$$

$$\tau_c^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1). \quad (2.71)$$

Таким образом, коэффициент Кэссона $\tau_c^{1/2}$ прямо пропорционален константе скорости формирования агрегатов \tilde{k}_2 и обратно пропорционален константе скорости разрушения агрегатов под действием гидродинамических сил \tilde{k}_1 . Коэффициент B , в общем, не зависит от скорости сдвига, но, возможно, является функцией концентрации дисперсной фазы.

Если спонтанного разрушения агрегатов не происходит, то $\tilde{k}_0 = 0$. Уравнение состояния принимает вид $\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}}$, откуда $\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2} = BN \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}}$ или $\tau^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} + BN \tilde{k}_2 / \tilde{k}_1$. Это выражение совпадает с обычным уравнением Кэссона при условиях: $\tau_c^{1/2} = BN \tilde{k}_2 / \tilde{k}_1$ и $\eta_c^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2}$.

2.7. Неравновесное течение. Гидродинамический подход

После анализа равновесного течения, где процессы разрушения и восстановления агрегатов частиц взаимно уравновешены, можно перейти к рассмотрению неравновесного сдвигового течения. Любая структурированная система переходит к равновесному состоянию течения постепенно, поскольку разрушение или формирование агрегатов требует определенного времени. Если время измерения меньше времени перехода к равновесию, то экспериментальные результаты относятся к неравновесным условиям течения. Рассмотрим неравновесное течение на базе структурной модели течения.

В условиях неравновесного течения происходит уменьшение или увеличение размеров агрегатов с течением времени при постоянной скорости сдвига, что сопровождается уменьшением или увеличением вязкости. Такие системы обычно называют тиксотропными, для них характерно пластичное течение с предельным напряжением сдвига. Чтобы ввести тиксотропные свойства в реологические уравнения, необходимо установить характер зависимости реологических параметров от времени.

Предположим, что в неравновесном состоянии течения также существует некоторая функция распределения $\Psi(J)$ модельных цилиндров по осевому отношению. Ей соответствует эквивалентная монодисперсная система цилиндров с осевым отношением $J_c(\dot{\gamma})$.

Отклонение этой функции распределения от равновероятной функции $\Psi_p(J)$ будем учитывать с помощью коэффициента отклонения от равновесия ξ , который вводится следующим образом в выражение для осевого отношения:

$$J_f = \frac{2}{3} \xi \tilde{J}_c + \alpha, \quad (2.72)$$

где $\alpha = 4/3 j$, величина j есть осевое отношение наименьшего модельного цилиндра, соответствующего отдельной частице.

Равновероятному распределению цилиндров по осевому отношению соответствует равенство $\xi = 1$. В соответствующей реальной дисперсной системе существует равновесное состояние, где имеется некоторое распределение агрегатов по размерам, сохраняющееся в процессе течения при данной скорости сдвига. Если $\xi > 1$, то в распределении модельных цилиндров по осевому отношению преобладают длинные цилиндры (соответственно, агрегаты больших размеров в реальной системе). Если $\xi < 1$, то преобладают короткие цилиндры (или агрегаты малых размеров в реальной дисперсной системе). Чтобы ввести коэффициент отклонения ξ в уравнения обобщенной модели течения, достаточно заменить величину $F_A^{1/2}$ на величину $(\xi F_A^{1/2})$. Отклонение системы от равновесия, прежде всего, скажется на коэффициенте τ_c , в первом приближении пренебрегаем изменением коэффициента вязкости Кэссона η_c .

Можно описать отклонение от равновесия в виде

$$\xi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}}, \quad (2.73)$$

где звездочкой отмечено равновесное состояние течения. Уравнение Кэссона для неравновесного состояния течения принимает вид:

$$\tau^{1/2} = \xi \tau_c^{*1/2} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (2.74)$$

Будем использовать коэффициент ξ при описании неравновесного состояния реальных дисперсных систем, предполагая, что он примерно равен отношению линейных размеров агрегатов при неравновесном и при равновесном течении. С помощью коэффициента отклонения ξ можно описать изменение кривых течения в сериях последовательных опытов (увеличение или уменьшение скорости сдвига): $\uparrow\downarrow\downarrow$ или $\uparrow\uparrow\uparrow$, начальную кривую течения и установившуюся (равновесную) кривую течения.

Предположим, что образец тиксотропной дисперсной системы длительное время находится в сдвиговом течении при скорости $\dot{\gamma}_1$. Это означает, что течение можно считать равновесным при данной скорости $\dot{\gamma}_1$, функция распределения $\Psi_1^*(J)$ является равновесной и соответствует равновероятной функции распределения $\Psi_{p1}(J)$ в системе модельных цилиндров. Соответствующая эквивалентная монодисперсная система модельных цилиндров имеет осевое отношение

$$J_f^*(\dot{\gamma}_1) = \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_1) + \frac{4}{3} j, \quad (2.75)$$

$$\text{где } \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_1) = (F_A / 3\eta_0 a \dot{\gamma}_1)^{1/2}.$$

Пусть скорость сдвига «мгновенно» увеличивается до величины $\dot{\gamma}_2$, что соответствует пошаговому изменению скорости сдвига. Распределение $\Psi_2(J)$ модельных цилиндров по осевому отношению становится неравновесным, а именно: преобладают цилиндры с осевым отношением, которое больше, чем равновесное осевое отношение при новой скорости сдвига $\dot{\gamma}_2$. Изменение структуры суспензии с течением времени приводит к новой равновесной функции распределения $\Psi_2^*(J)$, которая соответствует скорости сдвига $\dot{\gamma}_2$.

Сразу после увеличения скорости сдвига (от $\dot{\gamma}_1$ до $\dot{\gamma}_2$) осевое отношение становится функцией скорости сдвига $\dot{\gamma}_2$ и времени измерения t :

$$J_f(t, \dot{\gamma}_2) = \xi(t) \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j. \quad (2.76)$$

Для исходного неравновесного состояния течения получим при $t = 0$

$$J_f(0, \dot{\gamma}_2) = \xi_0 \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j. \quad (2.77)$$

Здесь коэффициент отклонения ξ_0 показывает отклонение от равновесного (равновероятного для модельных цилиндров) состояния в начальный момент времени $t = 0$.

Запишем для конечного равновесного состояния при $t \rightarrow \infty$ следующее соотношение:

$$J_f^*(\infty, \dot{\gamma}_2) = \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j. \quad (2.78)$$

Допустим, что новая «неравновесная» структура, существующая непосредственно после повышения скорости (при $t = 0$), совпадает со старой «равновесной» структурой, существовавшей до повышения скорости, то есть

$$J_f(0, \dot{\gamma}_2) = J_f^*(\dot{\gamma}_1). \quad (2.79)$$

Отсюда легко рассчитать коэффициент отклонения от равновесия ξ_0 в момент времени $t = 0$:

$$\xi_0 \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_2) + \frac{4}{3} j = \frac{2}{3} \tilde{J}_c(\dot{\gamma}_1) + \frac{4}{3} j, \quad \xi_0 = \frac{\tilde{J}_c(\dot{\gamma}_1)}{\tilde{J}_c(\dot{\gamma}_2)} = \left(\frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{1/2}. \quad (2.80)$$

Примем для описания процесса перехода от неравновесной к равновесной структуре обычную экспоненциальную форму:

$$J_f(t, \dot{\gamma}_2) = [J_f(0, \dot{\gamma}_2) - J_f^*(\infty, \dot{\gamma}_2)] e^{-\lambda t} + J_f^*(\infty, \dot{\gamma}_2). \quad (2.81)$$

Тогда коэффициент отклонения равен

$$\xi(t) = [\xi_0 - 1] e^{-\lambda t} + 1. \quad (2.82)$$

Здесь предполагается, что $\xi^* = \xi(\infty) = 1$, поскольку равновероятное распределение модельных цилиндров считается также равновесным.

Выразим $\xi(t)$ через отношение коэффициентов Кэссона $\tau_c^{1/2}$ и $\tau_c^{*1/2}$; допуская, что коэффициент вязкости η_c незначительно изменяется с течением временем (параметр $a = \text{const}$). В итоге получим выражение

$$\left[\frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}} - 1 \right] = \left[\left(\frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{1/2} - 1 \right] e^{-\lambda t} \quad (2.83)$$

или в логарифмической форме

$$\ln \left[\frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}} - 1 \right] = \ln B - \lambda t, \text{ где } B = \left[\left(\frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (2.84)$$

Поскольку экспериментальные результаты обычно представляют в виде функции $\tau(t)$ при $\dot{\gamma} = \text{const}$, то перепишем уравнение (12) в виде:

$$\tau(t) = \tau^* + 2\tau_c^{*1/2}\tau_c^{1/2}B \cdot e^{-\lambda t} + \tau_c^*B^2e^{-2\lambda t}, \quad (2.85)$$

$$\text{где } \tau^{*1/2} = \tau_c^{*1/2} + \eta_c^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}.$$

Таким образом, зависимость $\tau(t)$ в первом приближении описывается двумя экспоненциальными зависимостями с показателями λ и 2λ , причем при больших скоростях сдвига преобладает первая экспонента. Из уравнения (2.83) следует, что при постоянном отношении скоростей $(\dot{\gamma}_2/(\dot{\gamma}_1))$ величина τ_c зависит только от времени измерения. Это означает, что для каждого сечения ($t = \text{const}$) кривых $\tau(t, \dot{\gamma})$ можно построить «прямую Кэссона». Поскольку в реологических измерениях принята логарифмическая шкала изменения скорости сдвига, то отношение $(\dot{\gamma}_{i+1}/\dot{\gamma}_i)$ практически не изменяется при переключении скорости в ходе эксперимента, что позволяет получить серию «прямых» Кэссона с помощью сечений кривых $\tau(t)$.

Отметим, что впервые отношение скоростей сдвига $(\dot{\gamma}_{i+1}/\dot{\gamma}_i)$ было использовано при анализе тиксотропной системы в работе [101].

2.8. Неравновесное течение. Кинетический подход

При равновесном состоянии течения существует распределение агрегатов по размерам (от минимального размера до максимального критического размера), которое в среднем сохраняется с течением времени при фиксированной скорости сдвига. Неравновесное состояние системы проявляется либо как избыточное содержание крупных агрегатов, при котором происходит разрушение агрегатов с течением времени ($dN_2/dt < 0$); либо как избыточное содержание малых агрегатов, при котором происходит объединение агрегатов с течением времени ($dN_2/dt > 0$). Таким образом, количество агрегированных частиц в неравновесном состоянии больше или меньше равновесного значения.

В экспериментах неравновесные состояния течения могут возникнуть в первом опыте с увеличением скорости $1 \uparrow$ (преобладание больших агрегатов) или во втором опыте с уменьшением скорости сдвига $2 \downarrow$ (преобладание малых агрегатов). Опыты $3 \uparrow, 5 \uparrow \dots$ соответствуют состоянию течения, более близкому к равновесному.

Будем называть состояние течения квазиравновесным, если существует отклонение агрегатов от равновесного размера, но кривая течения описывается обобщенным уравнением течения или уравнением Кэссона. Состояние течения с преобладанием малых агрегатов описывается соотношением

$$\frac{dN_2}{dt} = N\tilde{k}_2 - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2})N_2 > 0, \quad (2.86)$$

то есть число агрегированных частиц растет и со временем достигает некоторого равновесного значения. Отсюда следует неравенство

$$\frac{N_2}{N} < \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (2.87)$$

Можно перейти от этого неравенства к равенству, вводя некоторый коэффициент отклонения от равновесного состояния ξ :

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\xi\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (2.88)$$

где $\xi < 1$ для опытов со снижением скорости сдвига $2\downarrow, 4\downarrow \dots$.

Для предельного случая $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ получим $\frac{N_2(0)}{N} = \frac{\xi\tilde{k}_2}{\tilde{k}_0}$, откуда

$$\frac{N_2}{N_2(0)} = \frac{1}{1 + (\tilde{k}_1/\tilde{k}_0)\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (2.89)$$

Аналогично, для состояния с преобладанием крупных агрегатов (опыт $1\uparrow$) следует записать $\xi > 1$. Кроме того, в зависимости от времени измерения величина $\xi(t)$ изменяется, приближаясь в итоге к равновесной величине $\xi^* = 1$.

Уравнение для вязкости неравновесного течения введем следующим образом:

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + BN_2, \quad (2.90)$$

$$\text{где } N_2 = N_2^* + \Delta N_2. \quad (2.91)$$

Здесь ΔN_2 — дополнительное, избыточное число агрегированных частиц. В состоянии равновесия $\Delta N_2 = 0$. Если в системе преобладают крупные агрегаты, то $\Delta N_2 > 0$, что предполагается для опыта $1\uparrow$. Если в системе преобладают малые агрегаты и отдельные частицы, то $\Delta N_2 < 0$, что характерно для опытов $2\downarrow, 4\downarrow \dots$.

Для случая $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ запишем выражение $\eta^{1/2}(0) = \eta_\infty^{1/2} + BN_2(0)$, откуда

$$\frac{N_2}{N_2(0)} = \frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}}. \quad (2.92)$$

Совмещая (2.89) и (2.92), получим

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{1 + (\tilde{k}_1/\tilde{k}_0)\dot{\gamma}^{1/2}} = \frac{N_2}{N_2(0)}. \quad (2.93)$$

Используя уравнения (2.89, 2.90 и 2.92), можно получить выражение



$$\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2} = BN_2 = \frac{BN\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (2.94)$$

Сравним выражение (2.94) с обобщенным уравнением течения для «квазиравновесного» течения, представленным в виде

$$\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (2.95)$$

Отсюда получим значения коэффициентов реологического уравнения через константы скорости и коэффициент отклонения от равновесия:

$$\tau_c^{1/2} = \xi BN(\tilde{k}_2/\tilde{k}_1), \quad (2.96)$$

$$\chi = \tilde{k}_0/\tilde{k}_1. \quad (2.97)$$

Учитывая, что $\tau_c^{*1/2} = BN(\tilde{k}_2/\tilde{k}_1)$, получим соотношение

$$\xi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}}, \quad (2.98)$$

где $\xi > 1$ для состояния с преобладанием крупных агрегатов, $\xi < 1$ для состояния с преобладанием малых агрегатов и отдельных частиц. Таким образом, мы определили физический смысл коэффициента ξ из кинетических уравнений состояния системы.

Используя уравнения (2.86) и (2.88), можно определить скорость агрегации через значение коэффициента отклонения от равновесного состояния ξ :

$$\frac{dN_2}{dt} = N\tilde{k}_2(1 - \xi). \quad (2.99)$$

Квазиравновесное состояние течения при $\xi = \text{const}$ соответствует, таким образом, некоторой постоянной скорости агрегации дисперсной системы, которая имеет одну и ту же величину при каждом новом измерении в процессе определения кривой течения.

Исследование высокопарафинистой нефти показало, что в опыте $1 \uparrow$ преобладают крупные агрегаты, в опытах $(3 \uparrow, 5 \uparrow \dots)$ достигается состояние, близкое к равновесию, в опытах $(2 \downarrow, 4 \downarrow \dots)$ преобладают малые агрегаты и отдельные частицы.

Представленная простая модель объясняет поведение коэффициентов агрегирования системы τ_c при гистерезисе кривых течения:

$$\xi > 1, \Delta N_2 > 0, \tau_c \uparrow > \tau_c^*,$$

$$\xi < 1, \Delta N_2 < 0, \tau_c \downarrow < \tau_c^*, \text{ откуда } \tau_c \uparrow > \tau_c \downarrow. \quad (2.100)$$

К сожалению, невозможно аналогичным образом объяснить поведение коэффициентов вязкости Кэссона при гистерезисе течения, а именно:

$$\eta_c^{1/2} \downarrow > \eta_c^{*1/2} > \eta_c^{1/2} \uparrow. \quad (2.101)$$

Это связано с чисто гидродинамической природой коэффициента $\eta_c^{1/2}$. Возможно, что смещение равновесия в сторону агрегации, которое соответствует увеличению числа частиц в агрегатах N_2 , приводит к уменьшению «гидродинамического объема» ($k\Phi$) отдельных частиц и, соответственно, к уменьшению коэффициента $\eta_c^{1/2}$. Можно также предположить превышение числа одиночных частиц в опыте \downarrow над количеством одиночных частиц при равновесии.

2.9. Характер кривых течения при неравновесных условиях течения

Судя по известным литературным данным, большинство измерений проводится однократно при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (или напряжения сдвига τ), то есть в опыте $1\uparrow$. В этом случае весьма вероятны возникновение неравновесного состояния течения на участке низких скоростей сдвига и последующий переход к равновесному состоянию уже на участке высоких скоростей сдвига (рис. 2.5).

Преобладание крупных агрегатов на начальном этапе измерений, по нашему мнению, может привести к аномалиям течения, в частности, к «сверханомалии вязкости» или к «плато на кривой $\tau(\dot{\gamma})$ ».

В серии опытов $1\uparrow 2\downarrow 3\uparrow 4\downarrow \dots$ при $t_m = \text{const}$ могут быть получены кривые течения, неравновесные на участке низких скоростей, квазиравновесные на участке высоких скоростей сдвига ($1\uparrow$ при $\xi > 1$, $2\downarrow$ при $\xi < 1$). При этом возникает гистерезис кривых течения ($\uparrow\downarrow$), который можно описать коэффициентом отклонения от равновесия $\xi = \tau_c \downarrow / \tau_c \uparrow$. Кривые $3\uparrow$, $5\uparrow$ и далее в таком эксперименте описывают состояние течения, близкое к равновесному (рис. 2.5). Такое поведение типично, например, для высокопарафинистой нефти и пластичных смазок.

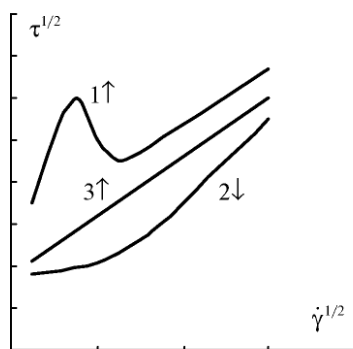


Рис. 2.5. Типичный характер кривых течения в корневых координатах в случае пластичного течения: «сверханомалия вязкости» в опыте $1\uparrow$, связанная с переходом от неравновесного к квазиравновесному состоянию течения; квазиравновесное течение в опыте $2\downarrow$ с переходом к равновесному течению в опыте $3\uparrow$



Следующим шагом является проверка уравнений модели на возможно широком круге дисперсных и полимерных систем. Наиболее простым объектом исследования, по-видимому, являются суспензии. Однако легко увидеть совершенно одинаковые особенности течения у систем, разных по своей природе. Поэтому имеет смысл говорить о закономерностях неньютоновского течения в целом.

Заклучение

Рассмотрены и модифицированы реологическая модель Кэссона, описывающая гидродинамическое поведение системы модельных цилиндров, и реологическая модель Кросса, использующая кинетические уравнения разрушения и восстановления агрегатов частиц. Разработана обобщенная модель течения, которая связывает изменение вязкости с изменением структуры системы. Обобщенное уравнение течения (ОУТ) описывает как пластичное течение с предельным напряжением сдвига, так и псевдопластичное течение с предельной вязкостью при нулевой скорости сдвига. Три коэффициента ОУТ связаны со структурными и физико-химическими характеристиками дисперсной системы. Результаты, полученные для равновесного стационарного течения, распространены на неравновесное состояние течения, в котором наблюдаются тиксотропные эффекты.

ГЛАВА 3

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ

Утверждают [9], что «свойства неньютоновских жидкостей могут быть очень разнообразными». Прежде всего, эти свойства выражены в особенностях кривых течения и вязкости, сам характер этих кривых различен на разных интервалах скоростей сдвига. Покажем, что природа структурированных систем (суспензии, эмульсии, мицеллярные системы, растворы и расплавы полимеров, жидкие кристаллы) не оказывает принципиального влияния на закономерности течения. Основные закономерности неньютоновского течения в рамках структурной реологической модели можно объяснить разрушением и формированием агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул) в сдвиговом течении. В некоторых случаях будут приведены таблицы реологических данных, которые позволят читателю самостоятельно проверить справедливость тех или иных реологических уравнений (см. Приложение).

3.1. Простое реологическое поведение

Обобщенное уравнение течения описывает наиболее распространенное явление неньютоновского течения — сдвиговое разжижение. Сдвиговое разжижение (или вязкопластичное течение) — вид течения, при котором с увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ уменьшается вязкость η и одновременно увеличивается напряжение сдвига τ . На первом этапе исследования рассматривается стационарное равновесное сдвиговое течение, то есть вид течения, при котором измеряемое значение напряжения сдвига τ не зависит от времени измерения t (равновесные кривые течения). При равновесном состоянии течения структура текущей системы находится в динамическом равновесии (скорость разрушения структуры равна скорости восстановления структуры). В этом случае обобщенное уравнение течения (ОУТ) имеет вид:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (3.1)$$

$$\text{или } \eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}. \quad (3.2)$$

Первое слагаемое описывает диссипацию энергии, возникающую при обтекании агрегатов среднего размера; второе слагаемое соответствует диссипации энергии при обтекании отдельных частиц.

Обобщенное уравнение течения описывает ньютоновское течение, нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение структурированных систем (рис. 3.1). Если один из видов течения наблюдается на всем исследованном интервале скоростей сдвига, то будем говорить о режиме течения на данном участке, а реологическое поведение называть простым.

Значение предельной эффективной вязкости при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ равно $\eta_{\infty} = \eta_c$; в этом предельном случае агрегаты полностью разрушены. Если коэффициент χ равен нулю, то размеры агрегата неограниченно возрастают при условии $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. В этом случае наблюдается нелинейное пластичное течение, коэффициент τ_c приобретает смысл предельного динамического напряжения и имеется тенденция к образованию сплошной сетки (каркаса) при нулевой скорости сдвига.

Если χ больше нуля, то размеры агрегата остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига, при этом наблюдается псевдопластичное течение.

Обобщенное уравнение течения (ОУТ) сводится к уравнению Ньютона или к уравнению Кэссона при нулевом значении одного из трех реологических коэффициентов. Обобщенное уравнение течения (ОУТ) является универсальным реологическим уравнением, поскольку описывает пластичное и псевдопластичное течение любых дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Оно имеет три подгоночных коэффициента, то есть минимальное число коэффициентов, необходимых для описания криволинейной зависимости функций $\tau(\dot{\gamma})$ и $\eta(\dot{\gamma})$.

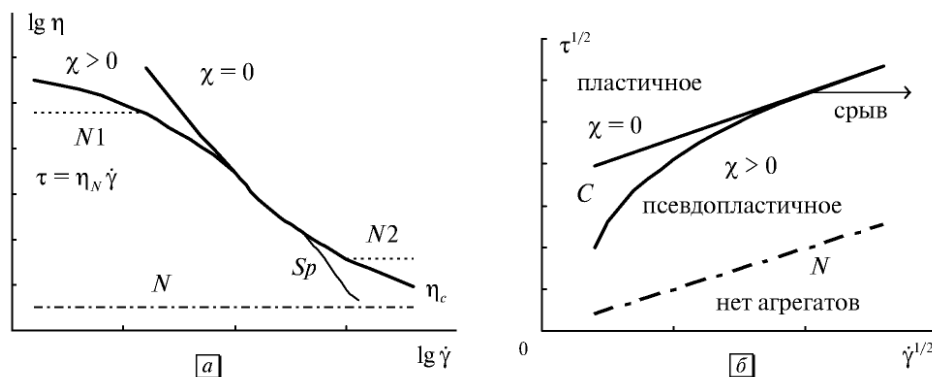


Рис. 3.1. Типичные кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Кривые C вязкопластичного течения, выделенные жирной линией, описываются обобщенным уравнением течения с различными значениями коэффициента χ : пластичное ($\chi = 0$), псевдопластичное течение ($\chi > 0$). Ньютоновское течение (N) системы с полностью разрушенными агрегатами показано штрих-пунктирной линией ($\tau_c = 0$). Другие режимы течения показаны штриховыми линиями: ньютоновское течение агрегированной системы на участке низких ($N1$) и на участке высоких ($N2$) скоростей сдвига. Символ Sp отмечает участок резкого спада вязкости при практически постоянном значении напряжения сдвига (явление срыва течения или потока, предположительно обусловленное сдвиговым расслоением)

3.2. Сравнение обобщенного уравнения течения с известными реологическими уравнениями

Покажем, что ОУТ хорошо описывает те экспериментальные данные, для которых были ранее предложены известные реологические уравнения. Остановимся на случаях простого реологического поведения и сравним различные модели.

Модель Кросса [46] имеет достаточное теоретическое обоснование, им получено уравнение $\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m}$, имеющее 4 коэффициента, определяемые в процессе аппроксимации. Уравнение Кригера—Догерти [24] имеет сходный вид $\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \tau}$.

Оно часто используется, хотя при его выводе допущена грубая ошибка. На рис. 3.2, а представлены экспериментальные данные Кросса [46], которые и послужили основой для вывода четырехпараметрического уравнения Кросса. Уравнение Кросса и ОУТ одинаково хорошо описывают реологические данные, приведенные в табл. 3.1.

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 3.2, б, являются основой модели «упругого флюа», которую Хантер [62] разработал для объяснения идеального пластичного поведения Бингама. Очевидно, что эти экспериментальные данные не могут описываться уравнением Бингама, а хорошо описываются уравнением Кэссона.

На рис. 3.3 сравниваются результаты аппроксимации экспериментальных данных по реологическим уравнениям Кросса, Кригера—Догерти, Вильямсона—Джиллесли [55] и обобщенному уравнению течения для суспензии латекса GR-S X-667 [152] при объемной концентрации $\Phi = 0,539$. Экспериментальные данные [152] приведены в табл. 3.2. Уравнение Кригера—Догерти [24] аппроксимирует экспериментальные данные с точностью, близкой к точности обобщенного уравнения течения. Уравнение Вильямсона—Джиллесли [55]

получено на основе микрореологической модели и имеет вид $\tau = \frac{\tau_B}{1 + \beta/\dot{\gamma}} + \eta_B \dot{\gamma}$.

Таблица 3.1. Зависимость вязкости от скорости сдвига водной дисперсии поливинилацетата [46]

$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	12,68	15,85	23,75	31,75	39,64	47,56	55,5	
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	86,1	83,2	77,1	72,2	68,6	65,9	62,8	
$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	63,4	79,3	95,1	111	127	159	190	222
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	60,5	55,6	52,7	49,8	47,5	43,6	40,5	38,0
$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	254	558	837	1116	1395	2790	4184	5578
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	35,8	24,7	20,5	18,1	16,1	11,2	9,3	7,9
$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	6973	8370	9760	11160	12550	13950		
$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	7,1	6,5	6,0	5,6	5,3	5,0		

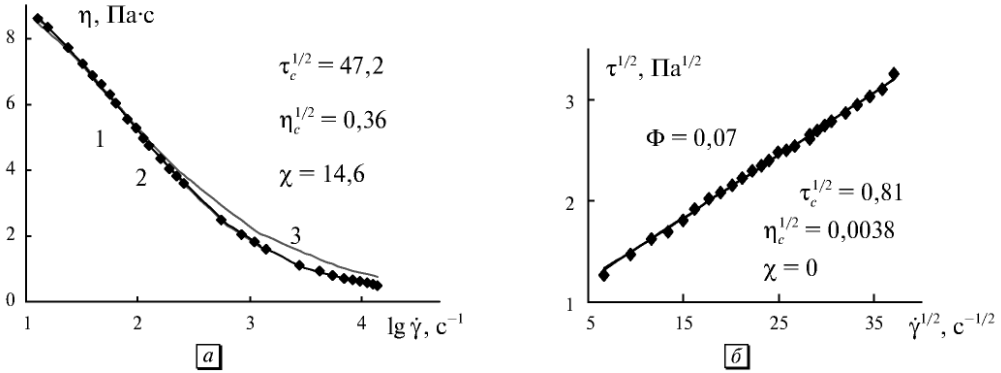


Рис. 3.2. Сравнение обобщенного уравнения течения с известными реологическими уравнениями: *a* — зависимость вязкости от скорости сдвига для дисперсии поливинилацетата [46]. Кривая 1 построена по обобщенному уравнению течения; кривая 3 — по уравнению Кригера — Догерти. Кривая 2, построенная по четырехпараметрическому уравнению Кросса, практически совпадает с кривой обобщенного уравнения течения; *б* — кривая течения в корневых координатах для коагулированного латекса полиметилметакрилата в 31,2%-ной смеси глицерин—вода [61]. Прямая, соответствующая уравнению Кэссона ($\chi = 0$), практически совпадает с кривой уравнения Гершеля — Балкли, представленной на этом же графике. Очевидно, что эти данные не могут одновременно описываться уравнением Бингама. Коэффициенты ОУТ приведены на графиках

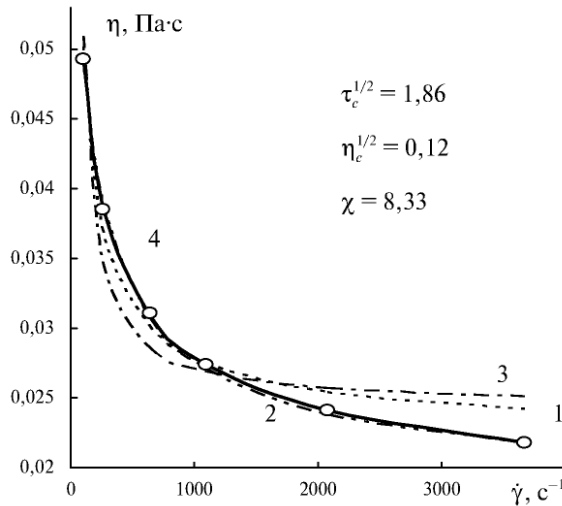


Рис. 3.3. Аппроксимация экспериментальных данных [152] для суспензии латекса GR-S X-667, выполненная для уравнений Кросса (1), Кригера — Догерти (2), Вильямсона — Джиллеспы (3), обобщенного уравнения течения (4). $\Phi = 0,539$. ОУТ соответствует сплошной линии

Таблица 3.2. Сравнение уравнений Кросса, Кригера—Догерти, Вильямсона—Джиллесли и обобщенного уравнения Кэссона для суспензии латекса GR-S X-667 при $\Phi = 0,539$ [152]

τ , Па	η , Па·с	$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Кросс	Кригер—Догерти	Вильямсон—Джиллесли	ОУТ
5	0,0493	101,38	0,0502	0,0491	0,0510	0,0493
10	0,0385	259,67	0,0371	0,039	0,0348	0,0387
20	0,0311	643,29	0,0301	0,0307	0,0286	0,0309
30	0,0274	1096,5	0,0275	0,0271	0,0269	0,0274
40	0,0241	2077,3	0,0254	0,0238	0,0257	0,0241
50	0,0218	3668	0,0242	0,0218	0,0251	0,0218
Стандартное отклонение S_{n-2}			0,0017	0,0005	0,00365	0,0002

Оно отличается от ОУТ тем, что отсутствуют квадратные корни реологических величин.

Модель Ри—Эйринга [29] использует представления о скоростях реакций и процессах перехода частиц через потенциальный барьер. Уравнение Ри—Эйринга имеет вид: $\eta = \eta_{\infty} + (\eta(0) - \eta_{\infty}) \frac{\text{arcSh}(\beta \dot{\gamma})}{\beta \dot{\gamma}}$, где β — время релаксации.

Это уравнение хорошо описывает кривую вязкости раствора нитроцеллюлозы.

Аппроксимация экспериментальных данных из статьи [29] с помощью ОУТ показана на рис. 3.4.

В сборнике задач Е. Е. Библика [174] приводятся табличные реологические данные (табл. 3.3) для водной суспензии $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые были аппроксимированы уравнением $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{[1 - (\tau_s/\tau)^{1/\chi}]^{\alpha}}$.

Легко видеть, что в корневых координатах (рис. 3.5, а) экспериментальные точки ложатся на «прямую Кэссона». Кроме того, успешное использование уравнения Библика можно объяснить его математическим сходством

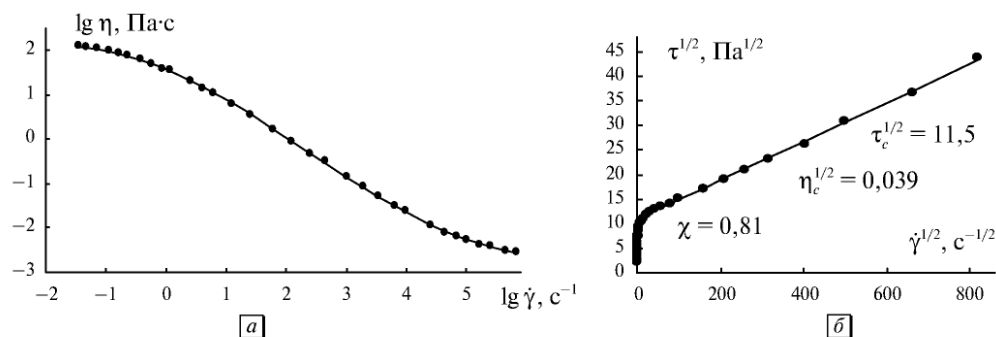


Рис. 3.4. Кривые вязкости и течения 1%-ного раствора нитроцеллюлозы в бутилацетате [29] в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии — ОУТ

с уравнением Кэссона, которое можно представить в сходной форме, а именно:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{[1 - (\tau_c/\tau)^{1/2}]^2}.$$

Реологическое поведение дисперсий оксидов подробно описано Н. Н. Кру-
глицким [222]. Для описания полной реологической кривой вязкости $\eta(\tau)$ им
были введены следующие характеристики: условный предел текучести, началь-
ная и конечная пластические вязкости, динамический предел текучести и вяз-
кость максимально разрушенной структуры. Для описания реологической кри-
вой вязкости им использовались уравнения вида:

$$\eta(\tau) = \eta(0) \frac{\tau/\beta}{sh(\tau/\beta)}, \quad \eta(\tau) = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \frac{\tau/\beta}{sh(\tau/\beta)}, \quad \eta(\tau) = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \frac{1}{1 + (\tau/\beta)^2}$$

или сходные выражения с большим количеством коэффициентов. По таблице
из статьи [222] для системы $TiO_2(путил) - H_2O - CH_3COOH$ (табл. 3.4) мож-
но построить «прямую Кэссона» в корневых координатах (рис. 3.5, б) несмотря
на явный разброс экспериментальных точек.

Эти и другие примеры показывают, что обобщенное уравнение течения
(ОУТ) успешно описывает реологическое поведение тех систем, течение кото-
рых ранее было интерпретировано в рамках других реологических моделей.

Таблица 3.3. Реологические данные для водной суспензии $Ca_3(PO_4)_2$, $\Phi = 0,124$,
размер частиц 2,07 мкм, вязкость дисперсионной среды 0,0012 Па·с

$\dot{\gamma}, c^{-1}$	28,5	89,9	165,4	249,1	338	430,8	526,6
$\tau, Па$	0,224	0,37	0,517	0,663	0,810	0,956	1,103
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	624,6	724,5	826	928,8	1032,7	1137,7	
$\tau, Па$	1,249	1,396	1,543	1,689	1,836	1,982	

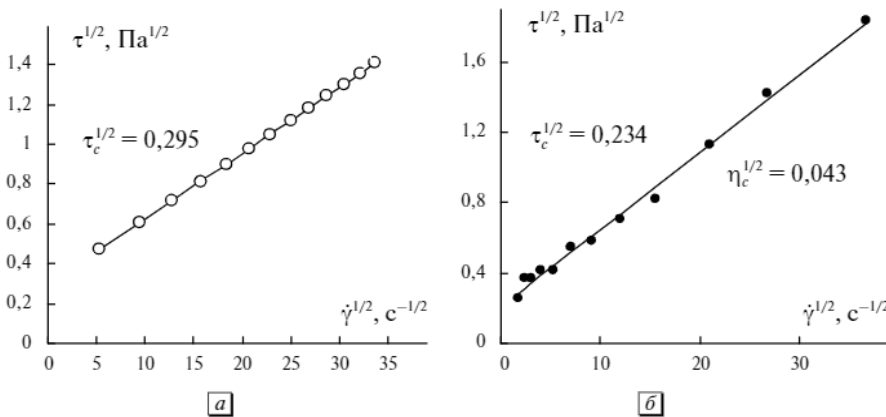


Рис. 3.5. Кривые течения в двойных логарифмических координатах водной су-
спензии $Ca_3(PO_4)_2$ (а) и для системы $TiO_2(путил) - H_2O - CH_3COOH$
(б). Сплошные линии построены по уравнению Кэссона, указаны зна-
чения коэффициентов

Таблица 3.4. Реологические данные для системы $\text{TiO}_2(\text{рутил}) - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$

τ , Па	0,067	0,135	0,135	0,169	0,169	0,303
η , Па·с	0,0225	0,0245	0,0150	0,0105	0,0060	0,0060
τ , Па	0,337	0,506	0,674	1,281	2,022	3,370
η , Па·с	0,0040	0,0035	0,0028	0,0029	0,0028	0,0025

3.3. Сложное реологическое поведение

Описанное выше простое реологическое поведение наблюдается на ограниченном интервале скоростей сдвига. На достаточно большом интервале скоростей сосуществуют различные режимы течения, разделенные переходными участками различной ширины. Режим течения — это вид течения, который существует на определенном интервале скорости сдвига и связан с конкретным реологическим уравнением (с конкретным механизмом течения). Переходный участок между режимами течения — интервал скоростей сдвига, где сосуществуют разные режимы течения и осуществляется постепенный переход от одного режима течения к другому.

На рис. 3.1, *a* уже показаны сосуществующие режимы течения: ньютоновское при низких скоростях и псевдопластичное — при высоких скоростях сдвига. Если в исходной дисперсной системе существуют ограничения на размер агрегатов «сверху», то есть большие агрегаты не могут по каким-то причинам образоваться, то при низких скоростях сдвига существующие агрегаты не способны разрушаться (растягивающие гидродинамические силы меньше сил сцепления между частицами). Поэтому размеры агрегатов в среднем постоянны, и сохраняется постоянное значение вязкости. Такое поведение типично для растворов и расплавов полимеров, а также для некоторых суспензий и эмульсий.

При высоких скоростях в полимерных системах достаточно часто наблюдается явление «срыва потока», или «срыва течения», при котором напряжение сдвига τ становится постоянным или даже уменьшается, а значение вязкости резко уменьшается с ростом скорости сдвига. Обычно [9] это явление объясняют разрушением адгезионных связей и скольжением материала по стенке, в альтернативном варианте могут разрушаться не адгезионные, а когезионные связи, то есть разрыв и скольжение могут происходить внутри полимера. На рис. 3.1 символ *Sp* отмечает участок резкого спада вязкости при постоянном или снижающемся значении напряжения сдвига τ , причем наименьшее полученное значение вязкости приближается к величине коэффициента вязкости Кэссона η_c , то есть к значению вязкости системы с полностью разрушенной структурой.

Наблюдаются различные виды сложного реологического поведения (рис. 3.6). Однако все имеющиеся детали кривых вязкости можно объяснить в рамках единого механизма течения, описывающего потери энергии при обтекании отдельных частиц и агрегатов.

В мицеллярных растворах, концентрированных эмульсиях и суспензиях волокон часто наблюдаются два неньютоновских режима сдвигового разжижения: при низких (C1) и при высоких (C2) скоростях сдвига. Обычно режим

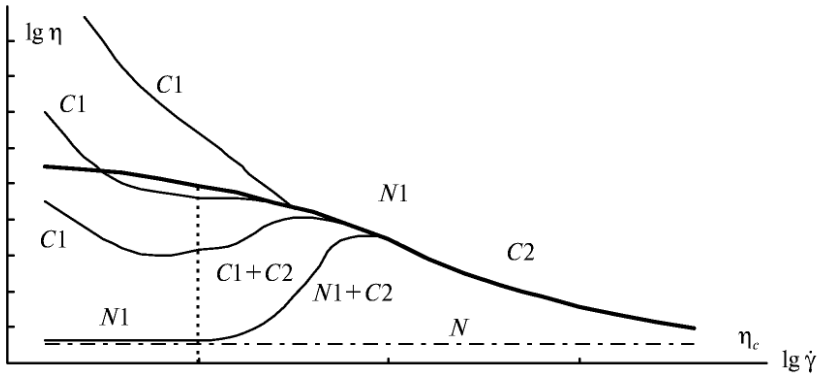


Рис. 3.6. Виды сложного реологического поведения структурированных жидкостей с двумя режимами пластичного, псевдопластичного или ньютоновского течения при низких и высоких скоростях сдвига и промежуточным переходным участком течения

C1 представляет собой пластичное течение (χ равно нулю или очень близко к нулю), режим C2 — псевдопластичное течение ($\chi > 0$). Иногда наблюдается переход от ньютоновского течения неагрегированной системы (N1) к режиму сдвигового разжижения (C2).

Промежуточные участки увеличения вязкости можно описать как постепенный переход от одного режима течения к другому (C1 + C2 или N1 + C2), то есть дилатантное течение между двумя режимами сдвигового разжижения не является самостоятельным видом течения. Такое предположение поддерживается мнением Барнеса [168], что участок увеличения вязкости (сдвиговое затвердевание или дилатантное течение) находится между двумя участками сдвигового разжижения.

Сдвиговое затвердевание, по нашему мнению, связано с образованием новых агрегатов в результате соударений частиц при высоких скоростях сдвига; при этом возникает более сильное сцепление между частицами. Такую новую структуру в мицеллярных растворах иногда называют структурой, индуцированной сдвигом (SIS). Промежуточный, переходный участок на кривой течения представляет собой смешение двух режимов течения, доля агрегатов, «принадлежащих» второму режиму течения, постепенно увеличивается с увеличением скорости сдвига.

Наличие разных режимов течения и переходных участков между ними является принципиально важным для правильного выбора интервала аппроксимации конкретным реологическим уравнением.

3.4. Примеры сложного реологического поведения

Рассмотрим реограммы, где имеются отдельные режимы течения и переходные участки между ними. Все участки течения, где предполагается пластичное или псевдопластичное течение, аппроксимированы обобщенным уравнением течения (ОУТ).

3.4.1. Режимы ньютоновского течения и псевдопластичного течения

Рассмотрим некоторые текущие системы, в которых при низких скоростях сдвига имеется участок ньютоновского течения с постоянной вязкостью и при высоких скоростях — участок сдвигового разжижения (псевдопластичного течения).

Раствор ДНК (DNA in Tris-EDTA) проявляет реологические свойства [243], типичные для растворов полимеров в широком интервале скоростей сдвига (рис. 3.7, а). Четко определены участки с постоянным значением вязкости в области низких скоростей сдвига при низкой концентрации биополимера. Эти участки исключены из процедуры аппроксимации обобщенным уравнением течения (ОУТ), выбран интервал скоростей сдвига с заметным снижением вязкости. Расчет проводился методом нелинейной регрессии с $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$, результаты представлены на рис. 3.7.

За величину «ньютоновской вязкости» η_N принято экспериментальное значение вязкости при наименьшей скорости сдвига, поэтому величина скорости сдвига $\dot{\gamma}_x$, при которой «ньютоновская прямая» пересекает кривую ОУТ, немного завышена при высоких концентрациях биополимера.

В корневых координатах (рис. 3.7, б) наблюдается тенденция к переходу к «прямым Кэссона» в пределе высоких скоростей сдвига, что является признаком пригодности ОУТ для анализа экспериментальных данных. Ясно выраженные участки ньютоновского течения при низких скоростях имеются на реограммах многих растворов и расплавов полимеров [4].

Поведение коэффициентов реологического уравнения при повышении концентрации согласуется с выводами обобщенной модели течения: коэффициент

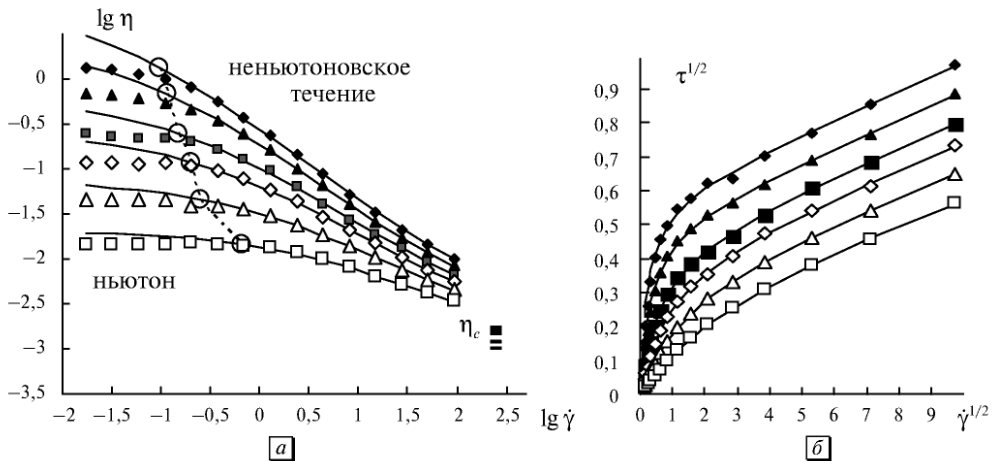


Рис. 3.7. Кривые вязкости раствора ДНК в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б) для различных концентраций биополимера. Пояснения в табл. 3.5: кружками обозначена точка пересечения «прямой» ньютоновского течения с кривой обобщенного уравнения течения; справа отмечены значения η_c ; штриховая линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения

Таблица 3.5. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для раствора ДНК при различных концентрациях, значения предельной нулевой вязкости и ньютоновской вязкости при низких скоростях сдвига, значения скорости сдвига, при которой «ньютоновская прямая» пересекается с кривой обобщенного уравнения течения

C, г/л	0,72	0,6	0,5	0,39	0,28	0,21
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	0,579	0,508	0,440	0,393	0,367	0,333
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,0411	0,040	0,0391	0,0377	0,0342	0,0315
χ , с ^{-1/2}	0,212	0,316	0,583	0,837	1,589	2,955
$\eta_N^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	1,15	0,817	0,493	0,343	0,213	0,120
$\eta^{1/2}(0)$	2,77	1,64	0,793	0,507	0,274	0,144
$\dot{\gamma}_x^{1/2}$, с ^{-1/2}	0,309	0,337	0,385	0,451	0,502	0,811
Символы	ромб	треуг.	квадрат	от. ромб	от. треуг	от. квадрат

вязкости Кэссона η_c и коэффициент агрегации τ_c уменьшаются с уменьшением концентрации, что, в общем, согласуется с уравнениями

$$\eta_c^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} = \eta_0^{1/2} (1 - k\Phi)^{-A}, \quad (3.3)$$

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2\Phi} \right)^{A_2} - 1 \right]. \quad (3.4)$$

Здесь Φ — объемная концентрация, которая пропорциональна массовой концентрации дисперсной фазы. Коэффициенты k и A описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, коэффициенты k_2 и A_2 связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов. При этом коэффициенты k и A не обусловлены какой-либо реальной упаковкой частиц

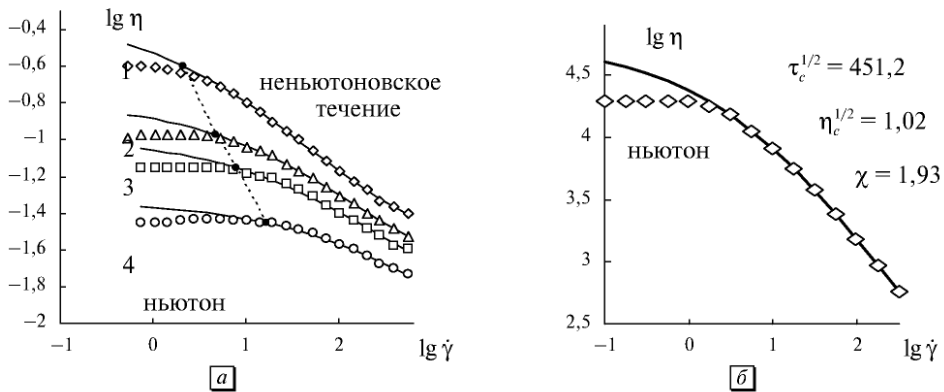


Рис. 3.8. Кривые вязкости водной суспензии моодисперсного латекса с размером частиц 250 нм в двойных логарифмических координатах [244] при объемной концентрации 0,45 (1), 0,44 (2), 0,43(3), 0,41(4) (а) и кривая вязкости расплава полистирола [175] с узким молекулярно-массовым распределением (б). Сплошные линии — ОУТ. Штриховая линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения

в агрегатах. Коэффициент χ характеризует рыхлое или компактное строение агрегата, его нулевое значение соответствует сплошной сетке частиц или макромолекул, препятствующей течению. При уменьшении концентрации коэффициент компактности χ увеличивается в описанной системе.

Суспензия монодисперсного латекса в воде [244] демонстрирует участок ньютоновского течения при низких скоростях сдвига, как показано на рис. 3.8, *а*.

Точки на кривых отмечают пересечение «ньютоновской прямой» с кривой обобщенного уравнения течения.

Два сходных участка течения обычно наблюдаются в расплавах полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Типичное «ньютоновское плато» на кривой вязкости полимерного расплава [175] показано на рис. 3.8, *б*. Коэффициенты обобщенного уравнения течения, которым описывается участок спада вязкости, равны: $\tau_c^{1/2} = 451,2 \text{ Па}^{1/2}$; $\eta_c^{1/2} = 1,02 \text{ Па} \cdot \text{с}^{1/2}$; $\chi = 1,93 \text{ с}^{-1/2}$.

3.4.2. Переходный дилатантный участок между режимами течения

Переход от одного режима вязкопластичного течения к другому через дилатантный участок показан на рис. 3.9, 3.10. Экспериментальные данные взяты из работы [245]. Аналогичные результаты получены при анализе кривых течения [246].

Режимы течения при низких и высоких скоростях сдвига хорошо описываются ОУТ, за исключением случая, где наблюдается срыв течения (снижение напряжения сдвига со скоростью сдвига). Важно отметить, что значения коэффициентов реологического уравнения изменяются одинаково при переходе

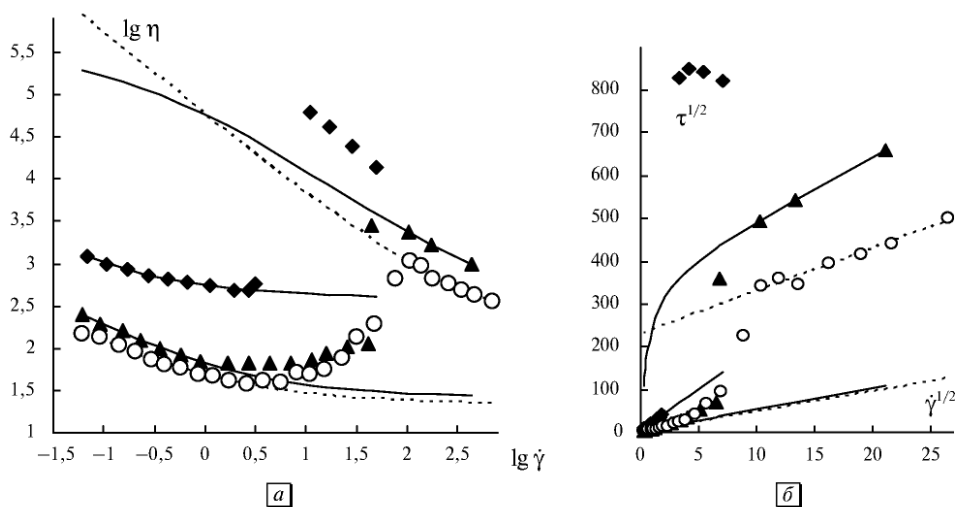


Рис. 3.9. Реологическое поведение суспензии поливинилхлорида (ПВХ) в пластификаторе ди-2-этилгексил 0-фталат (DOP) вязкостью 0,054 Па·с: полидисперсная суспензия сферических частиц радиусом 0,7 мкм с объемной концентрацией 0,57 [245] отмечена кружками; монодисперсная суспензия частиц радиусом 0,625 мкм с концентрацией 0,53 — треугольником, с концентрацией 0,57 — ромбом [134]

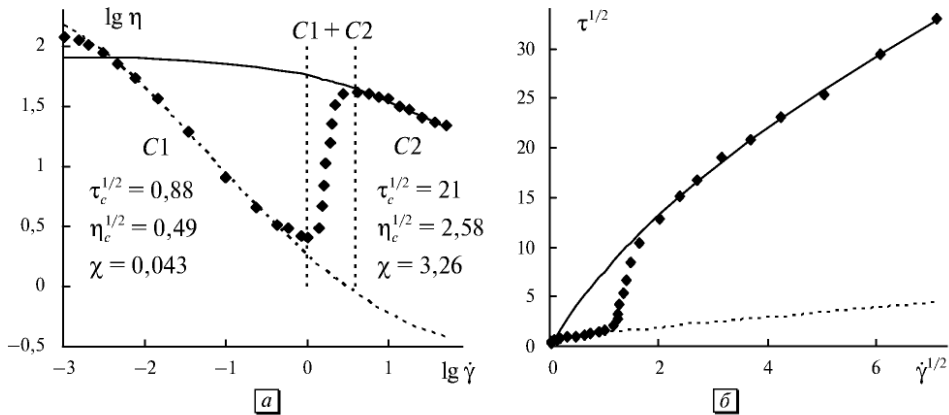


Рис. 3.10. Реологическое поведение суспензии полиметилметакрилата (PMMA) в полиэтиленгликоле (PEG-200). Расчетные кривые построены по ОУТ отдельно для низких и для высоких скоростей сдвига. Вертикальные линии разделяют участки течения: два режима псевдопластичного течения и переходный дилатантный участок. Данные из работы [246]. Значения коэффициентов — в системе СИ

от режима течения при низких скоростях к режиму течения при высоких скоростях сдвига: коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ увеличивается, коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ также увеличивается, коэффициент χ практически не изменяется или увеличивается.

В представлениях обобщенной модели течения это означает, что увеличиваются как средние размеры агрегатов, так и размеры первичных частиц. Причиной этого эффекта может быть увеличение силы сцепления при соударениях частиц в районе высоких скоростей сдвига. По-видимому, увеличение коэффициента $\eta_c^{1/2}$ связано с образованием устойчивых дублетов частиц, которые играют роль «новых» первичных частиц при последующем формировании агрегатов. Вязкость суспензии, состоящей из прочных частиц-дублетов, много выше вязкости суспензии отдельных частиц при той же концентрации.

На рис. 3.11 показан участок вязкопластичного течения (II), перед которым наблюдается участок неравновесного течения (I) и который завершается резким подъемом вязкости на дилатантном участке (III). Возможно, что при дальнейшем увеличении скорости появится новый участок вязкопластичного течения.

Переход от ньютоновского режима к вязкопластичному показан на рис. 3.12, а. Здесь также имеется резкое превышение предельной вязкости η_c над величиной первоначальной ньютоновской вязкости η_N , что указывает на образование устойчивых дублетов на интервале высоких скоростей сдвига. Переход от возможного режима ньютоновского течения структурированной системы к псевдопластичному течению через небольшой дилатантный участок показан на рис. 3.12, б.

Первоначальный дилатантный участок иногда наблюдается при течении дисперсных систем. В качестве примера (рис. 3.13) приведем кривые течения водной суспензии сополимера винилового эфира и акрилата, полученной путем эмульсионной полимеризации [248]. Полное содержание твердого сополимера

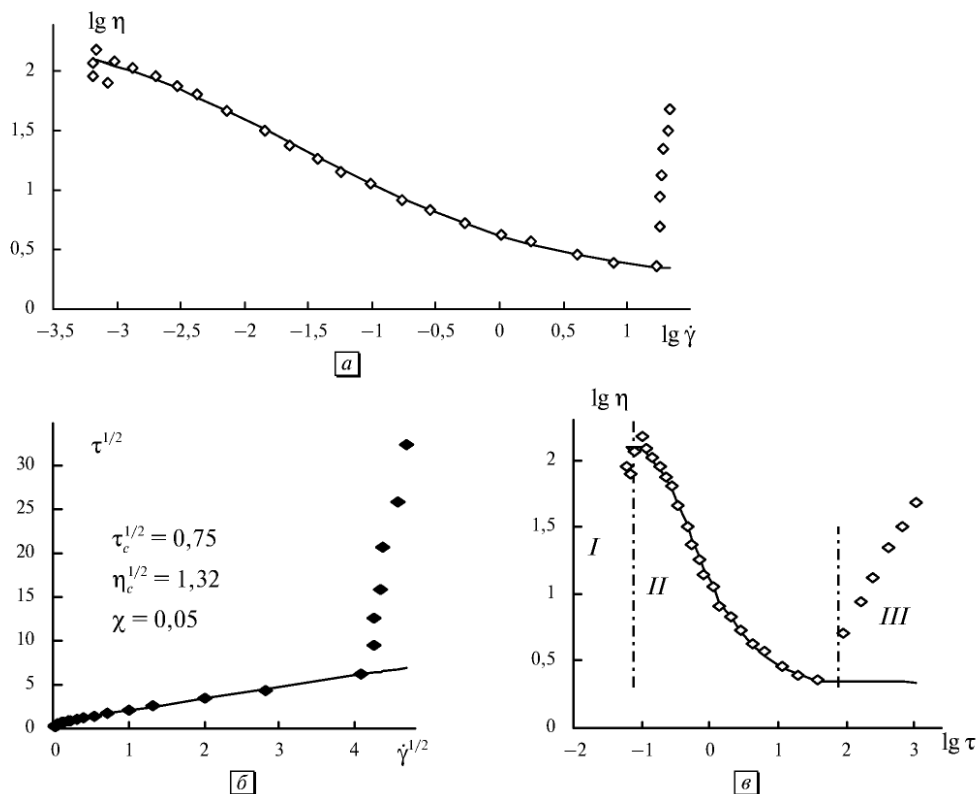


Рис. 3.11. Реологическое поведение коммерческой суспензии кварца (450 нм) в полиэтиленгликоле (PEG-200) в двойных логарифмических координатах (а) и (б), кривые течения в корневых координатах (в). Экспериментальные данные из работы [246]. Отмечены границы интервалов аппроксимации. Значения коэффициентов приведены в системе СИ. Участок I — неравновесное течение, II — псевдопластичное течение, III — переходный дилатантный участок

в воде 44 %, средний размер частиц равен 0,08 мкм. В качестве наполнителя добавлялся порошок оксида титана с радиусом частиц 0,34 мкм. До начала измерений система подвергалась предварительному сдвигу. На рис. 3.13, а показаны кривые вязкости, полученные при увеличении скорости сдвига (\Uparrow) и при уменьшении скорости сдвига (\Downarrow).

Кривые практически совпадают на участке псевдопластичного течения, что свидетельствует о быстром установлении равновесного состояния течения. Некоторое занижение экспериментальных точек на дилатантном участке может быть связано с запаздыванием в процессе восстановления агрегатов при заданном времени измерения.

Тем не менее, дилатантный участок является вполне реальным и, по нашему мнению, представляет собой переход от ньютоновского режима течения на очень низких скоростях сдвига к псевдопластичному течению в районе высоких скоростей.

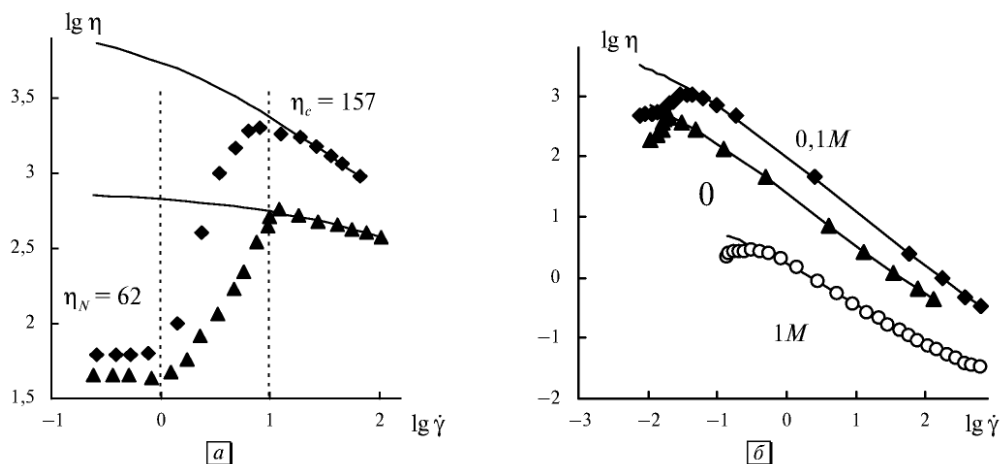


Рис. 3.12. Переход от режима ньютоновского течения к режиму псевдопластичного течения через дилатантный участок: а) суспензия стеклянных сфер радиусом 1,2 мкм в смеси глицерин—вода (86,1/13,9 по массе) при концентрации 0,57 (ромбы) и 0,55 (треугольники) — данные из [245]. Вертикальные линии разделяют участки течения: указаны значения коэффициентов вязкости (Па·с) для суспензии с концентрацией 0,57; б) 2 масс.% водного раствора гидрофобизированной полиакриловой кислоты (НМРАА3%250кС18) при pH 7 [247] при различной концентрации NaCl, указанной на рисунке

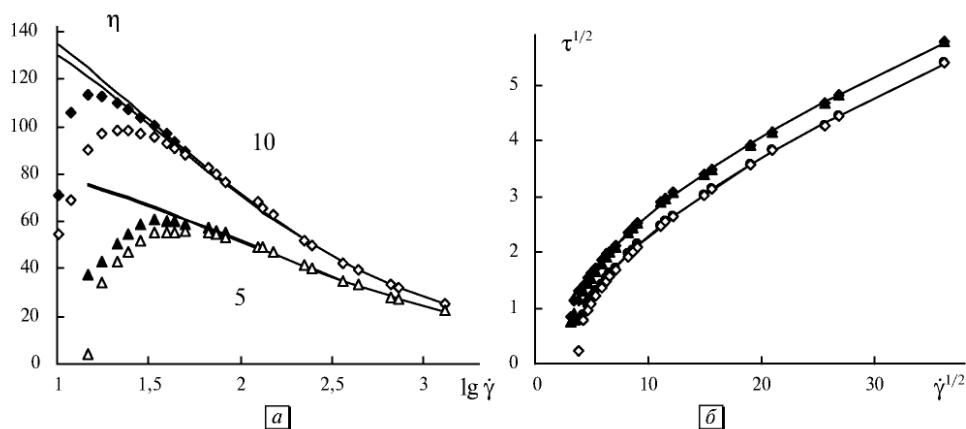


Рис. 3.13. Кривые вязкости водной суспензии сополимера винилового эфира и акрилата при различном содержании оксида титана (5 и 10 частей оксида на 100 частей твердого сополимера) в полулогарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Зачерненные символы соответствуют увеличению скорости сдвига. Данные из [248]

В водных растворах гидрофобизированных полимеров [247] наблюдаются переходы от режима ньютоновского течения к режиму вязкопластичного течения при низких концентрациях и такие же переходы через промежуточный дилатантный участок при более высоких концентрациях полимера (рис. 3.14). Величина ньютоновской вязкости велика, что указывает на агрегированное состояние системы при низких скоростях сдвига.

Переход от одного неньютоновского режима течения к другому может быть выражен недостаточно четко. Например, в 40%-ный водной суспензии циркония вязкость достигает 1,4 Па·с, что объясняется агрегацией частиц циркония [249]. При увеличении скорости сдвига вязкость резко снижается, затем увеличивается и снова снижается. Характер течения в районе низких скоростей установить затруднительно, но на участке установившегося течения развивается режим пластичного течения ($\chi = 0$). Оригинальные данные [249] показаны на рис. 3.15, а. Результаты получены при добавлении дисперганта Dolapix, который существенно снижает вязкость суспензии, приводя к режиму ньютоновского течения при снижении концентрации до 12,5 ppm.

Промежуточные дилатантные участки часто встречаются в реологии мицеллярных растворов [213, 214], примеры перехода от ньютоновского к вязкопластичному поведению представлены на рис. 3.16.

Рассмотрим подробнее системы, где формируются нитевидные или червеобразные мицеллы. Молекулы ПАВ Gemini Surfactant 12-2-12 состоят из двух амфифильных частей ($C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+Br^-$) с этиленовой перемычкой — спейсером $(CH_2)_2$ между двумя ионами азота (то есть между двумя полярными группами).

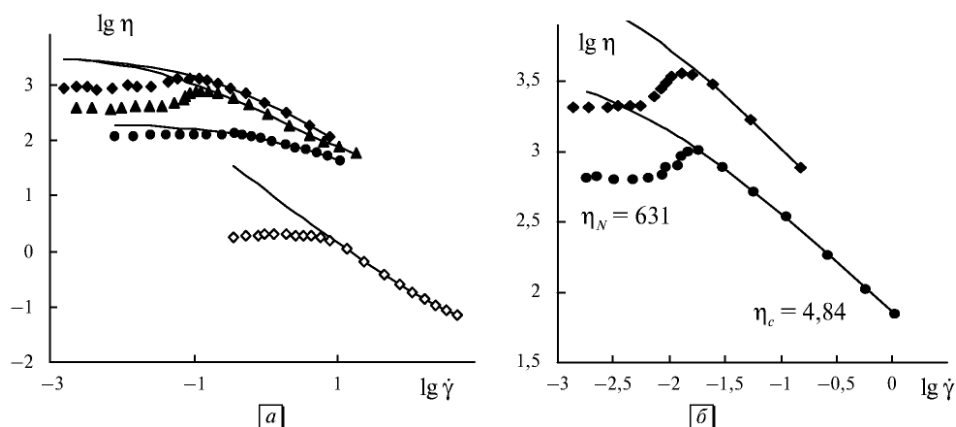


Рис. 3.14. Переход от режима ньютоновского течения к режиму вязкопластичного течения: а) смешанные водные растворы гидрофобизированных полимеров α -CDPAA и HMPAA3%250kC18 при молярном отношении 1:1 в 0,1 М водном растворе NaCl при pH 7. Полные полимерные концентрации указаны у кривых; б) 2%-ный раствор HMPAA3%250kC18 без добавления (точки) и при добавлении додецилсульфата натрия (ромбы). Экспериментальные данные из [247]. Указаны коэффициенты вязкости для нижней кривой (Па·с)

Концентрация ПАВ в воде (или дейтерии) достаточно мала (от 0,1 % до 1,8 %), что позволило отнести систему к разбавленным растворам, концентрация которых ниже концентрации перекрывания мицелл [213]. Особенности реологического поведения, представленного на рис. 3.16, а, объясняют обычно возникновением структуры, индуцированной сдвигом (SIS).

Ниже $\dot{\gamma}_s$ вязкость мала и практически не изменяется со скоростью, состояние равновесия достигается быстро (менее 15 с) и предполагается, что червеобразные мицеллы расположены хаотично. Выше $\dot{\gamma}_s$ на дилатантном участке вязкость достигает равновесной величины за значительное время t_{eq} , превышающее

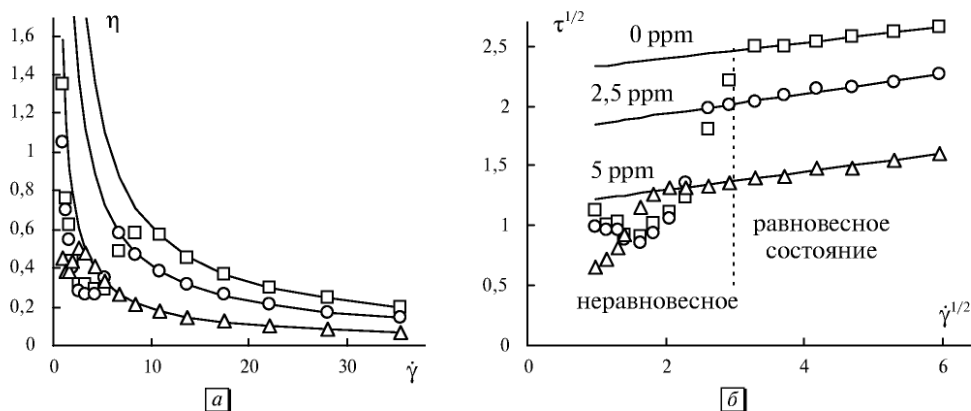


Рис. 3.15. Реологическое поведение 40%-ной водной суспензии циркония с различным содержанием дисперганта Dolaprix (указаны у кривых): кривые вязкости в обычных координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Хорошо видны «прямые Кэссона» при высоких скоростях сдвига. Экспериментальные данные из [249]

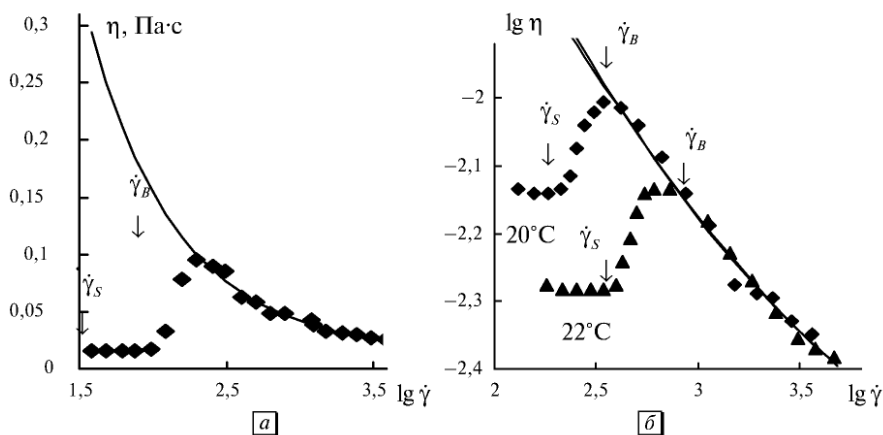


Рис. 3.16. Реологическое поведение мицеллярных растворов с длинными цилиндрическими (червеобразными) мицеллами: а) 1%-ный раствор ПАВ 12-2-12 в тяжелой воде (D_2O) [213]; б) водный раствор цетилтриметиламмоний бромид с добавкой тозилата натрия [214]

несколько сотен секунд. Но с дальнейшим увеличением скорости на участке сдвигового разжижения время t_{eq} снова уменьшается, в пределе высоких скоростей достигая значений, типичных для «ньютоновского плато». При низких скоростях образец оптически изотропен, при высоких скоростях индуцированное двулучепреломление образца свидетельствует об ориентации мицелл вдоль направления потока. Через 1 с после остановки течения двулучепреломление исчезает. В полуразбавленных системах наблюдаются переплетения червеобразных мицелл в состоянии покоя.

Обобщенное уравнение течения хорошо описывает экспериментальные данные на участке высоких скоростей сдвига: $\tau_c^{1/2} = 3,18$, $\eta_c^{1/2} = 0,107$, $\chi = 1,12$.

Вязкость мицелярного раствора в районе «ньютоновского плато» равна величине $\eta_N(0) = 0,015$ Па·с. После достижения критической скорости $\dot{\gamma}_c$ она быстро достигает максимального значения $0,1$ Па·с, а затем по мере увеличения скорости падает до значений, близких к «ньютоновской» вязкости ($\eta_c = 0,0115$ Па·с). Вплоть до значения скорости $\dot{\gamma}_c$ образец изотропен, то есть нитевидные мицеллы ориентированы случайным образом. Выше $\dot{\gamma}_c$, по-видимому, происходит значительное сцепление мицелл в агрегаты, возникает ориентация агрегатов в сдвиговом течении, что приводит к наблюдаемой анизотропии образца. Можно допустить, что когда вязкость достигает максимальной величины, то большая часть мицелл уже объединена в агрегаты. По-видимому, формирование агрегатов происходит, когда относительная скорость некоторых мицелл становится достаточной для преодоления потенциального барьера между молекулами ПАВ на поверхности мицелл. Дальнейшее увеличение скорости позволяет гидродинамическим растягивающим силам разрывать агрегаты, что запускает механизм течения, описанный ранее для структурированных систем.

Известно, что классические катионные ПАВ, такие как цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ), образуют сферические мицеллы в водных растворах при $C_{ккм}$, дальнейшие увеличения концентрации формируют удлиненные (цилиндрические) мицеллы, при концентрации около $0,7$ молей возникает нематическая, затем гексагональная жидкокристаллическая фаза. Добавление органических соПАВ (например, салицилата натрия NaSal) способствует росту цилиндрических мицелл. В системах нитевидных мицелл часто наблюдаются ньютоновское течение при низких скоростях сдвига, сдвиговое затвердевание на участке средних скоростей и сдвиговое разжижение на участке высоких скоростей сдвига. Эти режимы течения обычно связывают с формированием структуры, индуцированной сдвигом (SIS).

На рис. 3.16, б представлены типичные кривые вязкости для цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) в присутствии тозилата натрия (NaTOS) при двух температурах [214]. С повышением температуры участки ньютоновского течения распространяются на более высокие скорости ($\dot{\gamma}_c$ увеличивается), на участке сдвигового разжижения экспериментальные точки, относящиеся к разным температурам, практически совпадают. Каждая точка была получена в ходе измерения скорости $\dot{\gamma}$ при заданном напряжении сдвига τ и соответствовала равновесному состоянию течения ($\dot{\gamma} = \text{const}$).

Ниже $\dot{\gamma}_c$ имеется устойчивый район ньютоновского течения, выше $\dot{\gamma}_c$ начинается участок сдвигового затвердевания, начиная с $\dot{\gamma}_B$ вязкость уменьшается почти линейно (в двойных логарифмических координатах). Измерения были

выполнены не менее двадцати раз и показали хорошую воспроизводимость результатов на всех трех участках кривой вязкости. В опытах 1↑, 2↓, 3↑ экспериментальные точки практически совпадают на участке сдвигового разжижения и близки друг к другу на участках сдвигового затвердевания и «ньютоновского плато».

3.4.3. Переходный ньютоновский участок между режимами течения

Впервые схема с двумя участками сдвигового разжижения и участком ньютоновского течения между ними была использована при анализе лиотропных жидких кристаллов [143]. Однако в дальнейшем будет показано, что именно для этих систем промежуточный участок ньютоновского течения чрезвычайно мал или вовсе отсутствует.

В работе [250] представлены реологические данные (рис. 3.17, а) для гидрофобно модифицированных щелочнорастворимых полимеров (HASE-полимеры), в которых отчетливо наблюдается подобное «ньютоновское плато» между двумя режимами течения.

Авторы статьи [250] рассмотрели топологию сетки, образованной макромолекулами. Такая сетка является динамическим образованием, то есть контакты между макромолекулами непрерывно возникают и разрываются в результате теплового движения и сдвигового течения. Для HASE-полимера типичны два вида контактов: топологические зацепления сегментов макромолекул и ассоциация гидрофобных групп, фиксированных на боковых участках макромолекул.

Предполагается, что при низких скоростях имеются два вида контактов: в виде ассоциатов гидрофобных групп и в виде зацеплений как внутри макромолекулы, так и между соседними макромолекулами. При повышении скорости

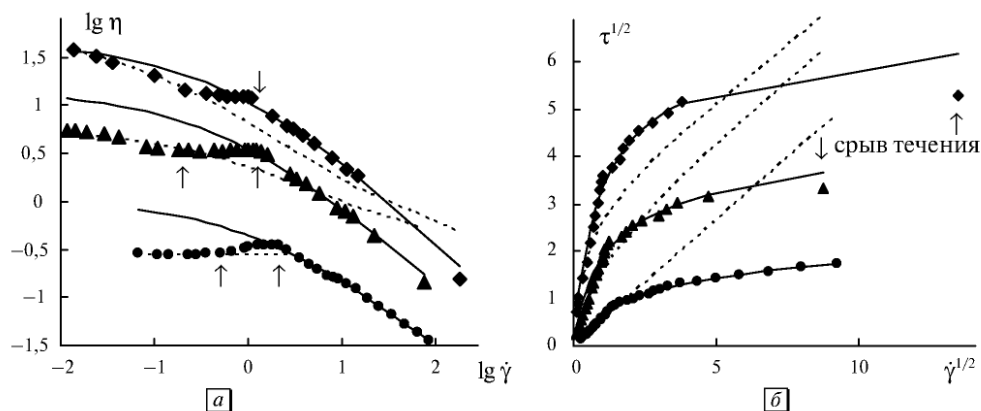


Рис. 3.17. Кривые вязкости водного раствора HASE-полимера в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б) для различных концентраций полимера: 0,8 г/дл (ромб), 0,6 г/дл (треугольник), 0,4 г/дл (точка). Данные из работы [250]. Стрелки отмечают границы интервалов скоростей сдвига, где проводилась аппроксимация. Отмечены значения напряжения сдвига, где происходит срыв течения

сдвига количество зацеплений практически не уменьшается, но постепенно разрываются ассоциаты гидрофобных групп между соседними макромолекулами. Дальнейшее увеличение скорости приводит к расщеплению ассоциатов и значительному снижению вязкости вплоть до начала «плато». Затем разрывы зацеплений макромолекул приводят к дальнейшему сдвиговому разжижению. Эти соображения качественно объясняют наличие трех участков на кривой вязкости (рис. 3.16, *а*). При этом сила сцепления между гидрофобными группами должна быть меньше, чем между сегментами соседних макромолекул при зацеплении.

В рамках обобщенной модели течения коэффициент агрегации τ_c прямо пропорционален силе сцепления между частицами или макромолекулами, коэффициент вязкости Кэссона η_c обусловлен обтеканием отдельных частиц в системе, где агрегаты полностью разрушены и существуют только «первичные» частицы. Ясно, что существование двух видов контактов приводит к двум силам сцепления. Зацепления, в общем, разрываются позже, чем ассоциаты гидрофобных групп. «Первичные» частицы представлены как отдельными макромолекулами, так и анизометричными группами макромолекул, прочно связанных ассоциатами. Поэтому коэффициент η_c сравнительно высок при низких скоростях.

При высоких скоростях сдвига гидродинамические разрывающие силы достаточно велики, поэтому происходит разрушение ассоциатов вплоть до отдельных частиц, в данном случае макромолекул. «Первичные» частицы представлены только отдельными макромолекулами, и коэффициент вязкости Кэссона η_c уменьшается. Разрыв ассоциатов макромолекул происходит при большей силе сцепления, что соответствует большему значению коэффициента агрегации τ_c . На малом переходном участке скоростей сдвига слабые «гидрофобные» связи между частицами уже разрушены, а прочные связи между макромолекулами еще существуют. Поэтому размеры агрегатов практически не изменяются, что приводит к течению, сходному с ньютоновским. В общем, изменение режима течения связано с изменениями контактов между частицами или макромолекулами. Изменения коэффициентов обобщенного уравнения течения, согласующиеся с приведенными рассуждениями, показаны в табл. 3.6.

По-видимому, размер переходного ньютоновского участка зависит от соотношения числа сильных и слабых связей между частицами. При большом числе гидрофобных групп, приходящихся на макромолекулу, «ньютоновское плато» может превратиться в перегиб, поскольку «гидрофобные» связи продолжают разрываться на большом интервале скоростей. Действительно, в другой работе

Таблица 3.6. Коэффициенты реологического уравнения для водного раствора HASE-полимера. Звездочками отмечены значения, полученные при аппроксимации в интервале высоких скоростей сдвига

Кривая	Ромб		Треугольник		Точка	
Концентрация	0,8 г/дл		0,6 г/дл		0,4 г/дл	
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	2,9	6,2*	2,2	3,4*	0	1,7*
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,49	0,025*	0,49	0,062*	0,53	0,036*
χ , с ^{-1/2}	0,40	0,91*	1,1	0,91*	0	1,64*

[251] тех же авторов исследовались аналогичные HASE-полимеры с большим числом гидрофобных групп. На кривых вязкости в двойных логарифмических координатах (рис. 3.18) наблюдается перегиб, который является естественной границей между двумя режимами неньютоновского течения в районе низких скоростей и районе высоких скоростей сдвига.

Важно отметить, что в этих системах коэффициенты в обобщенном уравнении течения изменяются следующим образом при переходе от режима низких скоростей к режиму высоких скоростей сдвига: коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ увеличивается, коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ существенно уменьшается, коэффициент χ увеличивается. В представлениях обобщенной модели течения это означает, что увеличивается сила сцепления между единицами течения, а размеры первичных частиц уменьшаются. Также уменьшается вероятность спонтанного разрыва связей и увеличивается компактность ассоциатов.

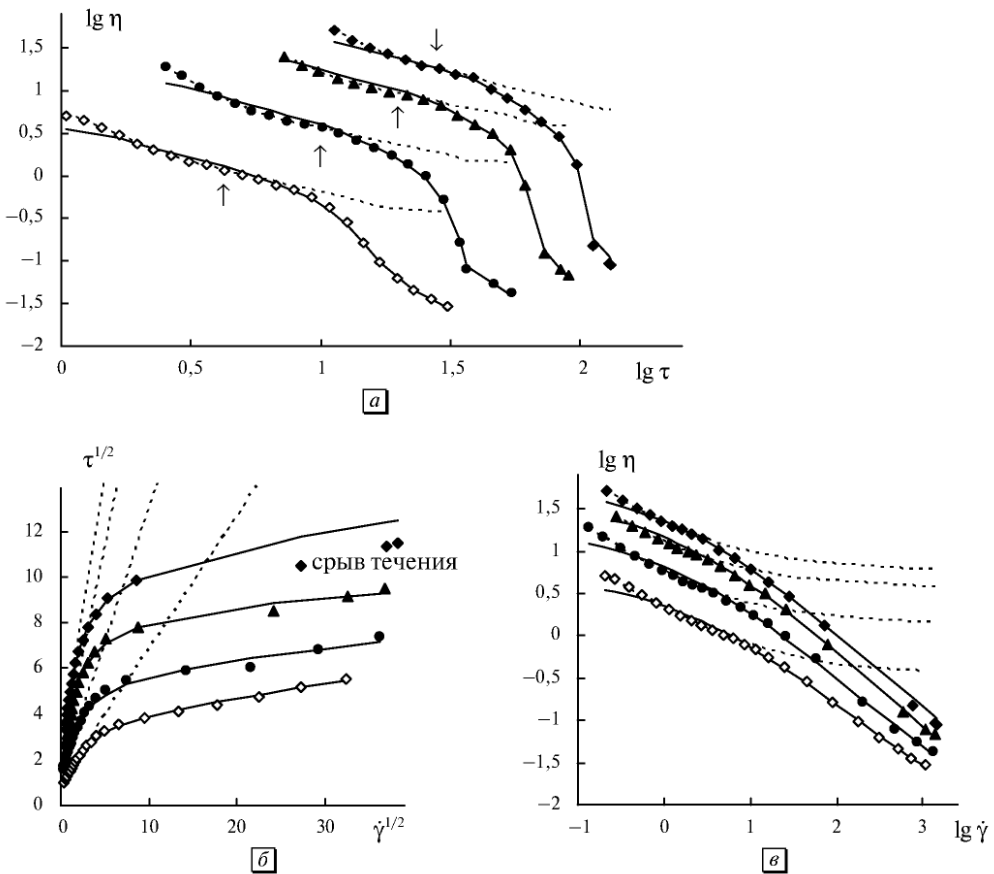


Рис. 3.18. Кривые вязкости водного раствора C20 HASE-полимера в двойных логарифмических координатах (a) и (v), кривые течения в корневых координатах (б) для различных концентраций полимера: 14 г/дл (ромб), 12 г/дл (треугольник), 10 г/дл (точка), 8 г/дл (открытый ромб). Данные из работы [251]. Стрелки отмечают границу интервалов аппроксимации (точку перегиба). Значения коэффициентов ОУТ в табл. 3.7

Таблица 3.7. Коэффициенты реологического уравнения для водного раствора C20 HASE-полимера. Звездочками отмечены значения, полученные при аппроксимации в интервале высоких скоростей сдвига

Кривая	Ромб		Треугольник		Точка		Открытый треугольник	
Концентрация	14 г/дл		12 г/дл		10 г/дл		8 г/дл	
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	2,2	10,9*	1,7	8,8*	1,2	5,8*	1,0	3,8*
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	2,4	0,051*	1,9	0,022	1,2	0,043	0,58	0,055
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	0,02	1,3*	0	1,3*	0,02	1,3*	0,14	1,7

3.4.4. Два режима вязкопластичного течения

Рассмотрим случай неньютоновского течения, где имеются два режима вязкопластичного течения без ярко выраженного переходного участка или перегиба кривой вязкости.

Такие системы встречаются среди суспензий волокон и эмульсий, а также в лиотропных полимерных жидких кристаллах [181, 234].

Во всех указанных примерах на участке низких скоростей сдвига наблюдается «прямая Кэссона», то есть имеется тенденция к образованию сплошной сетки частиц при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Причины изменения режима течения, по-видимому, связаны с изменением состояния контактов между частицами.

3.5. Описание полной реологической кривой

Полная реологическая кривая была впервые экспериментально получена для водной суспензии бентонита П. А. Ребиндером с сотрудниками [40, 41]. Изменение вязкости η на 6–8 порядков величины объяснялось постепенным разрушением структуры системы. В этой же работе были введены представления о наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры $\eta(0)$, которая соответствует верхнему плато на кривой течения, и о наименьшей ньютоновской вязкости η_∞ предельно разрушенной структуры. В монографии А. Я. Малкина и А. И. Исаева [9] представлена реконструкция одной из этих кривых — зависимость вязкости от напряжения сдвига (рис. 3.3). Эту зависимость называли полной реологической кривой, видимо, потому, что она описывает чрезвычайно большой спад вязкости и, кроме того, на кривой вязкости предполагаются три разных участка течения: ньютоновское плато на участках низких и высоких напряжений сдвига и «сдвиговое разжижение» на участке средних напряжений сдвига.

Дальнейшее развитие теория течения таких систем получила в работах Н. Б. Урьева [77], который детально рассмотрел переход от сплошной сетки (каркаса) частиц к отдельным агрегатам под действием сдвигового течения. Механизм течения рассматривался как последовательный распад структуры под действием возрастающей скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (или напряжения сдвига τ): в начале происходит разрыв связей между частицами с их последующим восстановлением

в потоке (вязкость $\eta(0)$), далее структура распадается на суперагрегаты, затем на агрегаты и, наконец, при бесконечно высокой скорости может происходить полный распад структуры.

В обзорной статье Барнеса [252] были рассмотрены структурированные жидкости со значительным уменьшением вязкости при увеличении скорости сдвига. В частности, приведена кривая вязкости для 10%-ной водной суспензии бентонита, реконструированная А.Я. Малкиным по работе П.А. Ребиндера 1955 года. Она воспроизведена на рис. 3.21, *а*. Эти экспериментальные

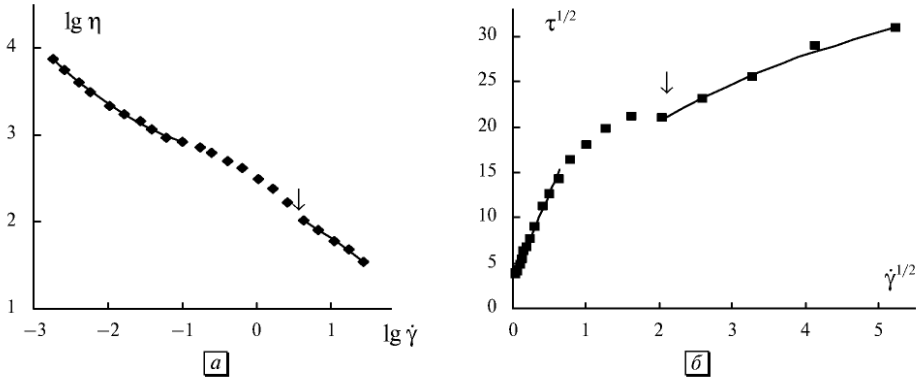


Рис. 3.19. Реологические характеристики водного раствора гидроксипропил-целлюлозы (лиотропный жидкий кристалл холестерического типа) 50 масс.%; кривая вязкости в двойных логарифмических координатах (*а*) и кривая течения в корневых координатах (*б*). Данные из работы [181]. Стрелка отмечает «особую» точку, повторяющуюся во всех опытах. При низких скоростях — «прямая Кэссона»

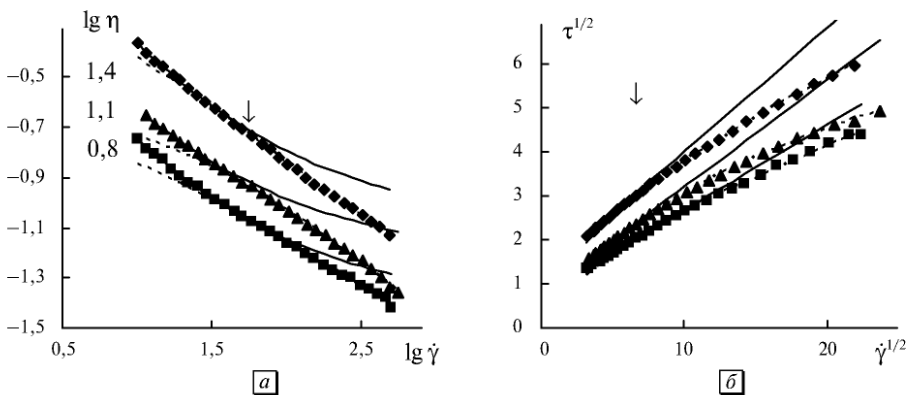


Рис. 3.20. Реологические характеристики эмульсии масла в воде в присутствии полисахарида: кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (*а*) и кривые течения в корневых координатах (*б*). Указана концентрация полисахарида *EPS*, объемная концентрация масла равна 0,4. Аппроксимация проводилась отдельно на участке низких скоростей сдвига (сплошная линия — «прямая Кэссона») и на участке высоких скоростей сдвига (пунктирная линия). Данные из работы [234]

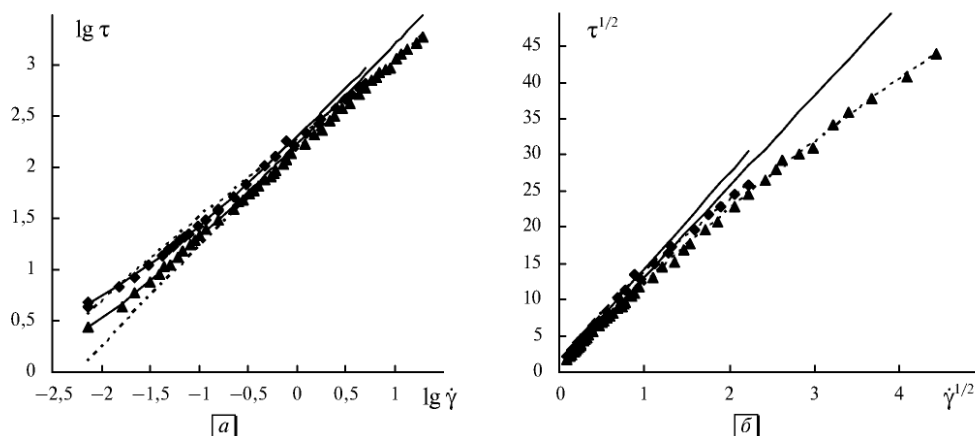


Рис. 3.21. Реологические характеристики суспензии виниловых волокон размером $1280 \times 11,3$ мкм в силиконовом масле при концентрации 0,0039 (треугольники) и 0,0077 (ромбы): кривые течения в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Аппроксимация проводилась отдельно на участке низких скоростей сдвига (сплошная линия — прямая Кэссона) и на участке высоких скоростей сдвига (пунктирная линия). Данные из работы [178]

результаты можно описать обобщенным уравнением течения (3.1). Наиболее полное представление о характере сдвигового течения подобных структурированных систем можно получить, используя четыре вида графиков, показанных на рис. 3.22.

Важно отметить, что величина коэффициента агрегации τ_c практически совпадает с тем напряжением сдвига, при котором происходит резкое снижение вязкости (отмечено на рисунках штрихпунктирной линией).

Значение $\tau_c^{1/2}$ обозначено на оси $\tau^{1/2}$ черным треугольником; оно практически совпадает со значением, экстраполированным по «прямой Кэссона» из области высоких скоростей сдвига. Таким образом, оценка предела текучести τ_y по интервалу спада вязкости [9] вполне согласуется с пониманием коэффициента агрегации τ_c как предельного напряжения сдвига при условии $\chi/\dot{\gamma}^{1/2} \rightarrow 0$. Это условие соблюдается ввиду малости коэффициента χ (табл. 3.8).

Течение суспензии бентонита достаточно хорошо описывается обобщенным уравнением течения на всем диапазоне реологических измерений (рис. 3.22), причем нет серьезных оснований говорить о наличии участков ньютоновского течения.

Аналогичные результаты (рис. 3.23, 3.24) можно получить для 0,2%-ного водного раствора полимера КАРБОПОЛ 980 и томатной пасты [252].

На полной реологической кривой раствора Карбопол 980 хорошо виден участок ньютоновского течения при низких скоростях сдвига (рис. 3.23, а). В принципе его не следует включать в интервал аппроксимации обобщенным уравнением течения, поскольку на ньютоновском участке исходные размеры агрегатов меньше критического и эти агрегаты не разрушаются в процессе сдвигового течения. При этом нельзя исключить объединение некоторых агрегатов при столкновениях с последующим быстрым разрушением аномально большого

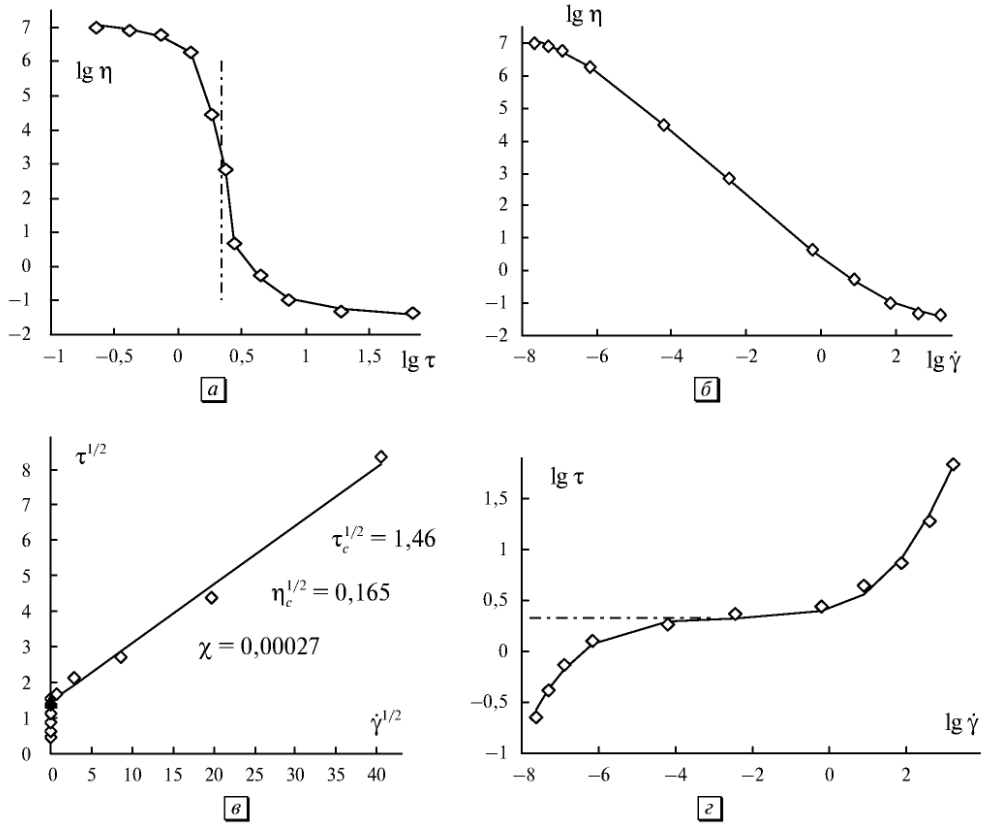


Рис. 3.22. Полная реологическая кривая 10%-ной водной суспензии бентонита. Данные из работы [252]

агрегата. Такое реологическое поведение можно сопоставить с явлением ползучести, когда связи между частицами образуются и сразу разрываются, причем средний размер агрегатов остается неизменным.

Это означает, что предельная вязкость η_∞ не достигается в этих опытах, то есть предельного разрушения структуры в измеренном интервале скоростей сдвига не происходит.

Аппроксимация по всем экспериментальным точкам показана сплошной линией на рис. 3.23, пунктирная линия соответствует аппроксимации на участке «сдвигового разжижения» (8 точек). Значения коэффициентов обобщенного уравнения течения отличаются незначительно, но значение предельной вязкости $\eta(0)$ существенно выше при выборе «правильного» интервала аппроксимации (табл. 3.8).

Поскольку весь участок спада вязкости (рис. 3.22, 3.23) описывается одним реологическим уравнением, нет смысла говорить о «твердообразном» и «жидкообразном» состоянии дисперсной системы. По-видимому, здесь существует одно равновесное состояние текучей дисперсной системы, а именно: псевдопластичное течение. Коэффициент χ по величине близок к нулю (табл. 3.8), что свидетельствует о большой рыхлости агрегатов. При условии $\chi = 0$ уменьшение

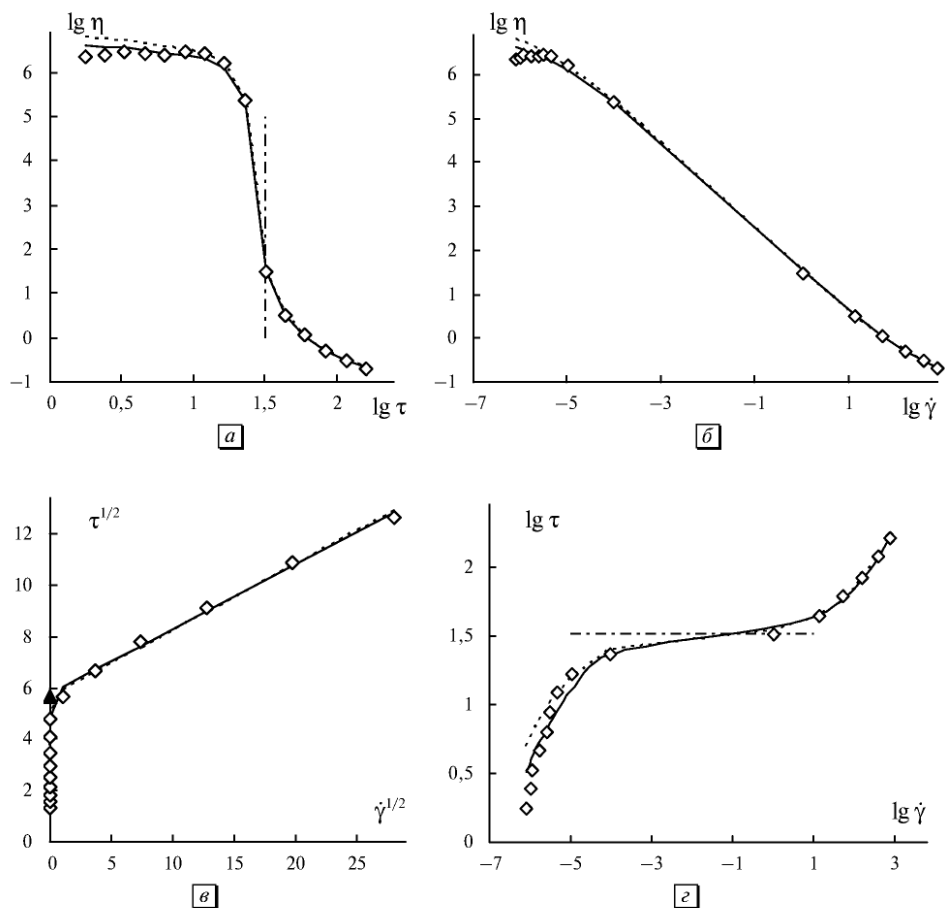


Рис. 3.23. Полная реологическая кривая водного раствора полимера 0,2% карбопол 980 в различных координатных осях. Пояснения в тексте и в табл. 3.8

Таблица 3.8. Реологические характеристики структурированных жидкостей (значения измеренных величин в системе СИ: Па, Па·с, с⁻¹). Указано число точек, использованных при аппроксимации

Вид структурированной жидкости	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	точки
10%-ная водная суспензия бентонита	1,46	0,165	0,00027	5376,7	все
0,2%-ный водный раствор полимера карбопол	5,79	0,251	0,00198	2918,0	все
	5,65	0,258	0,00136	4172,3	8
Томатная паста	14,53	0,742	0,00605	2402,8	все
	12,54	1,021	0,114	111,0	7

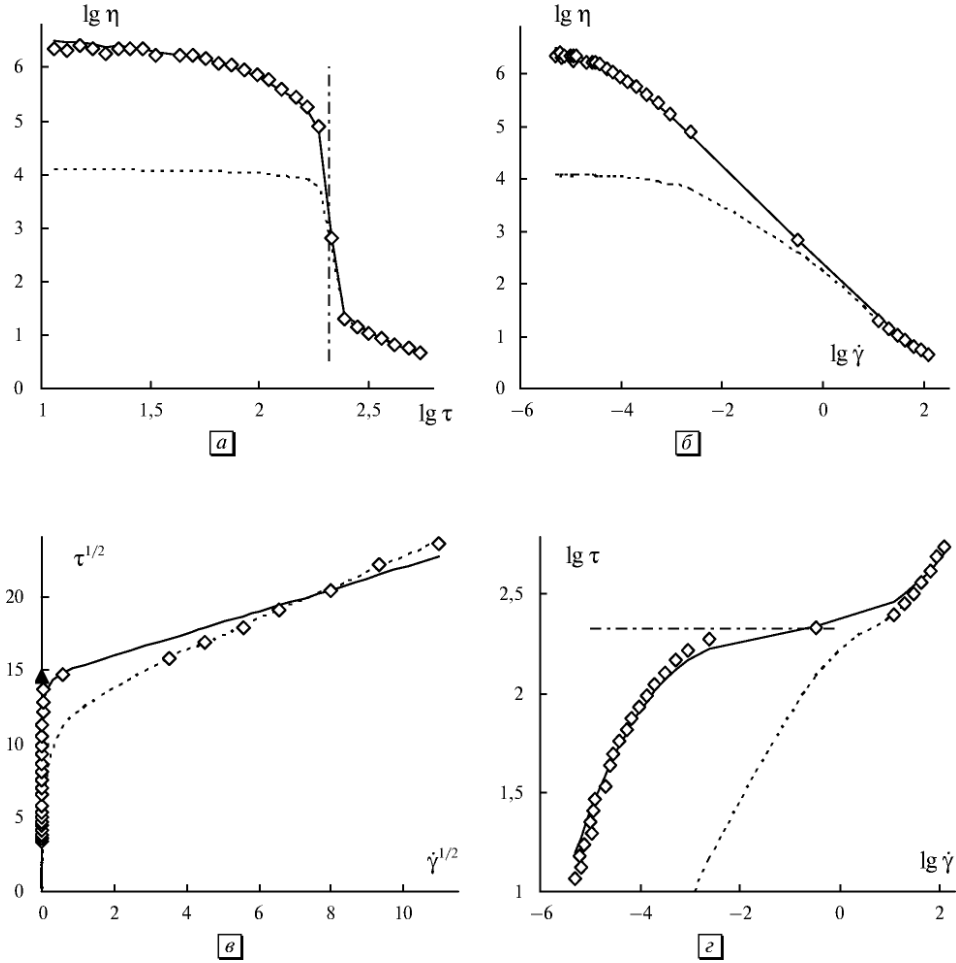


Рис. 3.24. Полная реологическая кривая суспензии томатной пасты в различных координатных осях. Пояснения в тексте и в табл. 3.8

скорости сдвига до нуля приводит к образованию сплошной сетки частиц и прекращению течения (вязкость $\eta \rightarrow \infty$).

На рис. 3.24 представлен анализ реологического поведения томатной пасты. Аппроксимация по всем экспериментальным точкам показана сплошной линией. Однако в корневых координатах явно выделяются семь точек на участке высоких скоростей сдвига (рис. 3.24, в). Если считать эти данные достоверными, то следует говорить об изменении характера течения и аппроксимировать эти точки отдельно (рис. 3.24, пунктирная линия). Судя по табл. 3.8, этот новый режим течения характеризуется более плотной упаковкой частиц в агрегатах, поскольку коэффициент χ существенно больше. Соответственно, резко уменьшается предельная вязкость $\eta(0)$, которая определяется формулой $\eta(0) = \tau_c^{1/2} / \chi + \eta_c^{1/2}$.

Легко видеть, что на рис. 3.23 и 3.24 отсутствует участок ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига, но имеется тенденция к ньютоновскому течению при низких скоростях сдвига.

Можно заключить, что причиной неньютоновского течения описанных структурированных систем является разрушение и формирование агрегатов в процессе сдвигового течения, что, в общем, совпадает со взглядами В. Оствальда, П. А. Ребиндера, Н. Б. Урьева. Поскольку в исходной системе до начала сдвигового течения уже существуют агрегаты частиц, то их распределение по размерам не обязательно совпадает с равновесным распределением, при котором реализуется псевдопластичное течение. Поэтому начальный участок течения в опыте с увеличением скорости сдвига отличается от участка более высоких скоростей, где в процессах разрушения-восстановления агрегатов формируется равновесное распределение агрегатов по размерам. Наличие в системе распределения агрегата, близкого к равновесному, позволяет описывать экспериментальные данные с помощью трехпараметрического обобщенного уравнения течения.

3.6. Физический смысл коэффициентов обобщенного уравнения течения

Для понимания физического смысла коэффициентов реологического уравнения необходимо установить их связь с физико-химическими свойствами и структурой системы. В пределах гидродинамического подхода, где реальная система уподобляется системе модельных цилиндров, получены уравнения для двух коэффициентов обобщенного уравнения течения $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$.

Аналитические зависимости двух коэффициентов от объемной концентрации Φ дисперсной фазы имеют следующий вид:

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{1 - k\Phi} \right]^A, \quad (3.5)$$

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2\Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (3.6)$$

$$\text{где } \tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{F}_A a_2}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a_2 \alpha - 1}, \quad a_2 = \frac{2A_2 + 1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{4}{3}. \quad (3.7)$$

Отсюда коэффициенты k , A , k_2 , A_2 , а также нормированная сила сцепления F_A могут быть рассчитаны по реологическим данным; принимая $F_A = F_s / \pi r^2$, где r — средний радиус частицы. Величина η_0 равна вязкости окружающей дисперсионной среды. Можно допустить, что уравнение (3.1) одинаковым образом описывает зависимость эффективной вязкости η от концентрации как в условиях неньютоновского течения при бесконечной скорости сдвига ($\eta_\infty = \eta_c$), так и в условиях ньютоновского течения при низкой концентрации дисперсной фазы ($\eta_N = \eta_c$), поскольку в обоих случаях агрегаты отсутствуют. Тогда получим соотношение

$$\eta_\infty = \eta_N = \eta_c = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-A^*}, \quad (3.8)$$

В таком случае коэффициенты k и A^* (где $A^* = 2A$) характеризуют гидродинамическое взаимодействие при движении отдельных частиц и не связаны с какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах. Выражение (3.8) совпадает по форме с известным уравнением Кригера — Догерти [24] для зависимости вязкости η суспензий от концентрации Φ .

В рамках кинетического подхода аналогом реальной дисперсной системы являются некие частицы, которые движутся в вязкой жидкости, образуя агрегаты при столкновениях и разделяясь на отдельные частицы за счет теплового движения и при воздействии растягивающих гидродинамических сил. Кинетические уравнения процессов разрушения и восстановления агрегатов получены методом, сходным с выводом уравнения Кросса [46], но с учетом ранее описанного гидродинамического подхода. Можно определить значения коэффициентов обобщенного уравнения течения через константы скоростей в кинетическом уравнении состояния, а именно:

$$\eta_{\infty}^{1/2} = \eta_c^{1/2}, \quad (3.9)$$

$$\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1, \quad (3.10)$$

$$\tau_c^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1). \quad (3.11)$$

Здесь N_2 — число частиц, объединенных в агрегаты, N — полное число частиц в единице объема, \tilde{k}_2 — константа скорости формирования агрегатов, \tilde{k}_0 — константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, \tilde{k}_1 — константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил. В равновесном состоянии течения скорость агрегирования равна нулю, то есть $(dN_2/dt) = 0$.

Коэффициент $\eta_c^{1/2}$ не определяется через константы скоростей кинетического уравнения, поскольку относится к обтеканию системы отдельных частиц вязкой дисперсионной средой (имеется только гидродинамическое взаимодействие между частицами). Коэффициент Кэссона $\tau_c^{1/2}$ прямо пропорционален константе скорости формирования агрегатов \tilde{k}_2 и обратно пропорционален константе скорости разрушения агрегатов под действием гидродинамических сил (\tilde{k}_1).

Коэффициент χ выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата (например, под действием теплового движения частиц или в результате соударений агрегатов) и скоростью разрушения агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил. Если спонтанного разрушения агрегатов не происходит, то $\tilde{k}_0 = 0$, что приводит к обычному уравнению Кэссона.

Относительное число частиц, объединенных в агрегаты, можно выразить соотношениями:

$$\frac{N_2}{N_2(0)} = \frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} = \frac{1}{(\tilde{k}_1 / \tilde{k}_0) \dot{\gamma}^{1/2} + 1} = \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^{1/2} / \chi}. \quad (3.12)$$

Обобщенное уравнение течения (ОУТ) является трехпараметрическим, получено из микрореологической модели, справедливо на всем интервале

скоростей сдвига, где наблюдаются псевдопластичное или пластичное реологическое поведение. Оно способно заменить собой все другие известные трехпараметрические реологические уравнения, предназначенные для описания пластичного и псевдопластичного течения. Поэтому на первый план выходят физический смысл и теоретическое описание трех коэффициентов ОУТ.

Данные [152] для водной суспензии латекса *GR-S-X-667* и данные [153] для водной суспензии латекса *Neoprene Type 60* показаны в корневых координатах ($\tau^{1/2}, \dot{\gamma}^{1/2}$) на рис. 3.25. Нижние кривые течения представляют собой прямые линии, то есть описываются обычным уравнением Кэссона. Верхние кривые описываются обобщенным уравнением течения при $\chi > 0$. Таким образом, при малой объемной концентрации система находится в состоянии нелинейного пластичного течения, а при высокой концентрации — в состоянии псевдопластичного течения. Рассчитанные значения коэффициентов приведены в табл. 3.9. При очень низкой концентрации в этих дисперсных системах наблюдается ньютоновское течение. В работах [152, 153] приведены табличные значения вязкости как для неньютоновского, так и для ньютоновского режимов течения.

Поэтому можно получить общую кривую для предельной относительной вязкости $\eta_{\infty}(\Phi)$, которая описывает экспериментальные результаты как в районе ньютоновского течения (η_N), так и в районе неньютоновского течения (η_c). Расчет проводился по формуле (3.8).

Графики для латекса *GR-S* ($k = 1,5; A^* = 1,6$) и латекса *Neoprene* ($k = 1,8; A^* = 1,7$) показаны на рис. 3.26, границу между видами течения отмечает стрелка.

Силу сцепления между частицами можно оценить по уравнениям (3.6–3.7); типичные графики представлены на рис. 3.27. Предполагая, что разрушение агрегата происходит путем разрыва связи между двумя соседними частицами, можно ввести силу сцепления в виде $F_s = \bar{F}_A \cdot \pi r^2$, где r — усредненный радиус частицы. Рассчитанные для различных суспензий значения $\tau_{0c}^{1/2}$, k_2 , A_2 , \bar{F}_A и F_s представлены в табл. 3.10.

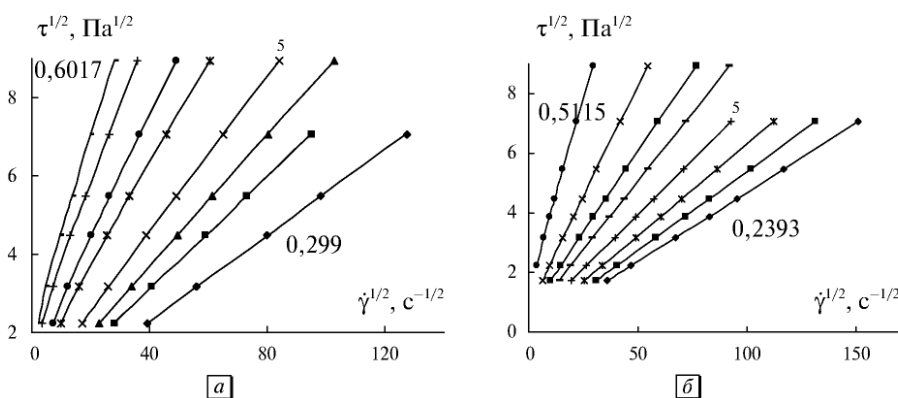


Рис. 3.25. Экспериментальные значения и теоретические кривые течения в корневых координатах для латекса *GR-S-X-667* (а) и латекса *Neoprene Type 60* (б) при различной объемной концентрации дисперсной фазы Φ . Указаны самые высокие и низкие концентрации, пояснения в табл. 3.9

При построении обобщенной модели течения не вводились какие-либо ограничения на размер, форму и специфику взаимодействия первичных частиц суспензии. Сравнение с экспериментальными реологическими данными показало, что модель течения справедлива для частиц различного происхождения с размерами от нанометров до десятков микрометров, сферических, продолговатой или плоской формы, которые диспергированы в водной среде, в органических жидкостях, в полимерных матрицах. Обобщенное уравнение течения можно использовать для описания как моодисперсных систем, так и систем, в которых частицы имеют большой разброс в размерах (см. гл. 7).

Обобщенная модель течения применима для анализа течения систем, которые обычно описывают с помощью модели «твердых» (или «мягких») сфер, в частности, для систем с частицами, имеющими двойной электрический слой.

Таблица 3.9. Коэффициенты ОУТ для водного раствора латекса GR-S-X-667 ($r=0,07$ мкм) и водного раствора латекса Neoprene Type 60 ($r=0,05$ мкм), в СИ

<i>GR-S-X-667</i>				<i>Neoprene Type 60</i>			
Φ	χ	τ_c	η_c	Φ	χ	τ_c	η_c
0,299	0	0,0073	0,003	0,2393	0	0,0025	0,0022
0,397	0	0,0514	0,0052	0,2821	0	0,009	0,0028
0,4398	0	0,114	0,007	0,3263	0	0,283	0,0038
0,4876	6,61	0,611	0,0096	0,3713	0	0,0829	0,0054
0,539	8,33	3,463	0,0145	0,4147	1,38	0,254	0,0084
0,5603	3,83	3,31	0,0218	0,4429	0,81	0,495	0,0116
0,5866	1,41	4,619	0,0369	0,4617	1,39	0,904	0,0217
0,6017	0,95	6,315	0,0537	0,5115	1,42	3,572	0,0579

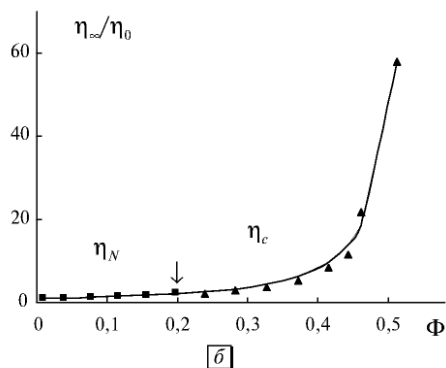
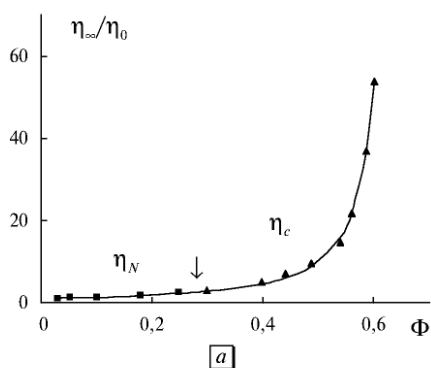


Рис. 3.26. Зависимость относительной предельной вязкости от объемной концентрации дисперсной фазы Φ для латекса GR-S-X-667 (а) и латекса Neoprene Type 60 (б)

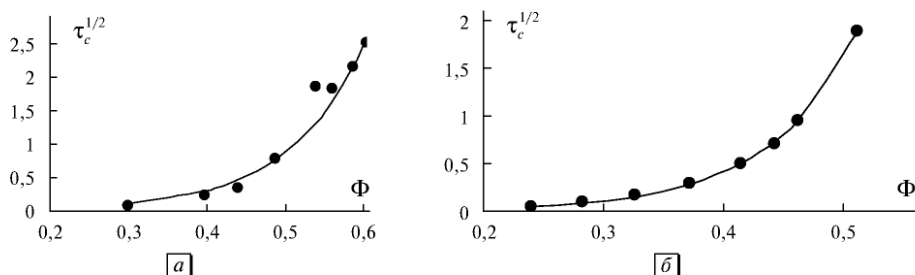


Рис. 3.27. Зависимость корня коэффициента агрегации от объемной концентрации дисперсной фазы Φ для латекса GR-S-X-667 (а) и латекса Neoprene Type 60 (б)

Полистироловый латекс в растворе NaCl [162] демонстрирует неньютоновское течение для фракции с наименьшим радиусом частиц (0,044 мкм). Кривые течения в корневых координатах показаны на рис. 3.28, а. Характеристики для каждой кривой представлены в табл. 3.11.

Величина коэффициента агрегации τ_c закономерно снижается с ростом концентрации электролита (ионной силы раствора), соответственно снижается структурная часть вязкости суспензии. Этот результат можно объяснить уменьшением размеров агрегатов по мере уменьшения толщины двойного электрического слоя. Коэффициент вязкости η_c практически не зависит от концентрации C электролита, поскольку эта часть вязкости определяется только обтеканием отдельных частиц вязкой дисперсионной средой.

Таблица 3.10. Коэффициенты k_2 , A_2 , $\tau_{0c}^{1/2}$, нормированная сила сцепления \bar{F}_A и сила сцепления F_s между частицами для различных дисперсных систем (размерность системы единиц СИ)

Система	r , мкм	k_2	A_2	$\tau_{0c}^{1/2}$	\bar{F}_A	τF_s	η_0
Суспензия латекса GR — X [152]	0,07	0,035	292,9	0,005	0,00365	$5,6 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Суспензия латекса НЕОПРЕН [153]	0,05	0,045	300,0	0,002	0,0005	$7,7 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Латекс полиметилметакрилата в силиконовом масле [124]	0,318	0,010	293,1	0,746	2934	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0,18
Деионизированный полистироловый латекс в воде [128]	0,11	0,012	293,0	0,848	3783	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Латекс полиметилметакрилата в н-гексадекане [166]	0,4	0,035	293,1	0,507	1352	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Полиэтиленовая пудра в полиэфирной смоле [154]	20	0,073	142,9	0,146	54,3	$6,8 \cdot 10^{-8}$	0,939

Рассмотрим поведение коэффициентов реологического уравнения на примере водной суспензии порошка оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, стационарное течение которой исследовано в [253]. Частицы имеют почти сферическую форму, средний диаметр 0,43 мкм, вязкость воды при температуре измерения 15°C равна 1,14 мПа·с. Концентрация электролита NaCl равна 10^{-2} М. ζ -потенциал частиц был измерен в разбавленной суспензии в соответствии с величиной pH раствора (данные в табл. 3.12). Экспериментальные данные [253] и рассчитанные кривые показаны на рис. 3.28, б.

Как указывалось авторами [253], увеличение величины ζ -потенциала приводит к увеличению электростатического отталкивания частиц и к уменьшению силы взаимодействия между частицами. Действительно, увеличение электрокинетического потенциала от 18 до 25,5 мВ приводит к значительному уменьшению коэффициента агрегации τ_c , который прямо пропорционален силе сцепления между частицами. Величина коэффициента вязкости Кэссона

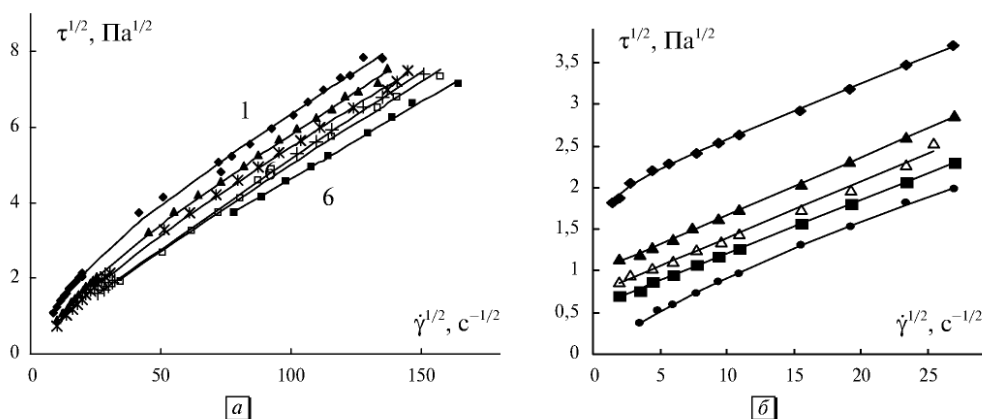


Рис. 3.28. Экспериментальные значения и теоретические кривые течения в корневых координатах для монодисперсного латекса при различной концентрации NaCl (а) и водной суспензии оксида алюминия (б)

Таблица 3.11. Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения от концентрации электролита для водной суспензии монодисперсного латекса при постоянной объемной концентрации дисперсной фазы $\Phi = 0,26$

Система	Номер кривой	Ионная сила, моль Na/л	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
Монодисперсный латекс полистирола в растворе электролита NaCl [162] $\Phi = 0,26$ $r = 0,044$ мкм	1	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,54	0,042	20
	2	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,13	0,042	32
	3	$5 \cdot 10^{-3}$	1,96	0,041	40
	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,86	0,045	28
	5	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,14	0,042	45
	6	$1 \cdot 10^{-1}$	0,70	0,040	12

Таблица 3.12. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии оксида алюминия при объемной концентрации $\Phi = 0,175$ и разном значении ζ -потенциала

ζ -потенциал, мВ	18	21,5	23,5	25,5	29,5
pH	7,98	7,75	7,58	7,41	6,97
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	1,98	0,97	0,73	0,58	1,38
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,065	0,069	0,067	0,064	0,044
χ , с ^{-1/2}	0,209	0	0	0,042	18,8
Символы кривой	ромб	треуг.	откр. треуг.	квадрат	круг

η_c практически постоянна, поскольку его значение не зависит от степени агрегации частиц в системе, а связано с потерями энергии при обтекании отдельных частиц (табл. 3.12).

Исключением является поведение суспензии при ζ -потенциале частиц, равном 29,5 мВ, кривая течения которого резко отличается от кривых, расположенных на графике выше.

Эти и другие примеры показывают, что, по крайней мере, два коэффициента (τ_c , η_c) реологического уравнения изменяются в хорошем соответствии с изменениями физико-химических свойств системы.

К сожалению, нет возможности сравнить рассчитанные силы сцепления с независимыми измерениями сил между частицами в этих же системах.

Однако можно сравнить полученные результаты с расчетами сил сцепления в других системах. В статье [120] приводятся данные для энергии и сил взаимодействия двух сферических полистироловых частиц (со средним радиусом около 1 мкм), которые окружены двойным электрическим слоем. Энергия отталкивания рассчитана для малого эффективного поверхностного потенциала (равного ζ -потенциалу в водном растворе 0,5 М NaCl). Энергия притяжения рассчитана для константы Гамакера, полученной из спектральных данных. Помимо полной энергии взаимодействия рассчитаны значения максимальной силы притяжения в районе вторичного минимума для различных значений толщины адсорбционного слоя δ (от 0,26 до 0,5 нм). Эти максимальные силы притяжения находятся в интервале от $9,2 \cdot 10^{-11}$ Н (для $\delta = 0,26$ нм) до $5,5 \cdot 10^{-11}$ Н (для $\delta = 0,5$ нм). Максимальная сила притяжения F_m может быть сопоставлена с силой сцепления F_s между двумя частицами в агрегате (рис. 3.29).

Сила сцепления F_s , рассчитанная нами для деионизированного полистиролового латекса в воде (по реологическим данным Кригера [128]), имеет сходный порядок величины, а именно: $1,4 \cdot 10^{-10}$ Н.

Графики на рис. 3.29 поясняют происхождение силы сцепления между частицами. В химии принято рассматривать энергию связи как величину энергии, необходимую для полного разрыва двух частей молекулы. Разрыв происходит, если в систему поступает энергия, большая по величине, чем энергия связи. В структурной модели разрыв связи между двумя частицами наступает под действием внешней силы, превышающей силу сцепления между частицами. Эта гидродинамическая сила, как показано в разд. 1.4, в одном положении

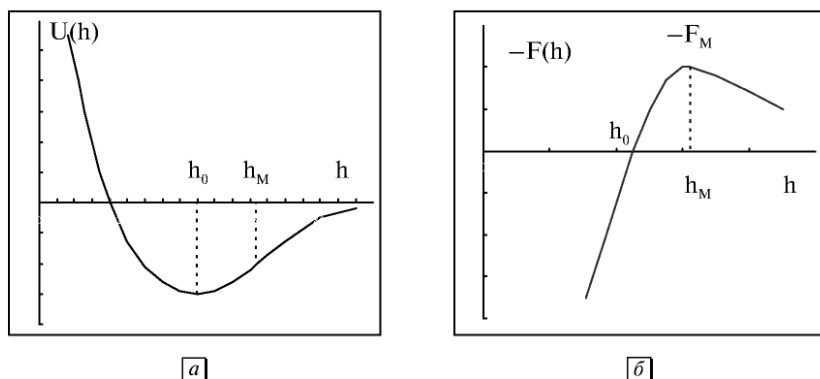


Рис. 3.29. Схематическое представление энергии взаимодействия (а) и силы взаимодействия между частицами (б). Указана максимальная сила притяжения F_M

сближает частицы в агрегате, в другом положении агрегата разрывает частицы. Соответствующие изображения дублетов и больших агрегатов приведены, например, в работах [258, 259]. В приближении твердых сфер амплитуда гидродинамической силы выражается [259] формулой $F = 3/2\pi\eta D_F^2 \dot{\gamma}$, где D_F — размер агрегата-флокулы.

3.7. Бимодальная суспензия и физический смысл коэффициента χ

Поведение коэффициента χ при изменении концентрации дисперсной фазы или содержания электролита часто не является монотонным. Однако понятно, что структурная часть вязкости $\tau_c^{1/2}/(\chi + \dot{\gamma}^{1/2})$ существенно увеличивается при уменьшении величины χ вплоть до бесконечно большой величины при $\chi = 0$,

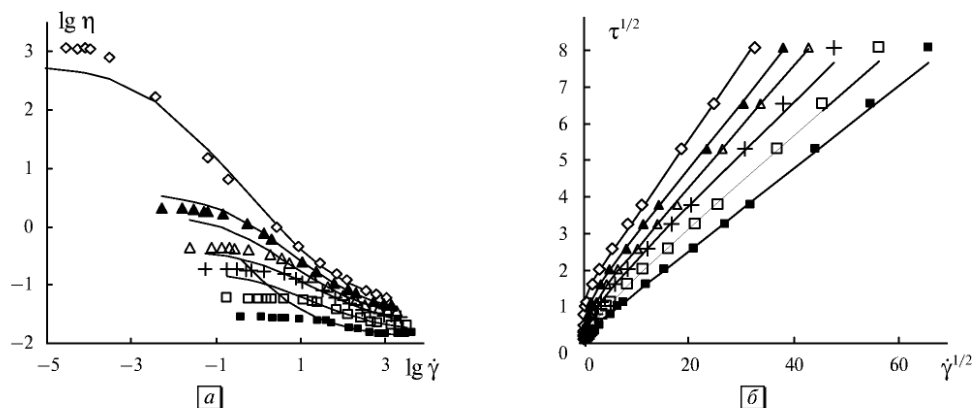


Рис. 3.30. Реологическое поведение монодисперсной суспензии латекса 84: зависимость вязкости от скорости сдвига (а); кривые течения в корневых координатах (б). Пояснения в табл. 3.13

когда скорость сдвига бесконечно мала (явление пластичного течения). Определенную ясность в понимание смысла коэффициента χ можно внести, изучая бимодальные суспензии.

Будем использовать экспериментальные данные, полученные [240] для двух монодисперсных суспензий полистиролового латекса и их бимодальной суспензии: гидродинамический радиус 141 нм для латекса 141 и радиус 84 нм для латекса 84.

Отмечается тенденция к регулярному увеличению коэффициентов $\tau_c^{1/2}$, $\eta_c^{1/2}$ с увеличением объемной концентрации Φ в монодисперсных суспензиях, а также нерегулярное изменение коэффициента χ с возможным максимумом. Такое поведение уже отмечалось и соответствует уравнениям обобщенной модели течения. Поведение реологических коэффициентов при исследовании бимодальной суспензии отобразено на рис. 3.33.

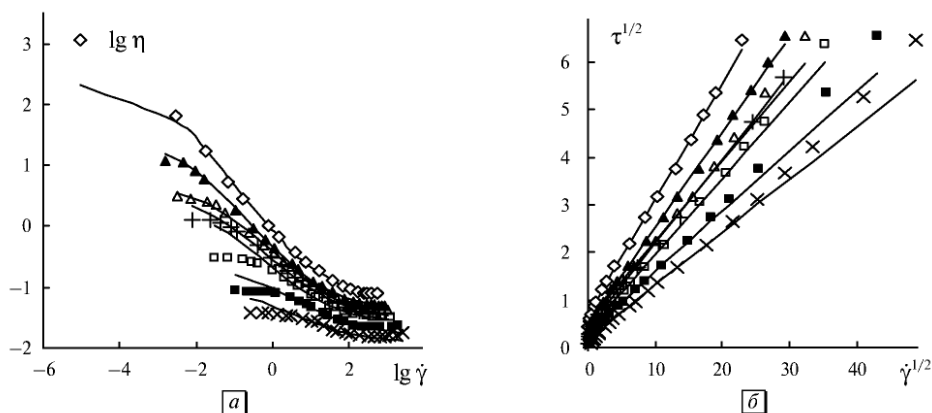


Рис. 3.31. Реологическое поведение монодисперсной суспензии латекса 141: зависимость вязкости от скорости сдвига (а); кривые течения в корневых координатах (б). Пояснения в табл. 3.14

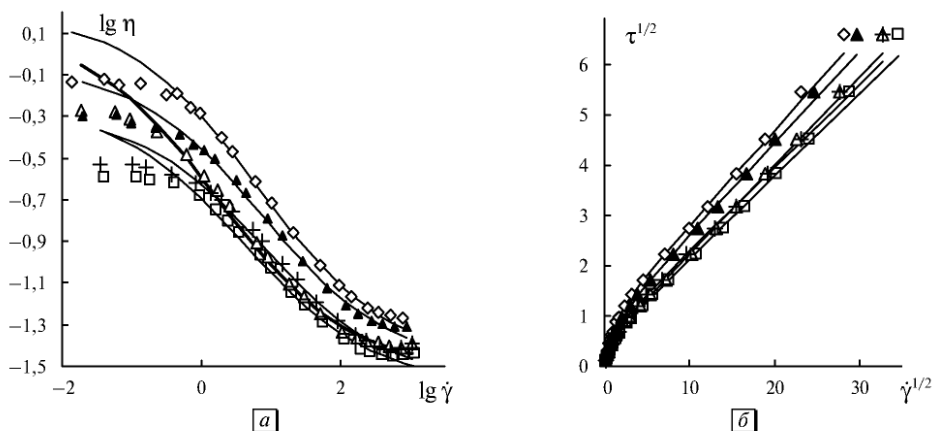


Рис. 3.32. Реологическое поведение бимодальной суспензии смеси латекса 84 и латекса 141: зависимость вязкости от скорости сдвига (а); кривые течения в корневых координатах (б). Пояснения в табл. 3.15

Таблица 3.13. Коэффициенты обобщенного уравнения течения монодисперсной суспензии латекса 84

Φ	0,634	0,603	0,582	0,562	0,517	0,473
$\tau_c^{1/2}$	1,39	1,29	0,997	1,09	0,691	0,256
$\eta_c^{1/2}$	0,208	0,177	0,165	0,139	0,125	0,113
χ	0,059	0,710	0,859	2,17	2,37	0
символ	ромб	черн. треугол.	треугол.	крест	квадрат	черн. квадрат

Таблица 3.14. Коэффициенты обобщенного уравнения течения монодисперсной суспензии латекса 141

Φ	0,634	0,603	0,593	0,582	0,562	0,517	0,473
$\tau_c^{1/2}$	0,707	0,520	0,594	0,445	0,368	0,367	0,233
$\eta_c^{1/2}$	0,241	0,200	0,167	0,176	0,160	0,126	0,110
χ	0,046	0,100	0,295	0,258	0,255	1,02	1,11
символ	ромб	черный треугол.	треугол.	крест	квадрат	черный квадрат	косой крест

Таблица 3.15. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензий с разным соотношением долей крупных и мелких частиц (латекс 141/латекс 84) при постоянной полной концентрации дисперсной фазы $\Phi = 0,582$

141/84	100/0	90/10	75/25	50/50	25/75	10/90	0/100
$\tau_c^{1/2}$	0,445	0,501	0,559	0,747	0,910	1,04	0,997
$\eta_c^{1/2}$	0,176	0,175	0,162	0,163	0,179	0,184	0,165
χ	0,258	0,516	0,950	1,325	1,207	0,980	0,859
символ		квадрат	крест	треугол.	черн. треугол	ромб	

Коэффициент $\eta_c^{1/2}$ практически не изменяется, как и следует из уравнения $\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{1 - k\Phi} \right]^4$ при постоянной объемной концентрации Φ и при постоянстве параметров гидродинамического взаимодействия частиц k и A . Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ увеличивается, поскольку пропорционален числу частиц N в суспензии. В первом приближении можно записать для монодисперсной суспензии сферических частиц $\tau_c^{1/2} = BN \tilde{k}_2 / \tilde{k}_1 = B(\Phi/4/3\pi r^3)(\tilde{k}_2/\tilde{k}_1)$. Тогда коэффициент $\tau_c^{1/2}$ обратно пропорционален радиусу частицы в кубе (r^3).

Однако эта зависимость может быть только приближенной, поскольку силы сцепления между частицами разных размеров, в общем, различны. Пренебрегая

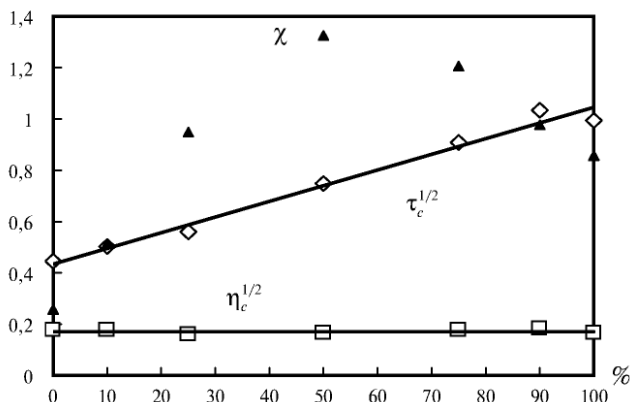


Рис. 3.33. Изменение коэффициентов реологического уравнения (ОУТ) при увеличении объемной доли (%) латекса 84 в бимодальной суспензии смеси латекса 84 и латекса 141 при постоянной полной объемной концентрации $\Phi = 0,582$. Прямые — линии «трендов»

этим обстоятельством, можно получить следующее уравнение для бимодальной суспензии сферических частиц:

$$\tau_c^{1/2} = B(N_{141} + N_{84})\tilde{k}_2/\tilde{k}_1 = B(\Phi/4/3\pi)(\tilde{k}_2/\tilde{k}_1)[1/r_{141}^3 + (1/r_{84}^3 - 1/r_{141}^3)\Phi_{84}].$$

Если полная концентрация Φ постоянна, то коэффициент $\tau_c^{1/2}$ увеличивается прямо пропорционально концентрации мелкой фракции Φ_{84} , что видно на рис. 3.33.

Коэффициент χ имеет максимальную величину при примерно равном соотношении крупной и мелкой фракции частиц; известно [240, 260], что при этом соотношении может возникать наиболее плотная упаковка частиц в агрегатах. Нулевое значение χ соответствует неограниченному агрегату (сплошной сетке) и, соответственно, пластичному течению с предельным напряжением сдвига. Поэтому можно предположить, что значение χ увеличивается с увеличением компактности агрегата, а уменьшение χ соответствует более рыхлой структуре агрегата.

Спонтанное разрушение агрегатов происходит независимо от скорости течения и может быть связано с отрывом частиц от поверхности агрегата в результате теплового (броуновского) движения частиц. При этом в агрегате будут удерживаться преимущественно те частицы, которые связаны с несколькими соседними. Поэтому с увеличением вероятности отрыва и, соответственно, увеличением величины \tilde{k}_0 агрегаты будут становиться более компактными или менее рыхлыми. Поэтому будем называть коэффициент χ коэффициентом компактности агрегата частиц (или ассоциата макромолекул).

Связь строения агрегата частиц с величиной коэффициента компактности χ показана на рис. 3.34.

Анализ поведения бимодальной суспензии коллоидных частиц показал, что величина χ действительно увеличивается при уравнивании объемных концентраций в смеси крупных и мелких частиц. Это согласуется с представлениями

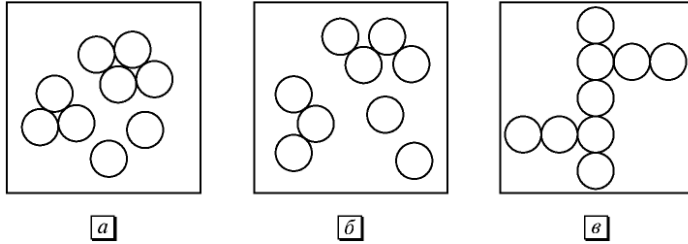


Рис. 3.34. Переход от компактных (а) к рыхлым (б) агрегатам частиц при постоянном числе частиц (постоянной объемной концентрации), который сопровождается уменьшением коэффициента χ . В предельном случае (в) сетка частиц заполняет рабочее пространство вискозиметра и величина χ равна нулю

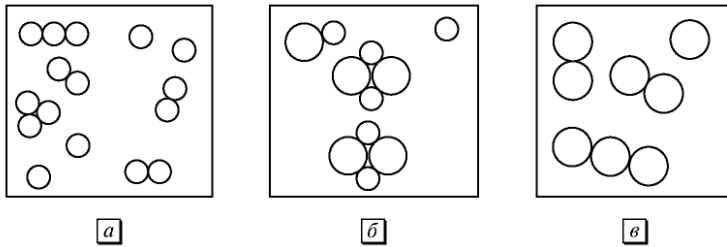


Рис. 3.35. Переход от монодисперсной системы мелких частиц (а) к бимодальной системе частиц (б) и к монодисперсной системе крупных частиц (в) при постоянной объемной концентрации Φ . Коэффициент χ становится максимальным в бимодальной системе (б)

об увеличении компактности агрегатов, что связано с размещением мелких частиц в зазорах между более крупными частицами (рис. 3.35).

По изложенным здесь результатам можно предположить, что коэффициент χ является показателем компактности или рыхлости агрегатов частиц в структурированной суспензии. Предельно рыхлое состояние — сетка частиц при $\chi = 0$. Высокая вероятность спонтанного разрыва частиц и, соответственно, высокая компактность агрегатов приводят к большим значениям коэффициента компактности χ .

3.8. Сдвиговое расслоение

Известно [14, 204, 206, 213, 216, 217], что в растворах коллоидных ПАВ при определенной концентрации электролита формируются цилиндрические мицеллы, которые достигают значительной длины, изгибаются и способны сцепляться между собой. Их назвали червеобразными мицеллами, или «живыми полимерами». В стационарном сдвиговом течении обнаружено необычное явление [171]: после ньютоновского течения при малых скоростях сдвига происходит быстрое снижение вязкости η при почти постоянном значении напряжения сдвига τ .

Такое условное τ -плато может простирается на несколько порядков величины скорости сдвига $\dot{\gamma}$, затем появляется новый участок неньютоновского течения, где τ увеличивается с ростом $\dot{\gamma}$ (рис. 3.36, а).

Оказалось, что в районе τ -плато наблюдается сдвиговое расслоение вещества, то есть вблизи стенки ячейки появляется новый слой вещества с более высокой скоростью сдвига $\dot{\gamma}_2$, который отличается по структурным свойствам от соседнего слоя с более низкой скоростью сдвига $\dot{\gamma}_1$ (рис. 3.36, б). При контролируемой скорости сдвига (CR) регистрируется немонотонная кривая течения, спадающий участок которой относят к неустойчивости течения. Доля слоя с высокой скоростью $\dot{\gamma}_2$ увеличивается по мере увеличения задаваемой скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (рис. 3.36, б). При контролируемом напряжении сдвига (CS) слой со скоростью сдвига $\dot{\gamma}_2$ достаточно быстро растет с течением времени после небольшого увеличения величины задаваемого τ . Таким образом, сосуществуют слои с разной структурой и вязкостью.

В рамках предложенной структурной реологической модели сдвиговое расслоение можно объяснить как переход от одного режима течения к другому, обусловленный изменением структуры системы при достижении некоторой критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_1$ (рис. 3.36). При этой скорости изменяются характер контактов-зацеплений и, соответственно, форма и размеры ассоциатов мицелл. Увеличение упорядоченности мицелл приводит к анизотропии ве-

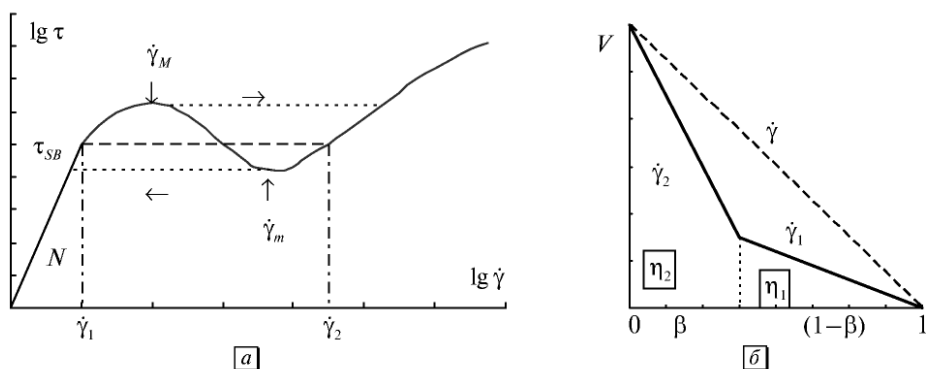


Рис. 3.36. Типичная кривая течения в двойных логарифмических координатах (а) и идеализированный профиль скорости в зазоре между коаксиальными цилиндрами (б). Ньютоновское течение наблюдается примерно до скорости $\dot{\gamma}_1$, затем наблюдается «волнообразное» изменение $\tau(\dot{\gamma})$ вплоть до $\dot{\gamma}_2$, при более высоких скоростях система демонстрирует неньютоновское течение. Штриховой линией обозначено условное τ плато, в пределах которого существует сдвиговое расслоение. Пунктирной линией обозначены участки скачкообразного увеличения скорости сдвига при крайне малом увеличении напряжения сдвига в режиме «контролируемого напряжения» (CS), «волна» соответствует реальным экспериментальным данным в режиме «контролируемой скорости сдвига» (CR). Ширина зазора принята равной единице, коэффициент β соответствует доле слоя с высокой скоростью сдвига $\dot{\gamma}_2$

щества, действительно, близкой к жидкокристаллическому (нематическому) состоянию.

Типичный пример кривой течения с τ -псевдоплато приведен в работе [254] и показан на рис. 3.37. Нами использовано определение «псевдоплато», поскольку в CS-методе скачок скорости сдвига сопровождается небольшим увеличением величины τ . Цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) представляет собой классическое катионное ПАВ. Уже при низких концентрациях СТАВ добавление соли (например, KBr) облегчает рост червеобразных, гибких мицелл. Оптические исследования в районе сдвигового расслоения показали различные оптические характеристики двух слоев в зазоре между коаксиальными цилиндрами. Неньютоновский участок течения описывается обобщенным уравнением течения: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$.

Участок «волны» (при CR-методе), или участок τ -псевдоплато (при CS-методе) является переходным между ньютоновским течением и пластичным

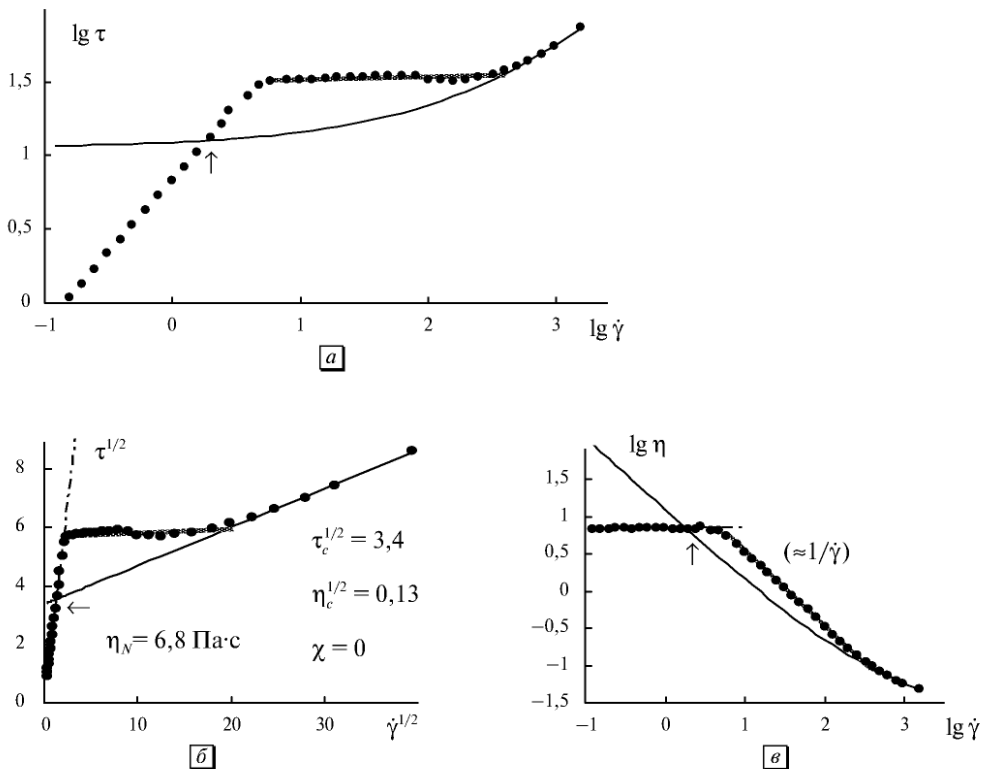


Рис. 3.37. Реологическое поведение раствора цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) в тяжелой воде (D_2O) при 32°C : *a* — кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах; *в* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, штрихпунктирная линия — ньютоновскому течению, широкая серая линия обозначает τ -псевдоплато. Стрелка указывает на точку, где ньютоновская прямая пересекается с кривой пластичного течения

Таблица 3.16. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водного 18%-ного мицеллярного раствора СТАВ при различных температурах

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

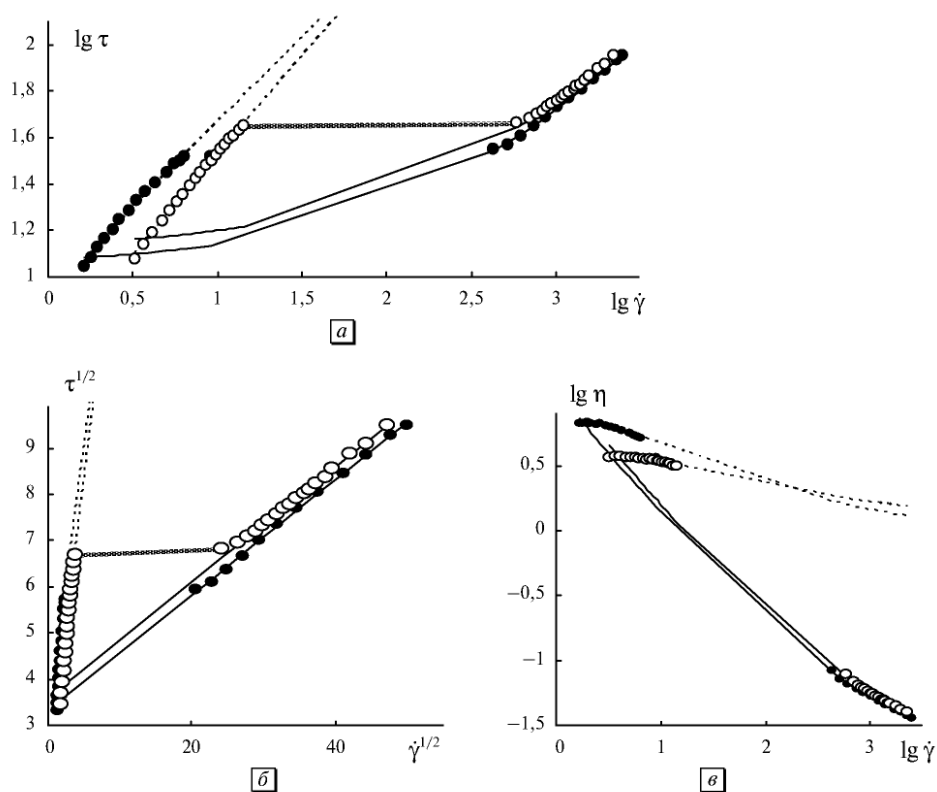


Рис. 3.38. Реологическое поведение раствора цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) при концентрации 18 % в тяжелой воде (D_2O) при 32 °C (точка) и при 34 °C (кружок): а — кривая течения в двойных логарифмических координатах; б — кривая течения в корневых координатах; в — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, пунктирная линия — псевдопластичному течению, широкая серая линия обозначает τ -псевдоплато

течением ($\chi = 0$). На рис. 3.37, б указаны вязкость ньютоновской жидкости и коэффициенты обобщенного уравнения течения (в единицах системы СИ).

В общем, переход от ньютоновского к псевдопластичному течению часто наблюдается в дисперсных и полимерных системах. Однако переходный участок обычно мал и не наблюдается резкое изменение структуры вещества.

В данном случае «быстрое» течение не возникает в «точке пересечения» кривых течения (стрелка на рис. 3.37), как можно было бы ожидать. Это означает, что ньютоновский режим сохраняется при скоростях сдвига, где уже должен

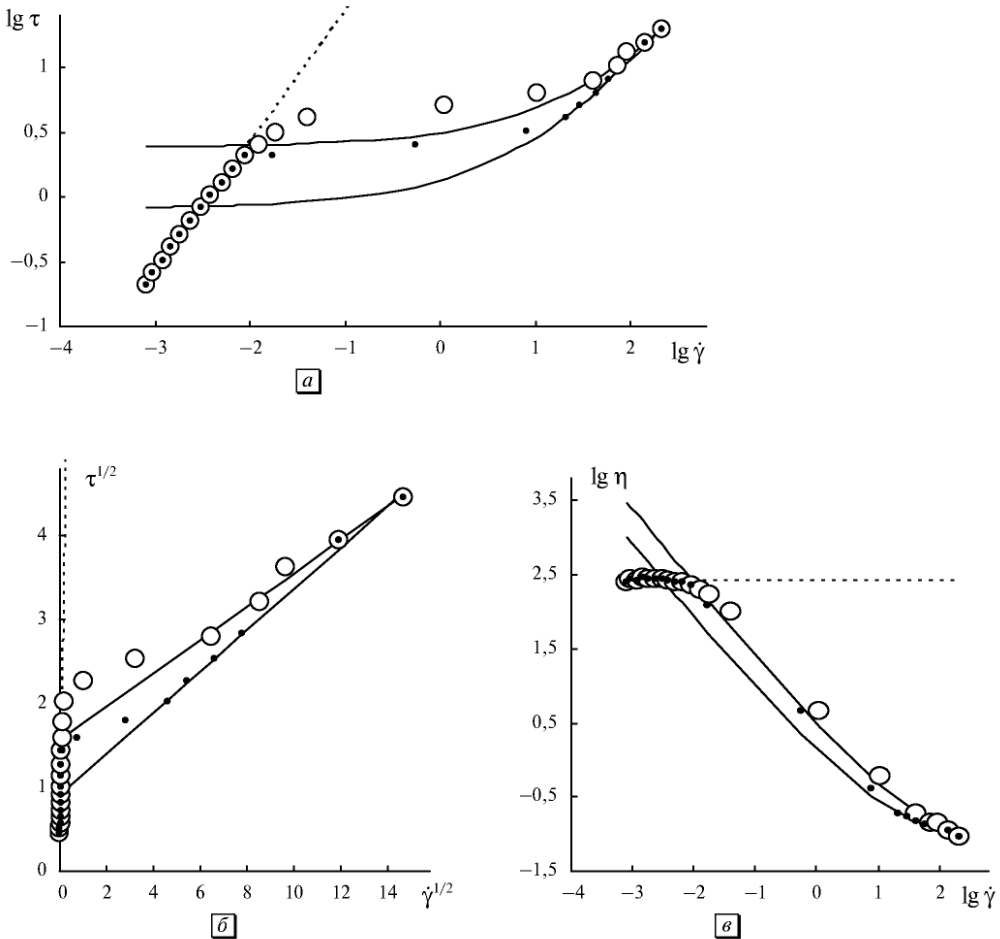


Рис. 3.39. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ эруцилбис(2-гидроксиэтил)метиламмонийхлорид (ЕНАС) с добавлением соли NH_4Cl при концентрации ПАВ 54 ммоль/л и соли 28,4 ммоль/л (система Fluid E1) при увеличении напряжения сдвига (кружок) и при уменьшении скорости сдвига (точка): а — кривая течения в двойных логарифмических координатах; б — кривая течения в корневых координатах; в — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, пунктирная линия — ньютоновскому

Таблица 3.17. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водного мицеллярного раствора (ЕНАС) при различных режимах течения

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

* Здесь величина $\eta_c^{1/2}$ соответствует величине $\eta_N^{1/2}$, поскольку размеры агрегатов при ньютоновском течении в среднем не изменяются.

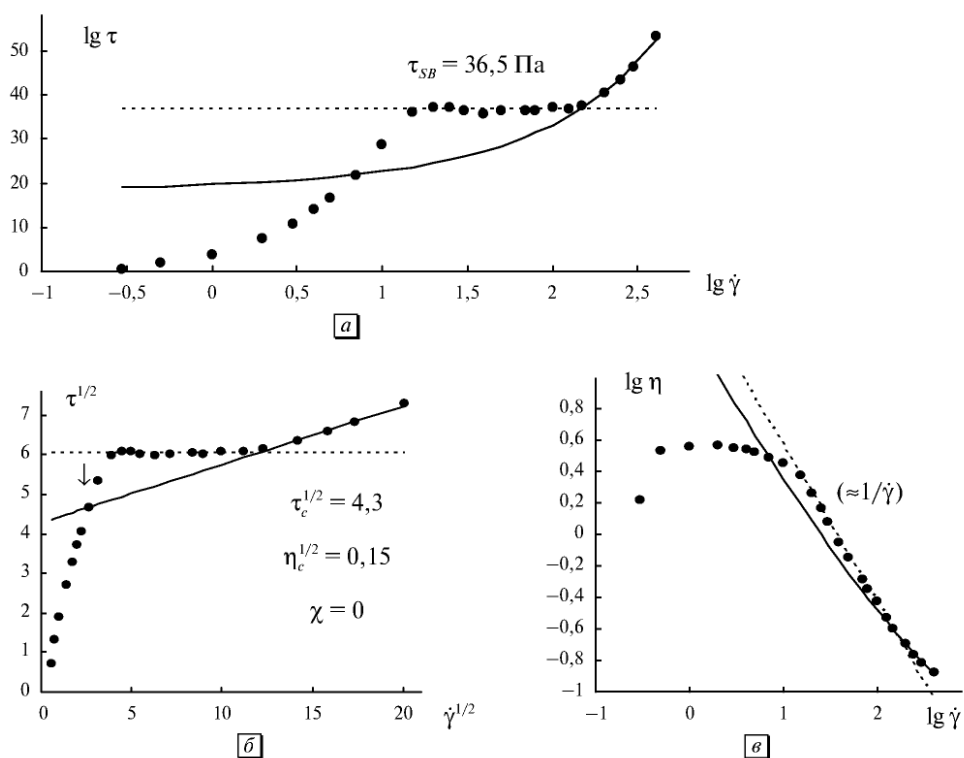


Рис. 3.40. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) в тяжелой воде (D_2O) при концентрации 20 масс.% при температуре изотропной фазы 41 °C: *a* — кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах; *в* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, пунктирная линия — условному τ -плато. Коэффициенты реологического уравнения указаны на графике

быть другой механизм течения — с разрушением агрегатов и соответствующим уменьшением вязкости. По-видимому, существуют силы, препятствующие разрушению агрегатов и связанные со стенками ячейки. Только при значительном повышении скорости и напряжения сдвига начинается формирование «быстрого слоя» у движущейся стенки. Рост слоя продолжается до тех пор, пока он не распространится на всю ячейку. Реологическое поведение «быстрого слоя» описывается в данном случае уравнением Кэссона как частным случаем обобщенного уравнения течения.

В той же статье [254] описывается реологическое поведение раствора СТАВ при различной температуре вещества, изученное в режиме CS (рис. 3.38). Как при низких, так и при высоких скоростях сдвига наблюдается неньютоновское течение, коэффициенты ОУТ приведены в табл. 3.16.

Надо отметить, что в ранее предложенных моделях [171] течение при низких и при высоких скоростях сдвига предполагается ньютоновским.

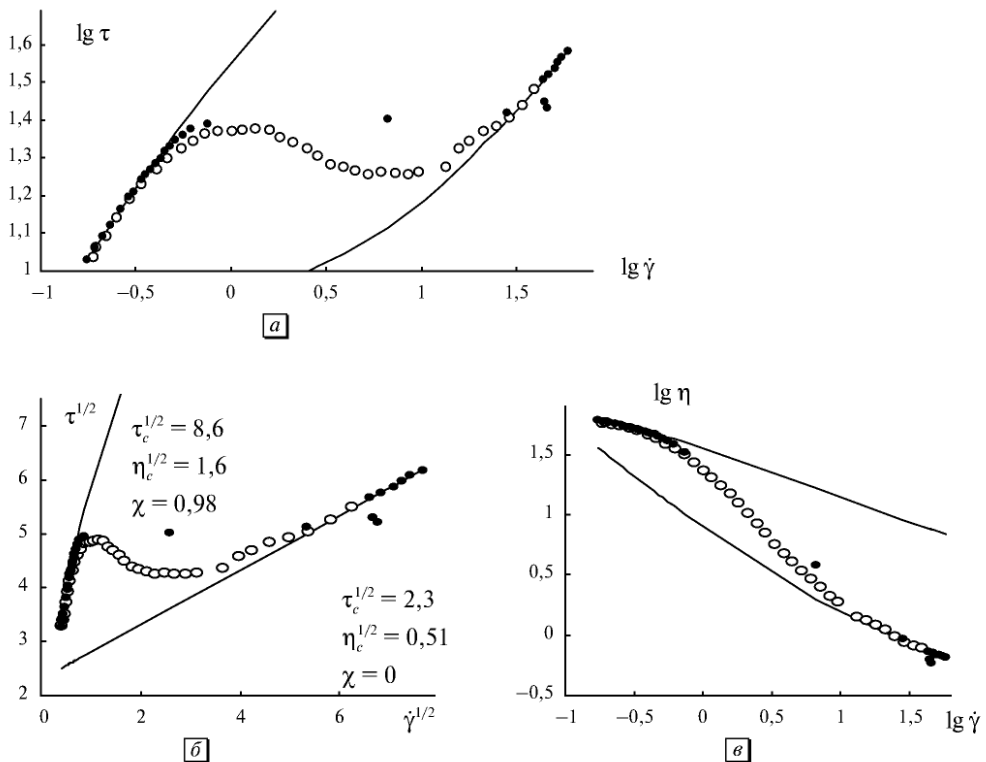


Рис. 3.41. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ СруCl/NaSal при температуре 25°C: *a* — кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах; *в* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует псевдопластичному течению в районе низких скоростей и пластичному течению в районе высоких скоростей сдвига

В работе [255] изучено реологическое поведение водного раствора червеобразных мицелл коллоидного ПАВ эруцилбис (2-гидроксиэтил) метиламмонийхлорид (ЕНАС) с добавлением соли NH_4Cl . Экспериментальные данные [255] представлены на рис. 3.39, *а*, результаты расчета — в табл. 3.17.

Сдвиговое расслоение наблюдается в водном растворе ПАВ цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ), в котором формируются червеобразные мицеллы [256]. Раствор ПАВ в тяжелой воде (D_2O) при концентрации 20 масс.% образует нематическую фазу при низких температурах (32°C) и переходит в изотропную фазу при нагревании (41°C). Профиль скорости в зазоре вискозиметра определялся ультразвуковым методом, экспериментальная кривая течения показана на рис. 3.40.

Каждое измерение напряжения сдвига τ проводилось не менее через 1,5 мин после установления скорости $\dot{\gamma}$, то есть достигалось равновесное состояние течения. Условное τ -плато на рис. 3.40 находится в интервале $\dot{\gamma}$ от 20 до 110 c^{-1} . Нужно отметить, что в статьях, касающихся сдвигового расслоения, обычно используют графики с координатами $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$, которые позволяют выделить участок «плато» и одинаково хорошо представить данные при низких и высоких скоростях сдвига. Представление данных в корневых координатах позволяет определить районы, пригодные для описания обобщенным уравнением течения, и определить возможность неньютоновского течения в районе высоких скоростей сдвига. На графиках с осями $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ хорошо видны особенности течения при низких скоростях сдвига, в частности, возможность дилатантного поведения.

Система цетилпиридиниумхлорид (100 мМоль/л)/салицилат натрия (60 мМоль/л) исследована [257] в ротационном вискозиметре с крыльчаткой. Условное обозначение этого водного мицеллярного раствора с червеобразными мицеллами — CpyCl/NaSal . Был обнаружен значительный гистерезис кривых течения как в режиме измерений (CS), так и в режиме (CR). На рис. 3.41, *а* показаны кривая течения при увеличении напряжения сдвига (точки) и кривая течения при уменьшении скорости сдвига (кружки), полученные в режиме измерения (CS) и в режиме измерения (CR), соответственно.

Расчеты по обобщенному уравнению течения сделаны для режима (CS). На рис. 3.41, *б, в* хорошо виден неньютоновский характер течения на участках высоких и низких скоростей сдвига.

Эти и другие сходные результаты показывают, что скачкообразное увеличение скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при практически постоянной величине τ происходит в результате появления нового слоя со структурой, обеспечивающей более низкую вязкость. Возникновением подобной гетерогенной системы также возможно объяснить быстрое сдвиговое затвердевание, а также срыв течения.

3.9. Срыв течения

Явление срыва течения (или срыва потока) хорошо определяется в координатных осях $\log \tau - \log \dot{\gamma}$ или $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$, где легко выделить участок резкого снижения

вязкости η или постоянства величины сдвигового напряжения τ . Оно типично для реологического поведения растворов и расплавов полимеров (рис. 3.42–3.44).

Уменьшение вязкости, возможно, связано с разрушением структуры в отдельных слоях сдвигового течения. Важно отметить, что в этих и других случаях значение эффективной вязкости η образца никогда не уменьшается ниже предельной вязкости η_c , соответствующей течению системы без зацеплений между макромолекулами.

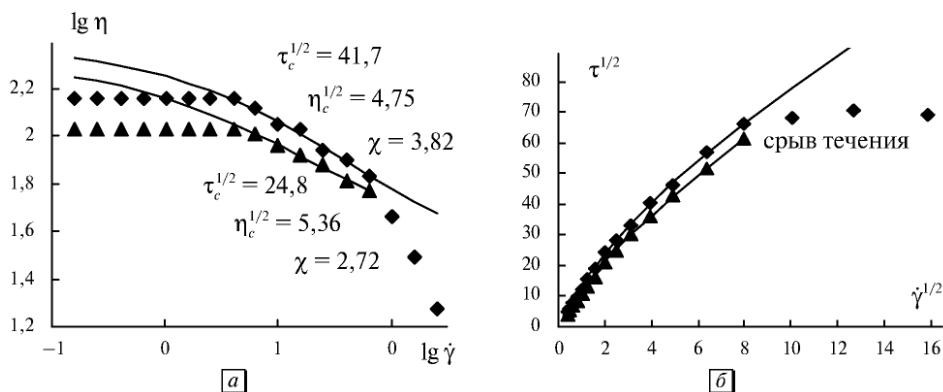


Рис. 3.42. Реологические характеристики нейлона 6,6 ($C = 0,204$ г/мл) в серной кислоте для двух образцов полимеров с молекулярной массой 73200 (ромбы) и 66900 (треугольники): кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Данные из работы [193]

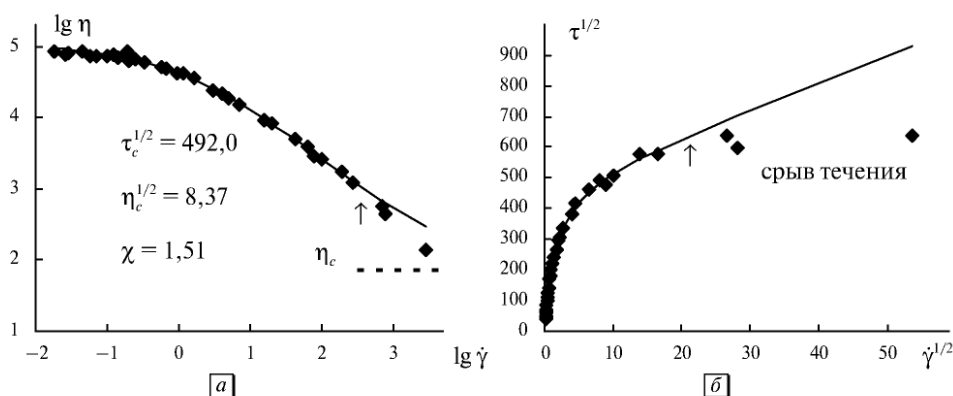


Рис. 3.43. Реологические характеристики расплава полиизобутилена: кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Указано значение логарифма коэффициента вязкости Кэссона, стрелка отмечает начало «срыва течения». Данные из работы [9]

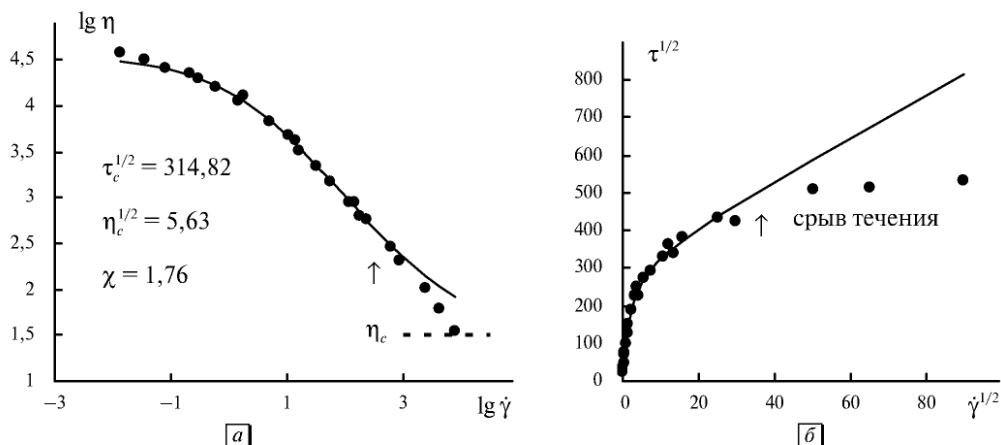


Рис. 3.44. Реологические характеристики расплава полидисперсного полиэтилена: кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Указано значение логарифма коэффициента вязкости Кэссона, стрелка отмечает начало «срыва течения». Данные из работы [9]

3.10. Экстраполяция реологических данных

Как писал Г. Шрамм [8], «кривая течения образца может быть названа его реологическим «отпечатком пальца». Несколько различных образцов лучше всего можно сопоставить, сравнивая их кривые течения и вязкости в как можно более широком диапазоне скоростей сдвига или в диапазоне, соответствующем технологическому процессу их переработки. Реометрические измерения редко дают значения вязкости с приемлемой 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. Экстраполяция регрессионной кривой, наилучшим образом аппроксимирующей экспериментальные точки, по-видимому, могла бы быть очень хорошим решением, минимизирующим расходы, следует лишь измерить вязкость в ограниченном интервале скоростей сдвига и экстраполировать полученную кривую в область высоких или низких скоростей сдвига».

Но такое простое решение невозможно при отсутствии надежного реологического уравнения. Использование разных реологических уравнений, хорошо аппроксимирующих ограниченный участок кривой, приводит к значительным различиям на интервалах экстраполяции. Это обстоятельство связано с разнообразием реологических уравнений и с математическими трудностями при определении величины коэффициентов.

В настоящее время разработаны методы нелинейной регрессии, позволяющие быстро находить коэффициенты многопараметрических уравнений,

например, в электронных таблицах Excel. Это позволяет быстро подбирать приемлемые эмпирические уравнения для любых экспериментальных данных.

Поскольку обобщенное уравнение течения (ОУТ) успешно применяется для реологического описания дисперсных и полимерных систем, то логично использовать его для экстраполяции на участки более высоких или более низких скоростей сдвига.

Определение величины коэффициентов уравнения при подгонке к массиву экспериментальных данных относится к так называемым обратным задачам. Обратные задачи некорректны и для однозначного определения коэффициентов требуется регуляризация. В частности, рассчитанная величина коэффициентов существенно зависит от процедуры минимизации, в том числе от выбора сравниваемых величин — экспериментальной и расчетной.

Изменение интервала аппроксимации или количества экспериментальных точек на кривой также меняет значения коэффициентов. Разброс экспериментальных точек также увеличивает погрешность значения коэффициента. Строгое определение величины статистической ошибки при определении коэффициента является довольно сложной математической процедурой уже для трехпараметрического уравнения. Кроме того, величина погрешности коэффициентов возрастает при увеличении числа подгоночных параметров.

Для оценки надежности коэффициентов трехпараметрического обобщенного уравнения течения нами предлагается обработка экспериментальных данных при четырех разных способах выбора суммы квадратов разностей (СКР).

Таблица 3.18. Зависимость вязкости от скорости сдвига 3%-ного водного раствора натрия карбоксиметилцеллюлозы [46]

$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	159	317	634	951	1270	1590	3170	4760
η , Па·с	0,455	0,370	0,276	0,234	0,203	0,181	0,123	0,0981
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	6340	7930	9510	11100	12700	14300	15900	
η , Па·с	0,0826	0,0733	0,0647	0,0587	0,0541	0,0502	0,0468	

Таблица 3.19. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения водной суспензии ПВА и водного раствора полимера Na КМЦ

Система	Вид СКР	$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	χ , с ^{-1/2}	$\eta(0)$, Па·с	η_{∞} , Па·с
ПВА	I	47,171	0,3582	14,637	12,823	0,1283
ПВА	II	47,172	0,3582	14,638	12,823	0,1283
ПВА	III	47,171	0,3582	14,637	12,823	0,1283
ПВА	IV	47,083	0,3589	14,601	12,841	0,1288
Na КМЦ	I	25,336	0,0525	28,08	0,9115	0,00276
Na КМЦ	II	25,190	0,0533	27,85	0,9174	0,00284
Na КМЦ	III	25,188	0,0533	27,85	0,9174	0,00284
Na КМЦ	IV	25,189	0,0533	27,85	0,9175	0,00284

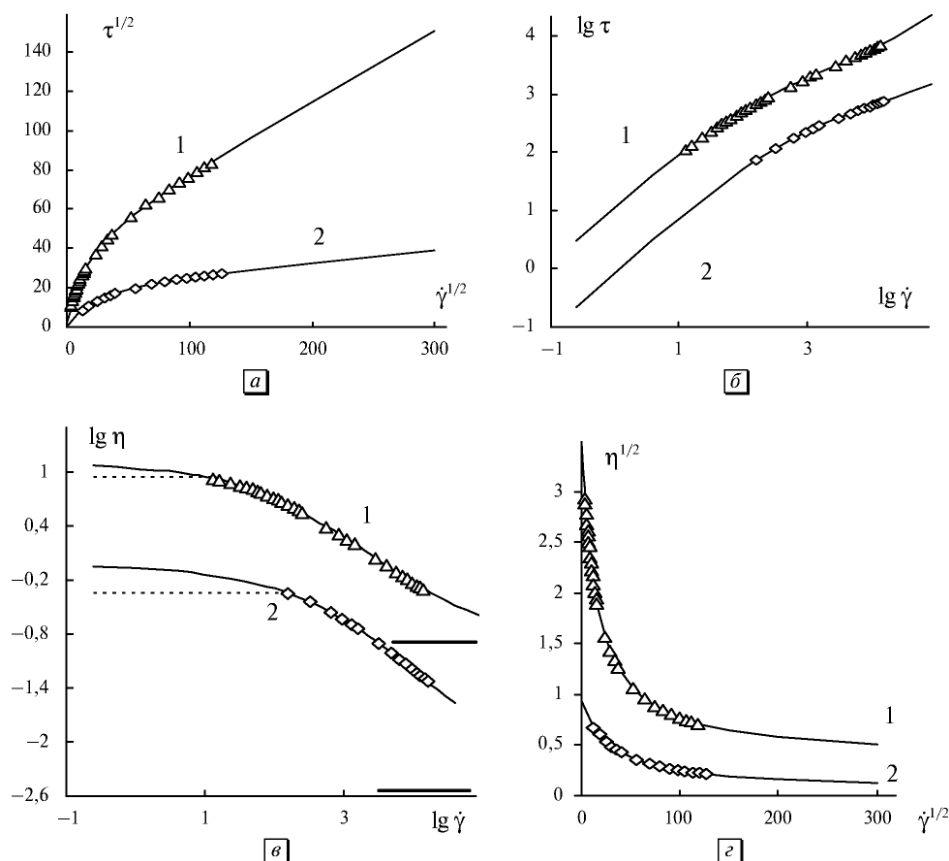


Рис. 3.45. Реологическое поведение водной суспензии поливинилацетата (1) и 3%-ного водного раствора натрий карбоксиметилцеллюлозы (2): кривая течения в корневых координатах напряжение сдвига — скорость сдвига (а); зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (б); зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (в); зависимость вязкости от скорости сдвига в корневых координатах (г). Данные из [46]

Используем следующие выражения суммы квадратов разностей: $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ (I), $СКР = \sum (\lg \tau - \lg \tau_{расч})^2$ (II), $СКР = \sum (\lg \eta - \lg \eta_{расч})^2$ (III), $СКР = \sum (\eta^{1/2} - \eta_{расч}^{1/2})^2$ (IV).

Удобно использовать опубликованные табличные данные [46], что допускает независимую проверку. Данные приведены в табл. 3.1 и табл. 3.18.

Результаты аппроксимации и экстраполяции показаны на рис. 3.45. Сплошные кривые построены по обобщенному уравнению течения, причем вид выбранной $СКР$ соответствует виду координатной системы. Отметим, что в случае (I) наибольший вклад в $СКР$ приходится на район высоких скоростей сдвига, для случая (IV) — на район низких скоростей.

В то же время при низких скоростях сдвига наиболее вероятны погрешности, связанные с отклонением системы от равновесного состояния течения.

Случаи (II) и (III) более точно описывают данные в интервале средних скоростей сдвига (табл. 3.19).

Полученные значения коэффициентов достаточно близки друг к другу, и можно рекомендовать использовать $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ для сравнения различных кривых течения по величине коэффициентов реологического уравнения. Предельные значения вязкости также сходны по величине, что позволяет сделать оценку вязкости испытуемой системы как при очень низких, так и при очень высоких скоростях сдвига.

Однако следует учитывать возможность возникновения других режимов течения. Например, при низких скоростях сдвига вероятно появление участка ньютоновского течения в неизвестной зоне экстраполяции (штриховые линии)

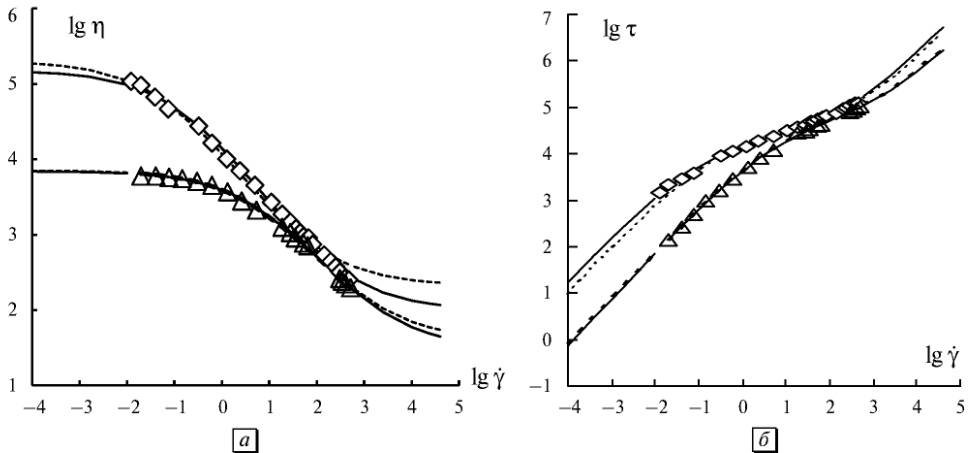


Рис. 3.46. Реологическое поведение расплавов полимеров ПЭВП (ромбы) и ПП (треугольники): зависимость вязкости (а) и напряжения сдвига (б) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах. Пояснения в табл. 3.20

Таблица 3.20. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных для расплавов полимеров

Расплав полимера	Вид СКР	$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	χ , с ^{-1/2}	$\eta(0)$, Па·с	Рисунок линия	Район лучшей подгонки
ПП	I	217,7	5,5	2,7	7517	б_ _ _	Высокие скорости
ПП	II	213,2	5,7	2,6	7709	б_ _ _	средние
ПП	III	216,1	5,6	2,8	6939	а_ _ _	средние
ПП	IV	202,1	6,4	2,6	7123	а_ _ _	низкие
ПЭВП	I	176,4	9,1	0,57	101952	б_ _ _	Высокие
ПЭВП	II	152,4	10,8	0,37	177409	б_ _ _	средние
ПЭВП	III	152,4	10,1	0,40	150000	а_ _ _	средние
ПЭВП	IV	120,4	14,6	0,28	199720	а_ _ _	Низкие скор.

на рис. 3.45, в). Таким образом, определяется возможный нижний предел вязкости при экстраполяции. В общем, достаточно провести два дополнительных измерения при низких скоростях, чтобы определить участок ньютоновского течения и тем завершить экстраполяцию в низкие скорости сдвига. Чтобы учесть возможность явления срыва течения, можно выбрать значение $\eta_{\infty} = \eta_c$ как возможный нижний предел вязкости при экстраполяции к бесконечно высокой скорости сдвига (сплошные горизонтальные прямые на рис. 3.45, в).

Рассмотрим расчет кривых вязкости и течения для расплавов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полипропилена (ПП) при 200 °С (графики из книги Ч. Д. Хана [13], С. 46, рис. III.1). Аппроксимация охватывает примерно пять порядков величины скорости сдвига, экстраполяция произведена на два порядка величины в сторону низких и в сторону высоких скоростей сдвига. Результаты представлены на рис. 3.46 и в табл. 3.20.

Эти результаты показывают, что при наличии достаточно точных экспериментальных данных на широком интервале скоростей сдвига вполне возможна интерполяция на соседние участки скоростей сдвига для оценки вязкости системы. Значения коэффициентов реологического уравнения, рассчитанные по разным формам СКР, достаточно близки друг к другу.

Однако экстраполированные значения вязкости показывают верхний предел вязкости на интервале низких скоростей сдвига, поскольку возможен переход к ньютоновскому течению. На интервале высоких скоростей экстраполированные значения вязкости также показывают верхний предел вязкости, поскольку возможен переход к режиму срыва течения. В последнем случае нижняя граница вязкости равна величине коэффициента Кэссона η_c .

3.11. Границы существования неньютоновского течения

В книге Барнеса [14] есть рассуждения о распространенности неньютоновского поведения текучих систем. Он считает, что при достаточно высоких скоростях сдвига все жидкости становятся неньютоновскими. Однако для низкомолекулярных соединений величина критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_x$, при которой

Таблица 3.21. Коэффициенты обобщенного уравнения течения силиконового масла Rhodorsil Oil 47 с различной «ньютоновской» кинематической вязкостью μ_N , (сСт), установленной для ньютоновского участка течения

Кинематическая вязкость, μ_N , сСт	1000	2000	5000	10000	20000	60000	100000
$\tau_c^{1/2}$, (сСт/с) ^{1/2}	16277	12479	9149	9372	11145	10468	10281
$\mu_c^{1/2}$, (сСт) ^{1/2}	4,4	6,2	8,5	8,6	5,7	6,4	8,0
χ , с ^{-1/2}	554	291	132	83	65	31	21
$\mu(0)$, сСт	1140	2414	6038	14359	31000	119649	240847
Кривая	1	2	3	4	5	6	7

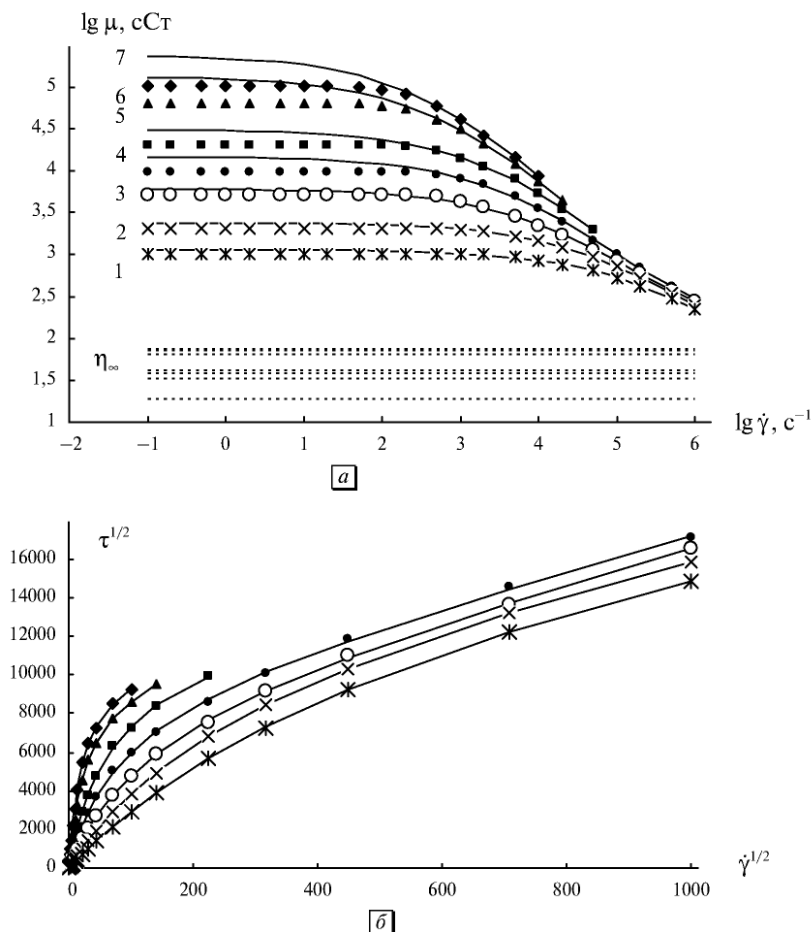


Рис. 3.47. Реологическое поведение образцов силиконовой жидкости Rhodorsil Oil 47 при температуре 25 °C и с различной «ньютоновской» кинематической вязкостью (сСт): 1000 (1), 2000 (2), 5000 (3), 10000 (4), 20000 (5), 60000 (6), 100000 (7): *a* — зависимость кинематической вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *b* — кривая течения в корневых координатах. При уменьшении молекулярной массы значение $\dot{\gamma}_x$ увеличивается. Пунктирными линиями показаны рассчитанные значения вязкости при бесконечной скорости сдвига

происходит переход от «ньютоновского плато» к сдвиговому разжижению, очень велика. Например, величина критической скорости $\dot{\gamma}_x$ для глицерина и минеральных масел примерно равна 10^5 c^{-1} .

Силиконовые масла, которые используются как стандарты ньютоновских жидкостей при низких скоростях сдвига, становятся неньютоновскими при высоких скоростях. При этом чем меньше молекулярная масса масла, тем ниже ньютоновская вязкость на «плато» и тем выше значение $\dot{\gamma}_x$ (от 1 до 10^2 c^{-1}). Существуют оценки возможной критической скорости для пентана ($\dot{\gamma}_x \approx 5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$) и для воды ($\dot{\gamma}_x \approx 10^{12} \text{ c}^{-1}$).

Молярная масса силиконового масла Rhodorsil Oil 47 [242] находится в интервале от 1000 г/моль (кинематическая вязкость 5 сСт) до 145000 г/моль (кинематическая вязкость 100000 сСт). Будем далее использовать как сдвиговую вязкость, так и кинематическую вязкость для описания состояния масла. Реологические характеристики некоторых силиконовых масел показаны на рис. 3.47 и в табл. 3.21.

Вязкость увеличивается при увеличении молярной массы от 40000 до 145000 г/моль. Очевидно, что в диапазоне трех-четырех порядков величины скорости сдвига $\dot{\gamma}$ вязкость μ остается постоянной. Поэтому нет смысла описывать этот участок кривой вязкости известными уравнениями с предельными значениями коэффициентов вязкости. Следующий участок сдвигового разжижения хорошо аппроксимируется обобщенным уравнением течения:

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}. \text{ Легко перейти в выражении для обобщенно-}$$

го уравнения течения от сдвиговой вязкости η к кинематической вязкости μ : $(\eta/\rho)^{1/2} = (\tau_c^{1/2}/\rho^{1/2})/(\dot{\gamma}^{1/2} + \chi) + (\eta_c^{1/2}/\rho^{1/2})$.

Для всех представленных текучих систем значение $\mu(0)$ превышает значение вязкости на «ньютоновском плато» μ_N . Значение коэффициента χ резко увеличивается с уменьшением молекулярной массы: от 21 при 145000 г/см³ до 554 при 40000 г/см³.

В то же время величина χ для расплавов обычных полимеров (полиэтилен, полипропилен и т. п.) сравнительно небольшая: от 0,3 до 7 с^{-1/2}, причем величина коэффициента χ всегда увеличивается с ростом температуры расплава полимера. В обобщенной модели течения коэффициент χ характеризует плотность упаковки частиц (или макромолекул) в отдельном агрегате частиц (или ассоциате макромолекул). Чем выше значение χ , тем более компактны агрегаты или ассоциаты.

Если ассоциаты образованы зацеплениями более длинных макромолекул, то они будут более рыхлыми. Тогда для веществ с большой молекулярной массой значение χ будет более низким, чем для веществ с низкой молекулярной массой. Коэффициент описывается уравнением $\chi = \tilde{k}_0/\tilde{k}_1$, где \tilde{k}_0 — константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, \tilde{k}_1 — константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил.

Спонтанное разрушение ассоциатов макромолекул происходит независимо от скорости течения и связано с разрывом зацеплений в результате теплового движения. При этом из ассоциата будут уходить наиболее удаленные макромолекулы. Поэтому с увеличением вероятности отрыва и, соответственно, увеличением величины \tilde{k}_0 ассоциаты будут становиться более компактными или менее рыхлыми. Отсюда следует, что коэффициент χ увеличивается, когда агрегаты становятся более компактными. Кажется правдоподобным, что вероятность разрыва зацеплений увеличивается при увеличении температуры вещества или при уменьшении размеров макромолекул. Соответственно, увеличивается величина коэффициента χ .

Вязкость других образцов силиконового масла измерена [241] в специальном капиллярном вискозиметре при высоких скоростях сдвига (рис. 3.48, а).

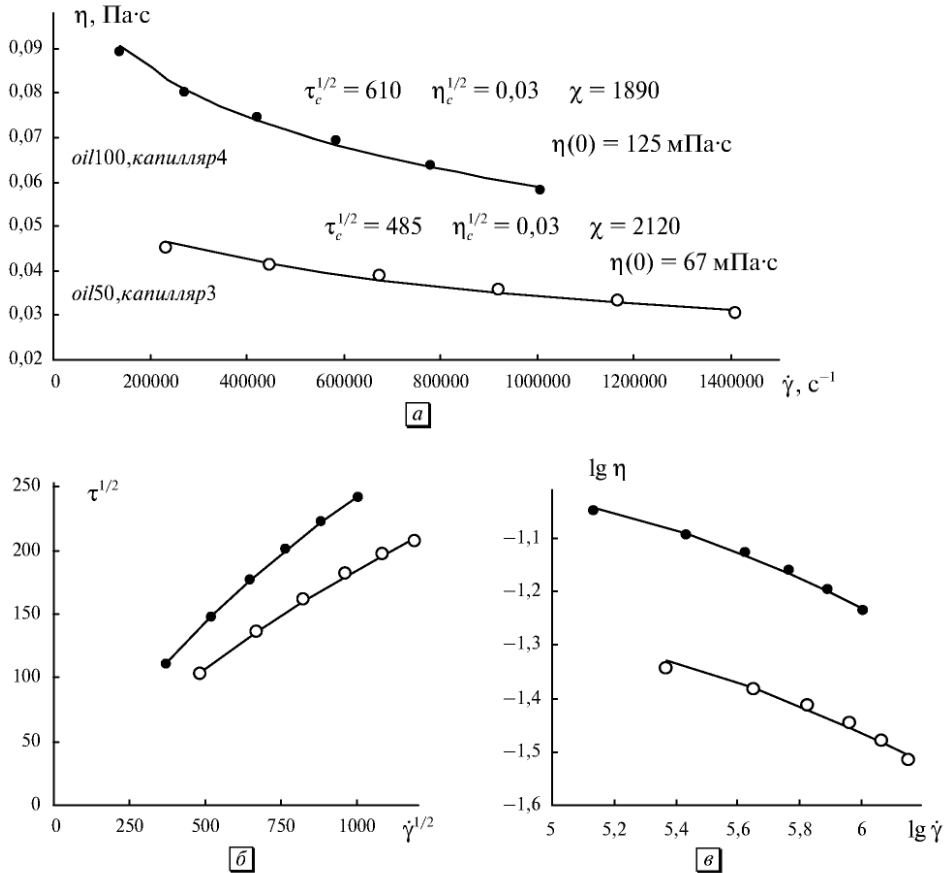


Рис. 3.48. Реологическое поведение образцов силиконового масла Algol Oy с различной стандартной «ньютоновской» вязкостью (мПа·с) 100 (точки), 50 (кружки): а — зависимость вязкости от скорости сдвига в линейных координатах; б — кривая течения в корневых координатах; в — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Значения коэффициентов обобщенного уравнения течения указаны на графике в единицах системы СИ

При низких скоростях сдвига вязкость, измеренная в вискозиметре Убеллоде, соответствует стандартным значениям: 50 и 100 мПа·с, плотность масел равна 0,9712 и 0,9693 г/см³, соответственно. Однако необходимо учитывать, что значения вязкости существенно уменьшаются при увеличении температуры образца. Известно [8], что при высоких скоростях сдвига энергия сдвига превращается в теплоту трения и не может быть быстро отведена во внешнюю среду. В результате температура образца становится выше заданной, и вязкость, соответственно, снижается. Действительно, при использовании стеклянного капилляра [241] масло на входе имело температуру 24 °С, а на выходе из капилляра — до 40 °С. Поэтому необычное неньютоновское поведение силиконового масла авторы [241] объяснили снижением вязкости из-за сдвигового нагрева. Однако при этом предположении непонятно, почему при учете поправки

на кинетическую энергию и куэттовской поправки совпадают экспериментальные реологические данные для капилляров разной длины и радиуса, где должны быть различны характеристики теплообмена.

Если предположить, что в капиллярном вискозиметре большая часть образующегося тепла уходит из капилляра вместе с экстрадатом, то можно допустить, что в капилляре имеется некоторая средняя температура, примерно-постоянная по объему и постоянная внутри изучаемого интервала скоростей сдвига. Только в этом случае можно говорить о возможности применения конкретной реологической модели.

Для аппроксимации экспериментальных данных [241] нами использовано обобщенное уравнение течения в виде $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$. Результаты расчета представлены на графике (рис. 3.48). Величина «нулевой вязкости» незначительно превышает стандартное значение ньютоновской вязкости силоксанового масла.

Сравним результаты, полученные для различных видов силоксановых масел. В работе [242] описывались масла со стандартной ньютоновской вязкостью от 1000 до 100000 сСт, величина χ менялась от 553 до 21, соответственно. Величина коэффициента вязкости Кэссона η_c находилась в интервале от 18 до 72 сСт. Переход от ньютоновского к псевдопластичному течению происходил в интервале от 10^2 с^{-1} до 10^3 с^{-1} .

В работе [241] использованы менее вязкие масла с вязкостью 52 сСт и 103 сСт, величина χ равна 2120 и 1890, соответственно, величина коэффициента вязкости Кэссона η_c равна примерно 1 сСт. В общем, уменьшение молекулярной массы расплава полимера и, соответственно, стандартной ньютоновской вязкости (при низких скоростях сдвига) приводит к увеличению критической скорости $\dot{\gamma}_x$ перехода к неньютоновскому течению и значительному увеличению величины коэффициента χ .

Таким образом, структурная модель неньютоновского течения может быть распространена на молекулярные жидкости со средней молекулярной массой, такие как силиконовые масла. В системах, содержащих молекулы малого размера, образуются более компактные ассоциаты небольшого размера. Поэтому требуются более высокие скорости сдвига для разрыва ассоциатов под действием гидродинамических сил. Это вполне объяснимо в рамках обобщенной модели течения. Действительно, реологическое уравнение состоит из двух частей: $\eta^{1/2} = \eta_c^{1/2} + \tau_c^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2})$. Второе слагаемое представляет потери энергии на обтекание ассоциатов молекул, то есть структурную вязкость. Вязкость неассоциированной жидкости представлена первым слагаемым.

При значительном увеличении коэффициента χ вклад структурной вязкости становится пренебрежимо малым, жидкость демонстрирует ньютоновское течение. Поскольку коэффициент χ связан с вероятностью спонтанного разрыва зацепления макромолекул, то его величина должна возрастать при увеличении температуры образца и уменьшении размеров молекул.

В рамках структурной реологической модели неньютоновское поведение прямо связано с возможностью образования ассоциатов макромолекул, которые выступают как самостоятельные единицы течения. Таким образом, ньютоновское течение таких ассоциированных жидкостей не дает основания считать их истинно ньютоновскими жидкостями. Истинно ньютоновское поведение



на предельно широком диапазоне скоростей сдвига, по-видимому, возможно только у жидкостей, молекулы которых не способны образовывать ассоциаты, движущиеся как единое целое в сдвиговом течении. В рамках структурной модели течения неньютоновское поведение жидкости прямо связано со структурной составляющей вязкости системы.

Заклучение

Основные закономерности неньютоновского течения проявляются в характере кривых течения и кривых вязкости. Природа структурированных систем (суспензии, эмульсии, мицеллярные растворы, растворы и расплавы полимеров, жидкие кристаллы) не влияет существенно на закономерности течения. В рамках предложенной структурной модели на полном интервале скоростей сдвига могут сосуществовать различные режимы течения и переходные участки между ними. Такое сложное реологическое поведение объясняется изменением структуры системы под действием сдвигового течения.

Ньютоновское течение соответствует постоянной структуре. Псевдопластичное и пластичное течение наблюдается при постепенном разрушении агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул и описывается обобщенным уравнением течения. Резкое увеличение вязкости на переходном участке сдвигового затвердевания связано с увеличением силы сцепления между частицами. Явление сдвигового расслоения в системах «червеобразных» мицелл и явление «срыва течения» объясняются расслоением образца вещества на слои с различной структурой и вязкостью.

ГЛАВА 4

НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕЧЕНИЯ И ТИКСОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА

Нами были рассмотрены основные закономерности стационарного равновесного течения. Следующим шагом является изучение неравновесного течения. Само наличие структуры, изменяющейся при внешних воздействиях за конечное время, приводит к тиксотропным эффектам.

4.1. Неравновесное течение и тиксотропное поведение

Тиксотропное поведение — реологическое поведение системы, при котором значение вязкости изменяется с течением времени, и различаются кривые течения, полученные при увеличении скорости сдвига \uparrow (или напряжения сдвига) и при уменьшении скорости сдвига \downarrow (или напряжения сдвига). Уменьшение вязкости со временем и гистерезис кривых течения связывают с неравновесным состоянием течения (отклонением системы от равновесного состояния течения). В состоянии покоя вязкость системы постепенно возрастает, иногда до исходного значения.

При равновесном состоянии течения существует распределение агрегатов по размерам (от минимального размера до максимального критического размера), которое в среднем сохраняется с течением времени при фиксированной скорости сдвига. Неравновесное состояние системы проявляется либо как избыточное содержание крупных агрегатов, при котором происходит разрушение агрегатов с течением времени ($dN_2/dt < 0$), либо как избыточное содержание малых агрегатов, при котором происходит объединение агрегатов с течением времени ($dN_2/dt > 0$). Таким образом, количество агрегированных частиц N_2 в неравновесном состоянии больше или меньше равновесного значения. В экспериментах неравновесные состояния могут возникнуть в первом опыте с увеличением скорости $1\uparrow$ (преобладание больших агрегатов) или во втором опыте с уменьшением скорости сдвига $2\downarrow$ (преобладание малых агрегатов).

В рамках гидродинамического подхода, изложенного в гл. 2, можно описать коэффициент отклонения от равновесия следующим образом:

$$\xi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}}, \quad (4.1)$$

где звездочкой отмечено равновесное состояние течения. Тогда уравнение Кэссона для неравновесного состояния течения принимает вид:

$$\tau^{1/2} = \xi \tau_c^{*1/2} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (4.2)$$

Коэффициент ξ примерно равен отношению линейных размеров агрегатов при неравновесном и при равновесном течении. С его помощью можно описать изменение кривых течения в сериях последовательных опытов (увеличение или уменьшение скорости сдвига): серию опытов $\uparrow\downarrow\downarrow$ или $\uparrow\uparrow\uparrow$, начальную кривую течения и установившуюся (равновесную) кривую течения.

Для пошагового изменения (увеличения) скорости сдвига получено уравнение, описывающее коэффициент отклонения от равновесия:

$$\xi(t) = [\xi_0 - 1]e^{-\lambda t} + 1. \quad (4.3)$$

Предполагая, что коэффициент вязкости η_c незначительно изменяется с течением времени, получим выражение

$$\left[\frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}} - 1 \right] = \left[\left(\frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \right)^{1/2} - 1 \right] e^{-\lambda t}. \quad (4.4)$$

В рамках кинетического подхода можно предположить, что в равновесном состоянии течения $\xi = 1$, для состояния с преобладанием крупных агрегатов $\xi > 1$, для состояния с преобладанием малых агрегатов и отдельных частиц $\xi < 1$.

Скорость агрегации определена через значение коэффициента отклонения от равновесного состояния ξ следующим образом:

$$\frac{dN_2}{dt} = N\tilde{k}_2(1 - \xi). \quad (4.5)$$

Здесь N_2 — число агрегированных частиц, N — полное число частиц в системе, k_2 — константа скорости агрегации. Квазиравновесное состояние течения при $\xi = \text{const}$ соответствует, таким образом, некоторой постоянной скорости агрегации дисперсной системы, которая имеет одну и ту же величину при каждом новом измерении в процессе определения кривой течения. Поэтому квазиравновесное состояние течения тиксотропных систем также можно описывать некоторым реологическим уравнением, в частности, обобщенным уравнением течения или его частным случаем — уравнением Кэссона.

Запишем обобщенное уравнение течения в виде

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (4.6)$$

Тогда для фиксированной скорости сдвига $\dot{\gamma}$, считая, что коэффициенты η_c , χ слабо изменяются при разрушении структуры со временем, запишем зависимость $\tau^{1/2}(t)$:

$$\tau^{1/2}(t) = A_1 e^{-\lambda t} + A_2, \quad (4.7)$$

$$\text{где } A_1 = \tau_c^{*1/2} \left[\frac{\dot{\gamma}_2^{1/2}}{\dot{\gamma}_1^{1/2}} - 1 \right] / (1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}), \quad (4.8)$$

$$A_2 = \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} + \tau_c^{*1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}). \quad (4.9)$$

Строго говоря, эти выражения справедливы для пошагового увеличения скорости сдвига от $\dot{\gamma}_1$ до $\dot{\gamma}_2$. Однако можно использовать уравнение (4.7) для описания уменьшения напряжения сдвига со временем при произвольном начальном состоянии образца.

4.2. Гистерезис кривых течения

Типичным тиксотропным веществом является суспензия пигментов в воде (или в масле), т.е. краска. Рассмотрим кривые течения для некоторых водных дисперсий пигмента при 25 °С [215]. На рис. 4.1 представлены различные кривые, полученные при увеличении и при уменьшении скорости сдвига. К сожалению, в оригинальной статье [215] не указаны такие условия измерения, как начальное состояние образца и время измерения каждой экспериментальной точки.

Обсуждение результатов расчета приводит к следующим выводам.

Casicolor Eco-Yellow Medium. Аппроксимация проводилась при исключении первых точек при низкой скорости сдвига, чтобы учесть возможные неравновесные условия в начале эксперимента. Кривая \uparrow и кривая \downarrow достаточно хорошо описываются обобщенным уравнением течения. В оригинальной статье [215] все кривые течения аппроксимируются степенным законом (уравнением Оствальда), но соответствующие расчетные кривые на рисунках не приведены. Петля гистерезиса кривых течения не замкнута сверху, но нижняя точка на кривой \downarrow попадает на расчетную кривую \uparrow . Таким образом, система возвращается в исходное состояние, близкое к равновесному состоянию, а течение,

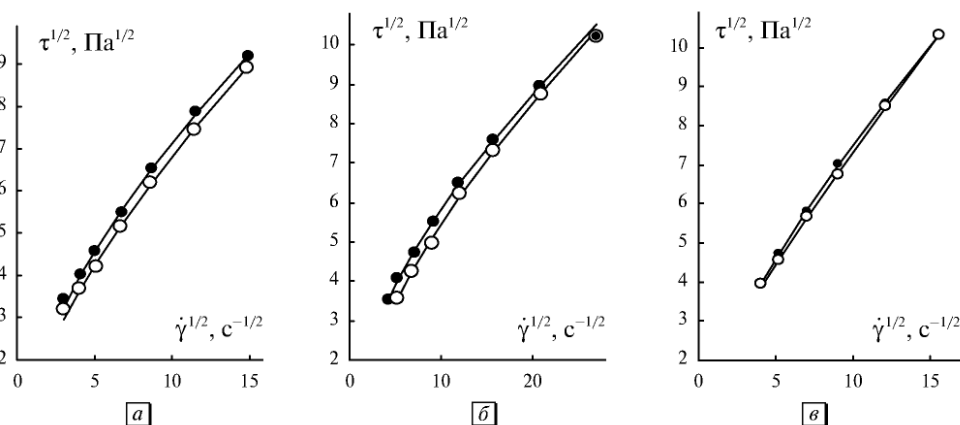


Рис. 4.1. Кривые течения водной дисперсии различных пигментов при увеличении скорости сдвига \uparrow (точки) и уменьшении скорости сдвига \downarrow (кружки), построенные в корневых координатах: Casicolor Eco-Yellow Medium, стабильная дисперсия (а), Casicolor Ochre стабильная (б); Casicolor Eco-Cherry Red с выраженным оседанием (е). Коэффициенты обобщенного уравнения течения указаны в табл. 4.1. Экспериментальные данные из [215]

Таблица 4.1. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водной суспензии пигментов при увеличении (\uparrow) и уменьшении (\downarrow) скорости сдвига

Система	Eco-Yellow Medium		Ochre		Eco-Cherry Red	
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	\uparrow 5,49	\downarrow 4,08	\uparrow 5,02	\downarrow 5,30	\uparrow 5,09	\downarrow 2,9
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	\uparrow 0,34	\downarrow 0,39	\uparrow 0,23	\downarrow 0,23	\uparrow 0,42	\downarrow 0,5
χ , с ^{-1/2}	\uparrow 4,51	\downarrow 3,80	\uparrow 4,21	\downarrow 6,62	\uparrow 5,12	\downarrow 2,42
СКР	0,007	0,014	0,011	0,022	0,004	0,002
$\eta_c^{1/2}(0)$	1,55	1,46	1,42	1,03	1,41	1,70
$\tau_c^{1/2}/\chi$	1,22	1,07	1,19	0,80	0,99	1,19

описываемое расчетной кривой \downarrow , можно считать квазиравновесным течением со значением $\xi < 1$.

Из табл. 4.1 следует антибатность коэффициентов реологического уравнения, которая уже была установлена для высокопарафинистой нефти, описываемой уравнением Кэссона: $\tau_c^{1/2}\uparrow > \tau_c^{1/2}\downarrow$, $\eta_c^{1/2}\downarrow > \eta_c^{1/2}\uparrow$. Отсюда следует, что в опыте \uparrow преобладают большие агрегаты и выше структурная часть вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$. В опыте \downarrow преобладают малые агрегаты, структурная вязкость — низкая. Сумма квадратов разностей $СКР = \sum (\tau_c^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ также указана в табл. 4.1.

Casicolor Ochre. Аппроксимация проводилась при исключении последней точки при высокой скорости сдвига. Кривая \uparrow и кривая \downarrow достаточно хорошо описываются обобщенным уравнением течения. Петля гистерезиса кривых течения не замкнута снизу, но верхняя точка на кривой \uparrow попадает на расчетную кривую \downarrow . Таким образом, петля гистерезиса замыкается сверху. В отличие от системы Eco-Yellow Medium, здесь отсутствует антибатное соотношение коэффициентов, что, по-видимому, связано с большой величиной коэффициента $\chi\downarrow$, то есть с большей компактностью агрегатов частиц в опыте \downarrow . Однако, структурная часть вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$ меньше в опыте \downarrow .

Casicolor Eco-Cherry Red. Аппроксимация проводилась при исключении первой точки при низкой скорости сдвига, чтобы учесть возможные неравновесные условия в начале эксперимента. Гистерезис выражен очень слабо. Из табл. 4.1 следует антибатность двух коэффициентов реологического уравнения. Но значительное уменьшение коэффициента $\chi\downarrow$, связанное с «разрыхлением» агрегата частиц, приводит к увеличению структурной части вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$. Можно видеть, что эти сходные суспензии пигментов имеют несколько отличающиеся характеристики течения, что связано в основном с изменением компактности агрегатов, то есть с величиной коэффициента χ .

Гистерезис течения проявляется в водных дисперсиях крахмала [212], как показано на рис. 4.2. Диапазон скоростей от 0 до 200 с⁻¹ сканировался 15 мин с увеличением и уменьшением скорости сдвига.

Данные трех последовательных циклов использовались для оценки характера течения с помощью степенного закона, хотя на оригинальных графиках расчетные кривые не приведены. Описанные условия измерения позволяют предположить, что кривая \uparrow представляет собой равновесное состояние течения, а кривая \downarrow соответствует квазиравновесному состоянию течения, где

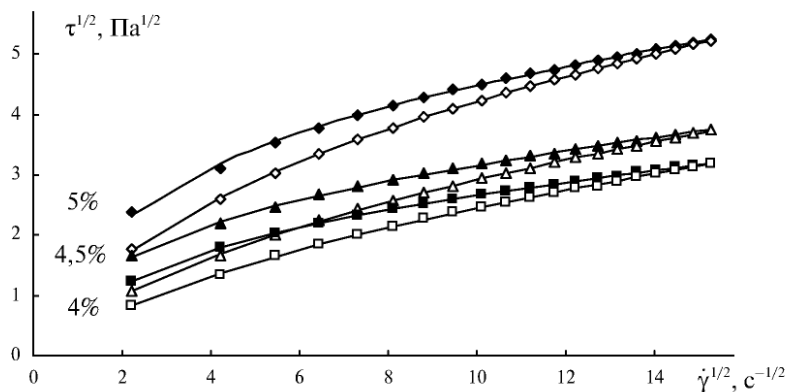


Рис. 4.2. Кривые течения водной дисперсии крахмала при 37°C при увеличении скорости сдвига ↑ (закрытые символы) и уменьшении скорости сдвига ↓ (открытые символы), построенные в корневых координатах. Концентрация крахмала указана на графике. Коэффициенты ОУТ указаны в табл. 4.2, данные из [212]

Таблица 4.2. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водной суспензии крахмала при увеличении и уменьшении скорости сдвига

Концентрация	5%		4,5%		4%	
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	↑ 4,19	↓ 4,01	↑ 2,79	↓ 2,82	↑ 2,58	↓ 2,56
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	↑ 0,10	↓ 0,13	↑ 0,085	↓ 0,108	↑ 0,068	↓ 0,092
χ , с ^{-1/2}	↑ 2,21	↓ 3,98	↑ 2,08	↓ 5,37	↑ 3,05	↓ 6,81
СКР	0,012	0,004	0,003	0,002	0,0009	0,0024
$\eta_c^{1/2}(0)$	2,0	1,14	1,42	0,632	0,91	0,469
$\tau_c^{1/2}/\chi$	1,9	1,01	1,34	0,524	0,85	0,38

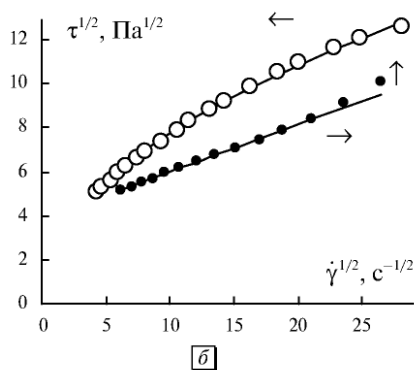
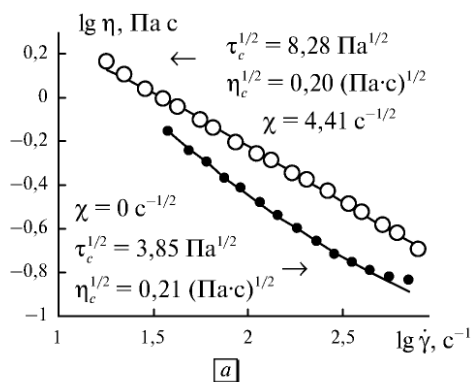


Рис. 4.3. Кривые течения дисперсии протеинов в смесях кукурузного крахмала с добавлением NaOH при увеличении скорости сдвига ↑ (точки) и уменьшении скорости сдвига ↓ (круги), построенные (а), в корневых координатах (б). Коэффициенты обобщенного уравнения течения указаны на рисунке. Экспериментальные данные из [218]

количество агрегированных частиц и размеры агрегатов меньше, чем в равновесном состоянии. Нами проведена аппроксимация по обобщенному уравнению течения. Для всех концентраций крахмала соблюдаются неравенства $(\tau_c^{1/2}/\chi)^\uparrow > (\tau_c^{1/2}/\chi)^\downarrow$ и $\eta_c^{1/2} \downarrow > \eta_c^{1/2} \uparrow$. Это означает, что структурная вязкость уменьшается, а вязкость, обусловленная отдельными частицами, увеличивается при переходе от опыта \uparrow к опыту \downarrow .

Антитиксотропное поведение (или отрицательная тиксотропия) связано с явлением сдвигового затвердевания, когда при достаточно высокой скорости сдвига изменяются условия на контактах частиц, а именно: увеличивается сила сцепления. Пример отрицательной тиксотропии [218] показан на рис. 4.3.

Судя по величине коэффициентов ОУТ, размеры первичных частиц не изменились ($\eta_c = \text{const}$), сила сцепления увеличилась ($\tau_c^{1/2} \uparrow < \tau_c^{1/2} \downarrow$), агрегаты становятся более компактными ($\chi \uparrow < \chi \downarrow$).

4.3. Зависимость напряжения сдвига от времени

В книге [130] приведены кривые $\tau(t)$ для тиксотропной суспензии красного шлама (red mud) при концентрации 59 масс.% и различных фиксированных скоростях сдвига. Кривые, показывающие зависимости $\tau^{1/2}(t)$, представлены на рис. 4.4. Результаты расчета приведены в табл. 4.3. Предыстория образца неизвестна, но вероятно, что скорость сдвига последовательно увеличивалась с $3,5 \text{ с}^{-1}$ до 56 с^{-1} . Звездочкой обозначены значения, полученные отдельно для большого време-

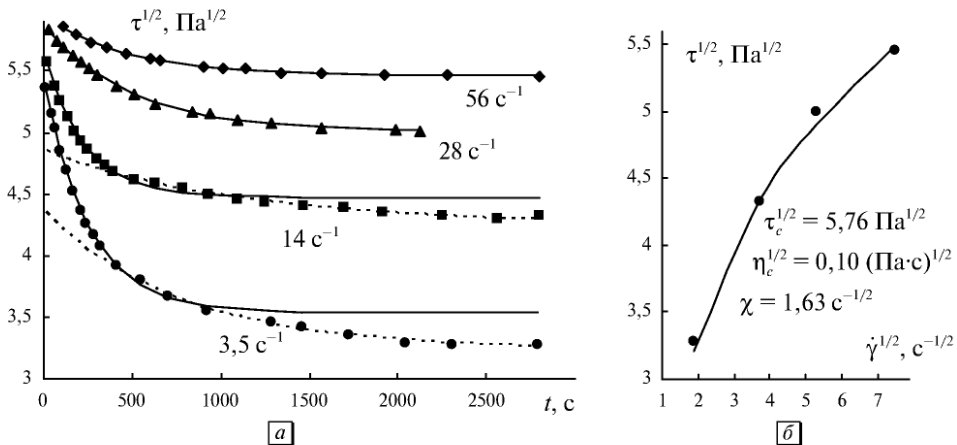


Рис. 4.4. Реологическое поведение тиксотропной суспензии красного шлама (red mud) при концентрации 59 масс.% и различных фиксированных скоростях сдвига: зависимость корня напряжения сдвига от времени (а); равновесная кривая течения суспензии, построенная в корневых координатах по установившимся значениям напряжения сдвига (б). Коэффициенты обобщенного уравнения течения указаны на графике. Коэффициенты уравнения (4.7) — в табл. 4.3. Экспериментальные данные из [130]

Таблица 4.3. Коэффициенты уравнения (4.7) для суспензии красного шлама

Коэффициенты	56 с ⁻¹	28 с ⁻¹	14 с ⁻¹		3,5 с ⁻¹	
A_1	0,487	0,868	1,174	0,604*	1,90	1,128*
A_2	5,46	5,01	4,47	4,25*	3,53	3,23*
λ	0,00212	0,00205	0,00436	0,000927*	0,00389	0,00130*
СКР	0,00040	0,00123	0,00655	0,000403*	0,00364	0,00179*
A_2 расч.	5,48	4,93	4,39	4,39	3,27	3,27

ни измерения (пунктирная линия на графиках). В нижней строке показаны значения коэффициента A_2 , рассчитанные с помощью уравнения (4.9).

В статье [131] приведены экспериментальные кривые $\tau(t)$ и $\eta^{1/2}(\dot{\gamma}^{-1/2})$ для расплава металлосодержащего координационного полимера при 30 °С. Вещество представляет собой нейтрализованные алифатические полиэфиры с карбоксилатами цинка (поли(DEG-SA) комплекс с $\frac{1}{4} \text{Zn}^{2+}$). Наши расчеты представлены на рис. 4.5.

Петля гистерезиса, в принципе, всегда замыкается сверху, если последняя точка в опыте \uparrow одновременно является первой точкой в опыте \downarrow . Петля гистерезиса замыкается снизу, если точки кривой \downarrow при низких значениях скорости сдвига приближаются к расчетной кривой \uparrow , которую тогда можно считать равновесной. Если структура системы в этих двух опытах не изменяется коренным образом, то петля гистерезиса может повторяться многократно с небольшими изменениями в серии опытов $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$. Величина коэффициента A_2 расч. была рассчитана по уравнению (4.9) для опытов \uparrow и \downarrow . Эти значения весьма близки к величине, полученной из уравнения (4.7).

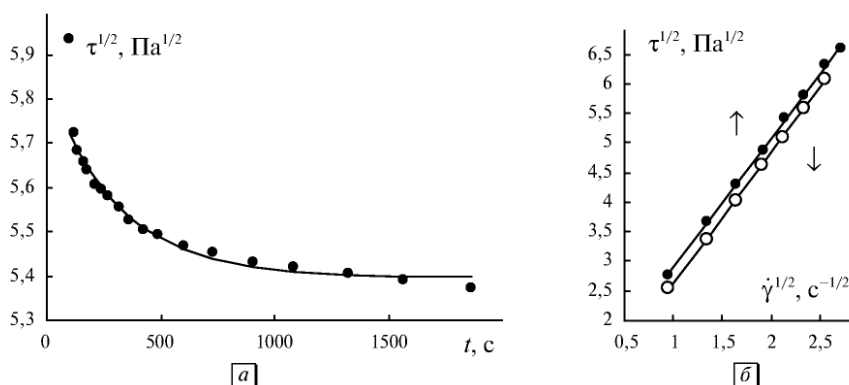


Рис. 4.5. Реологическое поведение тиксотропного расплава полимера — нейтрализованный поли(DEG-SA) комплекс с $\frac{1}{4} \text{Zn}^{2+}$ при 30 °С: зависимость корня напряжения сдвига от времени при фиксированной скорости сдвига 5,5 с⁻¹ (а); кривые течения расплава полимера, построенные в корневых координатах (б). Обозначены точки, полученные при увеличении скорости сдвига \uparrow (закрытые символы) и уменьшении скорости сдвига \downarrow (открытые символы). Коэффициенты обобщенного уравнения течения и коэффициенты уравнения (4.7) приведены в табл. 4.4. Экспериментальные данные из [131]

Таблица 4.4. Коэффициенты обобщенного уравнения течения (4.1) для тиксотропного расплава металлсодержащего координационного полимера при увеличении и уменьшении скорости сдвига и коэффициенты уравнения (4.7)

Коэффициенты	$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	χ , с ^{-1/2}	СКР	A_2 , расч
Кривая ↑	0,72	2,17	0	0,0074	5,81
Кривая ↓	0,42	2,20	0	0,0029	5,59
Кривая $\tau^{1/2}(t)$	A_1	A_2	λ	СКР	—
	0,446	5,40	0,00324	0,00221	—

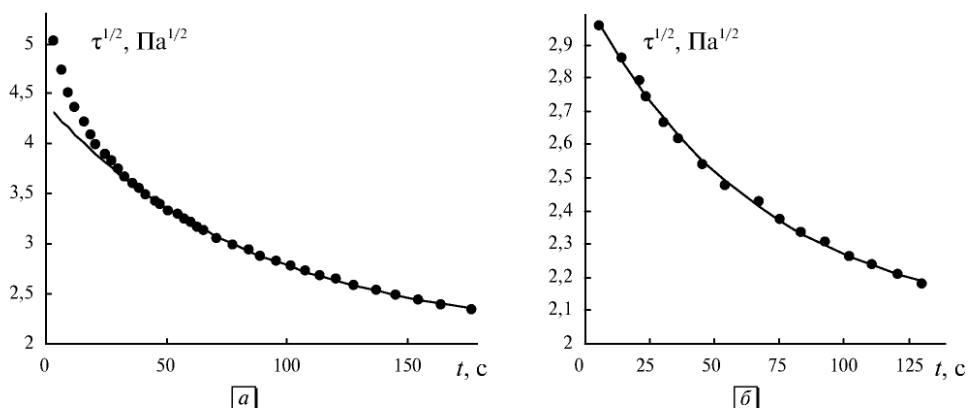


Рис. 4.6. Реологическое поведение тиксотропного геля (оксид кремния в углеводородном топливе JP-8) при концентрации 4 масс.% SiO₂ при фиксированной скорости сдвига 1000 с⁻¹ и температуре 25 °С: зависимость корня напряжения сдвига от времени для исходного образца (а); зависимость корня напряжения сдвига от времени после периода покоя 8 мин (б). Коэффициенты уравнения (4.7) в табл. 4.5. Экспериментальные данные из [219]

Тиксотропные свойства наблюдаются в желеобразных углеводородных топливах. К ним относится система JP-8 с наполнителем в виде оксида кремния, размеры частиц 0,2–0,3 мкм. Реологические свойства подобных систем описаны в [219]. Изменение напряжения сдвига со временем показано на рис. 4.6. Коэффициенты уравнения (4.7) представлены в табл. 4.5.

Тиксотропное поведение объясняется авторами оригинальной статьи [219] разрушением сетки частиц SiO₂, образованной водородными связями. Уравнение (4.7) не способно аппроксимировать весь временной интервал, но оно хорошо описывает экспериментальные данные при значениях времени измерения выше 30 с. В общем, напряжение сдвига снижается до 5,25 Па (до вязкости 0,02 Па·с).

В период покоя структура восстанавливается, что приводит к увеличению вязкости до значений около 0,025 Па·с. Новое ступенчатое приложение скорости сдвига 1000 с⁻¹ приводит к дальнейшему уменьшению напряжения сдвига, характер которого полностью описывается уравнением (4.7).

Таблица 4.5. Коэффициенты уравнения (4.7) для тиксотропного геля 4 масс.% SiO_2

Коэффициенты	A_1	A_2	λ	СКР
Исходный образец	2,34	2,07	0,012	0,0042
Образец после покоя 8 мин	0,99	2,05	0,015	0,0015

4.4. Незамкнутая петля гистерезиса кривых течения

На рис. 4.7 показано реологическое поведение [9] тройной системы алкилдиметил-оксид/спирт/вода при увеличении и уменьшении скорости сдвига. Эта коллоидная система включает в себя везикулярные структуры.

Петля гистерезиса не замкнута снизу, так как происходит переход от одного режима течения к другому через переходный участок сдвигового затвердевания.

Реологическое поведение высококонцентрированной эмульсии «вода в масле» описано в [227] и представлено на рис. 4.8 и в табл. 4.7.

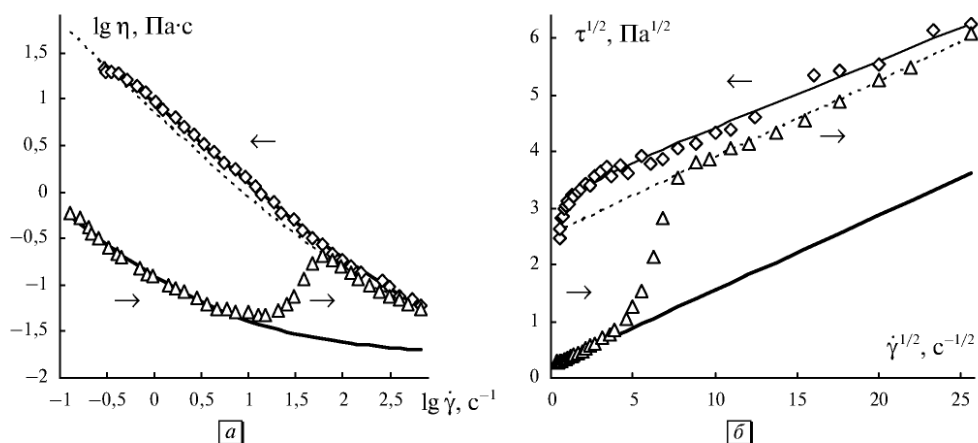


Рис. 4.7. Реологическое поведение тиксотропной системы алкилдиметил-оксид/спирт/вода: зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривые течения в корневых координатах (б). Коэффициенты обобщенного уравнения течения указаны в табл. 4.6. Экспериментальные данные из [9, рис. 3. 41]

Таблица 4.6. Коэффициенты обобщенного уравнения течения (1) для тройной системы алкилдиметил-оксид/спирт/вода при увеличении и уменьшении скорости сдвига. Период сканирования по скорости сдвига 20 мин, $T = 25^\circ\text{C}$

Коэффициенты	$\tau_c^{1/2}$, $\text{Pa}^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Pa}\cdot\text{c})^{1/2}$	χ , $\text{c}^{-1/2}$	СКР
Кривая \uparrow , низкие скорости	0,220	0,133	0	0,0013
Кривая \uparrow , высокие скорости	2,524	0,136	0	0,0347
Кривая \downarrow	3,326	0,115	0,152	0,4484

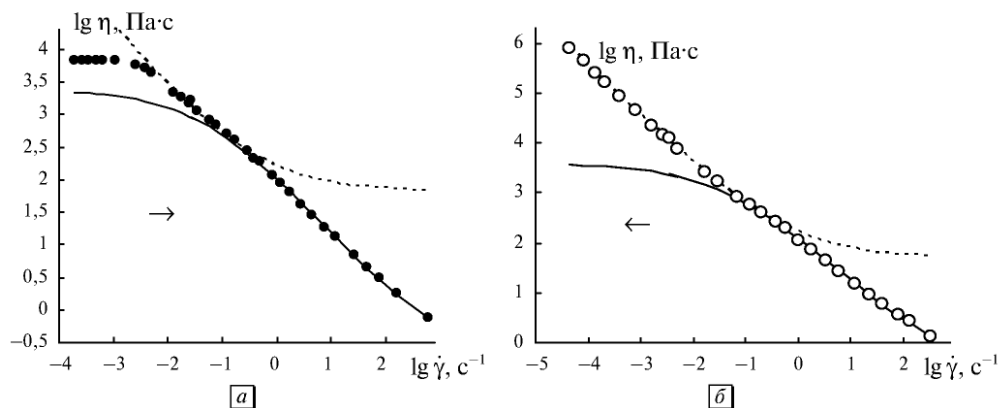


Рис. 4.8. Реологическое поведение высококонцентрированной 95 мас.% эмульсии «вода в масле»: зависимость вязкости от скорости сдвига при увеличении скорости \uparrow (точки) и уменьшении скорости \downarrow (кружки). Коэффициенты обобщенного уравнения течения указаны в табл. 4.7. Экспериментальные данные из [227]

Таблица 4.7. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для высококонцентрированной эмульсии «вода в масле» при увеличении и уменьшении скорости сдвига

Коэффициенты	$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	$\chi, \text{с}^{-1/2}$	СКР
Кривая \uparrow , низкие скорости	4,63	8,13	0	2,04
Кривая \uparrow , высокие скорости	12,09	0,38	0,245	0,871
Кривая \downarrow низкие скорости	5,85	7,15	0	0,062
Кривая \downarrow высокие скорости	12,76	0,487	0,208	1,28

Петля гистерезиса не замкнута снизу, поскольку изменяется структура системы. На полном интервале скоростей сдвига присутствуют несколько режимов течения. На кривой \uparrow наблюдается ньютоновское течение при низких скоростях.

Имеются два отдельных режима при более высоких скоростях сдвига, каждый из которых описывается обобщенным уравнением течения с разными значениями коэффициентов (сплошная и пунктирная линии на рис. 4.8). При достаточно низких скоростях сдвига кривые \downarrow и \uparrow описываются уравнением Кэссона.

4.5. Типичные тиксотропные системы

Покажем, что типичные тиксотропные системы описываются структурной реологической моделью. Цементные пасты представляют собой высококонцентрированные суспензии с ярко выраженными тиксотропными свойствами. Были получены [96] кривые течения методом коаксиальных цилиндров для цемента

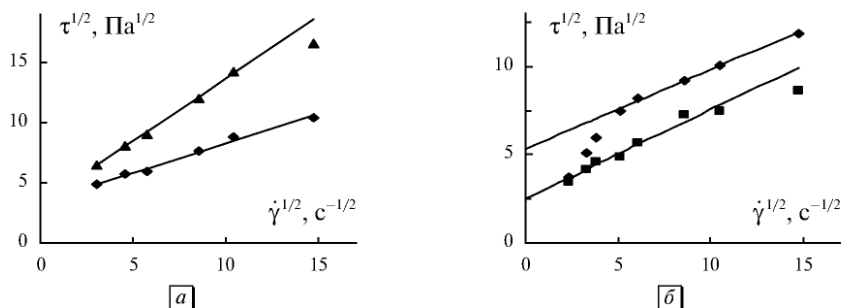


Рис. 4.9. Кривые течения цементной пасты PTL-425 в корневых координатах при отношении вода/цемент 0,40 и 25 °С (а) и при отношении вода/цемент 0,45 (б)

PTL 425 с соотношением 0,40 вода/цемент. Вещество было исследовано немедленно после смешивания (верхняя кривая на рис. 4.9, а), а также после достижения стабильных значений напряжения сдвига (нижняя кривая на рис. 4.9, а).

Кривые течения достаточно хорошо описываются «прямыми» Кэссона, даже явно неравновесная верхняя «прямая», что свидетельствует о «квазиравновесном» состоянии течения с постоянным превышением «больших» агрегатов. Кривые для аналогичной цементной пасты PTL 425 при соотношении 0,45 [155] показаны на рис. 4.9, б. Также отмечается ньютоновское течение при низких скоростях на первоначальной верхней кривой течения.

Сахарная патока, проявляющая тиксотропные свойства [101], описывается уравнением Кэссона в опыте (\uparrow) и описывается обобщенным уравнением течения в опыте (\downarrow), как показано на рис. 4.10, а и 4.10, б, соответственно. Опыты проводились с пошаговым изменением скорости сдвига при увеличении (\uparrow), а затем при уменьшении (\downarrow) скорости, причем отношение $\dot{\gamma}_{n+1}/\dot{\gamma}_n = \text{const}$.

В работе [97] исследовано тиксотропное поведение гипсовой пасты с помощью вискозиметра с коаксиальными цилиндрами при температуре 25 °С. Результаты приведены на рис. 4.11 и аппроксимированы уравнением Кэссона.

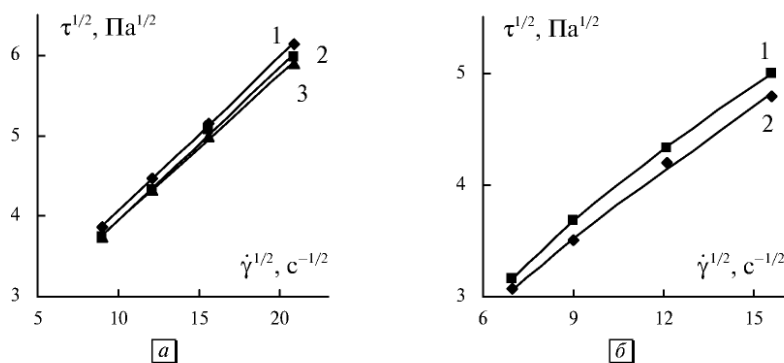


Рис. 4.10. Кривые течения сахарной патоки: а — при увеличении скорости и разном времени измерения: 133 с (1), 583 с (2), 2000 с (3); б — при уменьшении скорости и разном времени измерения: 133 с (1), 2000 с (2). Данные из [101]

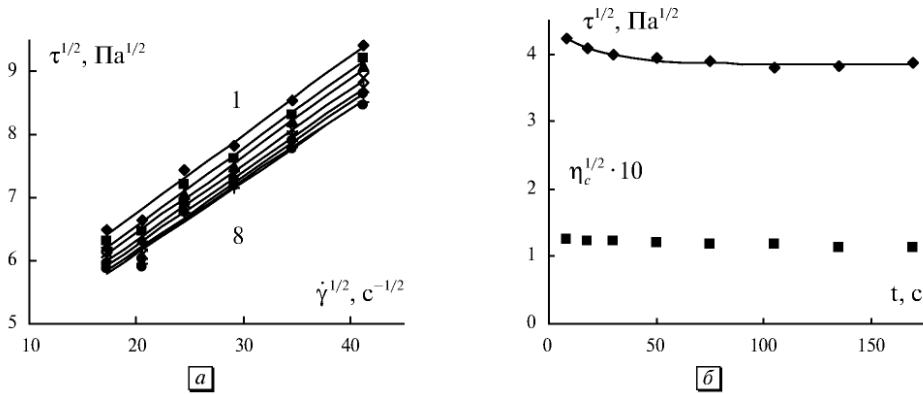


Рис. 4.11. Реологическое поведение гипсовой пасты с разной объемной концентрацией Φ при 25 °С: *a* — кривые течения ($\Phi = 0,41$) при разном времени измерения: 8 с (1), 18 с (2), 30 с (3), 50 с (4), 75 с (5), 105 с (6), 135 с (7), 170 с (8); *б* — зависимость коэффициентов Кэссона ($\Phi = 0,42$) от времени измерения. Сплошная линия — по уравнению (4.4). Данные из [97]

Измерения при постоянной скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) проводились непосредственно после изготовления смеси. Для каждой скорости ($\dot{\gamma}$) проводились три измерения для 3-х свежих образцов. Учитывая, что каждая точка на «прямой» Кэссона представляет собой отдельный образец, следует признать, что уравнение Кэссона вполне пригодно для описания гипсовой пасты. Рассмотрим зависимость реологических параметров от времени.

Теоретическое выражение (разд. 4.1) для временной зависимости коэффициента Кэссона τ_c можно записать в следующем виде:

$$\frac{\tau_c^{1/2}}{\tau_c^{*1/2}} - 1 = B \cdot e^{-\lambda t}, \quad (4.4')$$

где τ_c^* есть равновесное значение при $t \rightarrow \infty$, $B = (\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1)^{1/2} - 1$, $(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1)$ — отношение последующей скорости к предшествующей при пошаговом изменении скорости, λ — тиксотропный коэффициент, характеризующий уменьшение коэффициента отклонения ξ до равновесного значения ξ^* , принятого здесь за единицу. Будем использовать экспериментальные зависимости $\tau(t)$ для гипсовой пасты [97]. Значения τ_c и η_c приведены в табл. 4.8 и соответствуют «прямым Кэссона» на рис. 4.11, *a*.

Зависимости $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ от времени t показаны на рис. 4.11, *б*. Строго говоря, величина $\eta_c^{1/2}$ незначительно уменьшается с течением времени.

Мы пренебрегаем этим изменением, используя среднее значение $\eta_c^{1/2} = 0,12$ (Па·с)^{1/2}. В результате аппроксимации уравнением (4.4') получены

Таблица 4.8. Коэффициенты Кэссона для различного времени измерения при течении гипсовой пасты с объемной концентрацией 0,41

t , сек.	8	18	30	50	75	105	135	170
$\tau_c^{1/2}$	4,23	4,08	3,98	3,93	3,88	3,81	3,83	3,87
$\eta_c^{1/2}$	1,25	1,23	1,22	1,19	1,17	1,17	1,14	1,13

значения: $\tau_c^{*1/2} = 3,846$; $B = 0,139$; $\lambda = 0,0423$, единицы в системе СИ. По известному отношению скоростей $(\dot{\gamma}_2/\dot{\gamma}_1) \cong 1,4$ можно независимо рассчитать величину $B = 0,187$.

С учетом приближенного характера уравнения эти два независимых значения величины B достаточно близки друг к другу.

Хорошо известно, что многие тиксотропные краски (неорганические пигменты в масле) описываются уравнением Кэссона [42, 64]. Кроме того, дисперсии пигментов могут описываться, как показано на рис. 4.12, *а*, обобщенным уравнением Кэссона. Экспериментальные данные [156] были получены для пигмента синего *LGKD* в масле с вязкостью $\eta_0 = 0,025$ Па·с при 35 °С.

Достаточно хорошее соответствие с обобщенным уравнением течения показано на рис. 4.12, *б* для суспензии каолина (25 % по весу), изученной [66] на ротационном вискозиметре «Реотест-2».

Заметный разброс экспериментальных точек на графике (рис. 4.12, *б*) привел к тому, что с точки зрения статистики одинаково пригодны несколько разных реологических уравнений (Кэссона, Гершеля — Балкли, Бингама и др.). Экспериментальные исследования 8%-ной суспензии бентонита [87] показали, что равновесное состояние достигается за примерно равное время при различных скоростях сдвига (рис. 4.12, *в*).

Течение флокулированной суспензии каолина в воде было исследовано [158] с помощью капиллярного вискозиметра при комнатной температуре. Средний диаметр частиц $D_{50} = 2,2$ мкм. В этих опытах концентрация каолина невелика ($\Phi < 0,15\%$), поэтому тиксотропные свойства проявляются слабо и полученные кривые течения считают равновесными. Мы представляем эти экспериментальные данные в корневых координатах на рис. 4.13, *а*.

Тиксотропное смазочное масло на основе парафина [109] демонстрирует гистерезис кривых течения и нелинейную кривую течения, которую можно аппроксимировать обобщенным уравнением течения (рис. 4.13, *б*). Водные дисперсии А-175 также обладают тиксотропными свойствами. При достаточно высокой объемной концентрации появляется гистерезис кривых течения [159]. Авторы работы описывали кривые течения, пользуясь уравнением

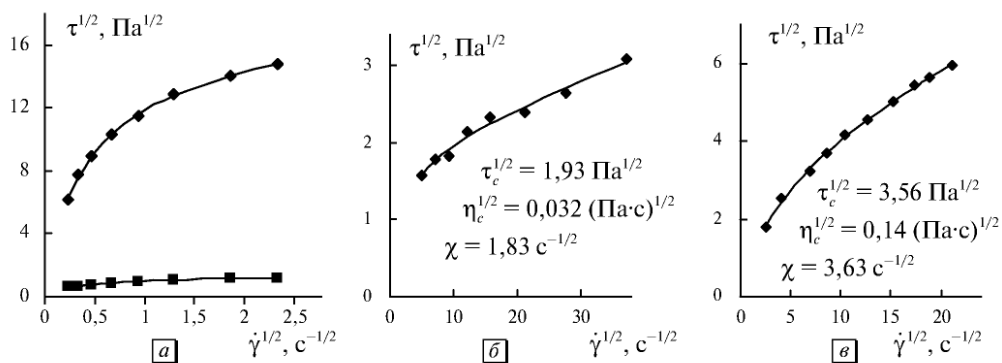


Рис. 4.12. Кривые течения в корневых координатах суспензии пигмента *LGKD* в масле при концентрациях 20 мас.% и 5 мас.% (*а*); водной суспензии каолина с концентрацией 25 % (*б*); водной суспензии бентонита с концентрацией 8 % (*в*)

Оствальда. Мы представляем эти данные в рамках обобщенной модели течения на рис. 4.14, *а*, реологические параметры приведены в табл. 4.9.

Самые низкие концентрации демонстрируют поведение, которое соответствует обычному уравнению Кэссона. Кривые ($1\uparrow$) и ($2\downarrow$) показывают гистерезис течения, они аппроксимированы обобщенным уравнением течения. Наблюдается антибатное поведение коэффициентов уравнения Кэссона. Другими словами, в опытах с гистерезисом выполняется условие: $\tau_c\uparrow > \tau_c\downarrow$, $\eta_c\uparrow < \eta_c\downarrow$.

Водо-угольные суспензии при достаточно высокой концентрации показывают «сверханомалию вязкости» в районе низких скоростей сдвига [160].

Мы аппроксимировали кривые течения обобщенным уравнением течения на участке высоких скоростей сдвига (рис. 4.14, *б*).

При скорости $\dot{\gamma} < 25 \text{ с}^{-1}$ наблюдается «сверханомалия вязкости», связанная со значительным отклонением системы от равновесного состояния. Гистерезис кривых течения и «сверханомалия вязкости» в опыте ($1\uparrow$) обусловлены отклонением условий течения от равновесных.

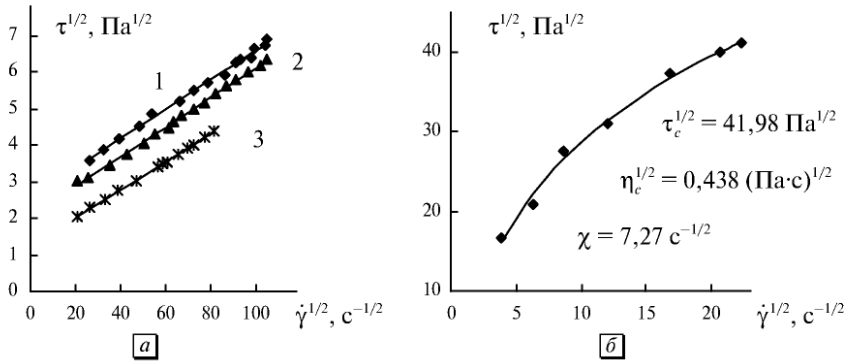


Рис. 4.13. Кривые течения в корневых координатах водной суспензии каолина в капилляре при объемных концентрациях 0,086 (1), 0,122 (2), 0,142 (3) (*а*); смазочного масла на основе нефтяного парафина (*б*)

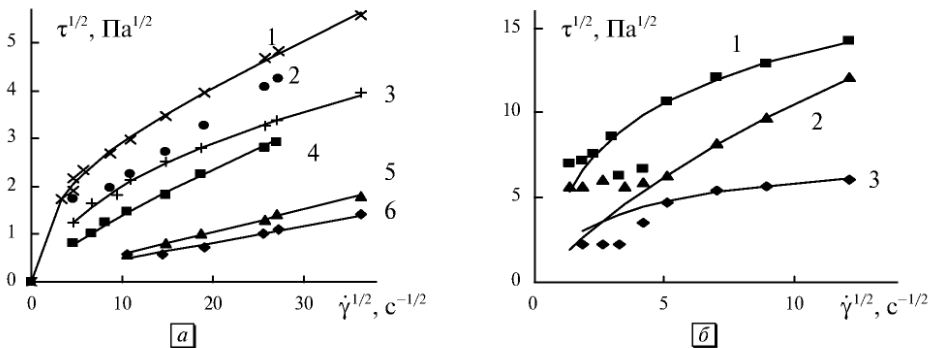


Рис. 4.14. Кривые течения в корневых координатах водной дисперсии аэросила А-175 (*а*); системы уголь—вода при различной массовой концентрации твердой фазы: 58 % (1), 55 % (2), 50 % (3) (*б*)

Таблица 4.9. Коэффициенты ОУТ для суспензии аэросила А-175

Φ	0,082	0,082	0,063	0,063	0,022	0,011
N кривой	1↑	2↓	3↑	4↓	5	6
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	2,5	0,87	2,92	0,94	0,12	0,12
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,091	0,125	0,043	0,082	0,047	0,035
χ , с ^{-1/2}	2,5	0	8,5	6,7	0	0

Заключение

В рамках структурной реологической модели тиксотропные свойства системы являются результатом отклонения течения от равновесного состояния. Кривые течения типичных тиксотропных систем описываются обобщенным уравнением течения (ОУТ), за редким исключением предельно низких скоростей, где возможна «сверханомалия вязкости». Величина коэффициентов ОУТ указывает на характер отклонения от равновесия при гистерезисе кривых течения. Рассчитанная зависимость напряжения сдвига от времени согласуется с экспериментальными данными.

ГЛАВА 5

МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Структурная реологическая модель, в общем, объясняет основные закономерности неньютоновского течения дисперсных и полимерных систем. В то же время, другие существующие реологические модели успешно описывают отдельные эксперименты. Чтобы понять причину этого, необходимо рассмотреть эволюцию реологических уравнений, происходившую по мере накопления информации о течении сложных систем.

Мы продолжим сравнение известных реологических моделей с обобщенной моделью течения, рассмотрим методы интерпретации реологических данных, в частности, представление данных в приведенных координатах, покажем влияние температуры на величину коэффициентов обобщенного уравнения течения.

5.1. Эволюция реологических уравнений

Рассмотрим происхождение наиболее значимых из нескольких десятков реологических уравнений, используемых для описания явления сдвигового разжижения, то есть уменьшения вязкости при увеличении скорости сдвига и увеличении напряжения сдвига.

Исходным реологическим уравнением следует считать уравнение Ньютона $\tau = \eta_N \dot{\gamma}$, где коэффициент вязкости η_N является постоянной величиной и для обычной молекулярной жидкости соответствует вязкости дисперсионной среды η_0 . Позднее были обнаружены системы, вязкость которых уменьшается или увеличивается с увеличением скорости сдвига. Чтобы описать эти системы с нелинейной зависимостью кривой течения или кривой вязкости, в уравнение Ньютона ввели дополнительный показатель степени. Эмпирическая формула Оствальда [45] имеет вид:

$$\tau = \eta_{pl} \dot{\gamma}^n, \quad (5.1a)$$

$$\eta = \eta_{pl} / \dot{\gamma}^{1-n}. \quad (5.1b)$$

Эта формула до сих пор не имеет теоретического обоснования, но широко используется по двум причинам: показатель степени n показывает отклонение от ньютоновского поведения в сторону псевдопластичного или дилатантного;

в двойных логарифмических координатах на достаточно большом интервале скоростей можно в некоторых случаях аппроксимировать экспериментальные точки прямой линией.

Для псевдопластичного режима течения ($n < 1$) возникает физически некорректная ситуация: предельная вязкость $\eta(\infty) \rightarrow 0$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Чтобы избежать принципиально невозможного нулевого значения вязкости, а также учесть изменение формы кривой вязкости при высоких скоростях, ввели дополнительное слагаемое, получив эмпирическое уравнение Сиско [72]:

$$\eta = \eta_{pl} / \dot{\gamma}^{1-n} + \eta_{\infty}, \quad (5.2a)$$

$$\tau = \eta_{pl} \dot{\gamma}^n + \eta_{\infty} \dot{\gamma}. \quad (5.2b)$$

Оно получено механическим сложением уравнения Ньютона и уравнения Оствальда.

Бингам [39] обнаружил так называемый предел течения в пластичных системах и для его описания ввел предельное напряжение сдвига, добавив постоянный коэффициент τ_y к уравнению Ньютона:

$$\tau = \tau_y + \eta_{\infty} \dot{\gamma}, \quad (5.3a)$$

$$\eta = \tau_y / \dot{\gamma} + \eta_{\infty}. \quad (5.3b)$$

Идеальное пластичное течение Бингама практически не наблюдается в равновесных условиях течения. Однако, возникнув как эмпирическое выражение, уравнение Бингама вводит в рассмотрение чрезвычайно важное понятие предела текучести, или предельного напряжения сдвига. Уравнение Бингама теоретически обосновано различными микрореологическими моделями [6, 10], хотя реально аппроксимирует небольшой участок кривой течения в области высоких скоростей сдвига.

Для одновременного учета нелинейности кривой течения и наличия предельного напряжения в уравнение Оствальда вводится коэффициент τ_y , что приводит к эмпирической формуле Гершеля — Балкли [43]:

$$\tau = \tau_y + \eta_{pl} \dot{\gamma}^n. \quad (5.4)$$

Это уравнение хорошо аппроксимирует многие экспериментальные данные, хотя физический смысл всех трех коэффициентов уравнения неясен.

Другой способ учета нелинейности кривой течения состоит во введении специального параметра χ в уравнение Бингама (5.3b), что приводит к уравнению Вильямсона — Джиллеспи [50, 55]:

$$\eta = \tau_y / (\dot{\gamma} + \chi) + \eta_{\infty}. \quad (5.5)$$

Это уравнение используется редко, поскольку плохо аппроксимирует экспериментальные данные. Здесь коэффициент χ выступает как мера кривизны [34].

Чтобы улучшить точность аппроксимации, в это уравнение можно ввести дополнительно показатель степени n , получив выражение вида

$$\eta = \tau_y / (\dot{\gamma}^n + \chi) + \eta_{\infty}, \quad (5.6)$$

которое нетрудно преобразовать в уравнение Кросса [46]:

$$\eta = (\eta(0) - \eta_{\infty}) / (1 + \dot{\gamma}^n / \chi) + \eta_{\infty}. \quad (5.7)$$

Уравнения (5.5) и (5.7) имеют некоторое микрореологическое обоснование, хотя смысл показателя степени n недостаточно понятен.

Другой способ улучшить точность аппроксимации предоставляет уравнение Карро — Яшида [8, 9] за счет введения дополнительного показателя степени m в уравнение (6):

$$\eta = \tau_y / (\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_{\infty}, \quad (5.8)$$

где n и m — подгоночные коэффициенты (для своей модели Карро первоначально выбрал $n = 2$). Это уравнение широко используется для анализа кривых течения дисперсных и полимерных систем, но, насколько нам известно, без пояснения физического смысла коэффициентов.

Кэссон [42] экспериментально обнаружил, что течение некоторых тиксо-тропных систем хорошо описывается уравнением

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (5.9a)$$

$$\eta^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (\dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2}. \quad (5.9b)$$

Он разработал микрореологическую модель, связывающую коэффициенты Кэссона τ_c и η_c с физико-химическими характеристиками системы.

В корневых координатах уравнение представлено прямой линией и описывает пластичное поведение системы.

Однако во многих случаях уже в корневых координатах наблюдается кривизна зависимости $\tau^{1/2}(\dot{\gamma}^{1/2})$, что пытались учесть, изменяя показатель степени. Соответствующая эмпирическая формула Шульмана [44] имеет вид:

$$\tau^m = \tau_c^m + \eta_c^m \dot{\gamma}^n. \quad (5.10)$$

Ее можно формально преобразовать в уравнения Бингама, Гершеля — Балкли или Кэссона, варьируя показатели степени.

Далее, можно также формально заменить величину $\dot{\gamma}$ на τ в уравнениях Кросса и Карро и получить новые эмпирические уравнения: уравнение Баскэла [49]

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta(0) - \eta_{\infty}} = \left[1 + \left((1/\chi) \tau^n \right) \right]^{-1} \quad (5.11)$$

и уравнение Вульфа — Скопацци [79]

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta(0) - \eta_{\infty}} = \left[1 + \left((1/\chi) \tau^2 \right) \right]^{-m}. \quad (5.12)$$

Уравнение (11) при $n = 1$ преобразуется в известное уравнение Кригера — Догерти [48], прямой вывод которого из микрореологической модели [129] представляется не слишком удачным, поскольку величина $(\eta_0 \cdot \dot{\gamma})$ не может быть приравнена к экспериментальному значению τ при изучении вязкости неньютоновской жидкости.

Можно предложить другой способ учета нелинейности кривой в корневых координатах, который подобен вышеописанному для уравнения Бингама. Он состоит во введении специального параметра χ в уравнение Кэссона (5.9б), что приводит к новому реологическому уравнению, которое соответствует обобщенному уравнению течения, полученному нами ранее из микрореологической модели:

$$\eta^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (\dot{\gamma}^{1/2} + \chi) + \eta_c^{1/2}, \quad (5.13a)$$

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (5.13б)$$

Обобщенное уравнение течения (5.13а, б) не является эмпирическим и соответствует определенному механизму течения, его коэффициенты связаны со структурными и физико-химическими характеристиками системы.

Не будем здесь рассматривать редко используемые уравнения, которые включают в себя гиперболические и экспоненциальные функции величин τ или $\dot{\gamma}$. Нет также смысла анализировать реологические уравнения с шестью и более подгоночными коэффициентами.

Можно видеть, что эволюция реологических уравнений происходила путем увеличения числа подгоночных коэффициентов для лучшей аппроксимации экспериментальных данных. Нелинейность кривых течения в реологических уравнениях задается либо показателем степени при скорости сдвига (или напряжении сдвига), либо параметром χ . Предельное напряжение сдвига вводится в уравнения с помощью коэффициентов τ_y или τ_c . Соответствующие микро-реологические модели появлялись позднее и обычно служили теоретическим обоснованием ранее полученного эмпирического уравнения.

Покажем, что некоторые известные реологические уравнения успешно применяются в отдельных случаях, потому что они являются видоизменением (или приближенным вариантом или частным случаем) обобщенного уравнения течения (ОУТ).

Запишем ОУТ в виде:
$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}.$$

Отбрасывая степень (1/2), получим уравнение Вильямсона—Джиллесли $\eta \approx \tau_c / (\dot{\gamma} + \chi) + \eta_c$, которое практически не применяется из-за плохого соответствия с экспериментом.

Чтобы улучшить аппроксимацию, введем подгоночный коэффициент-показатель степени n , что позволяет получить уравнение Кросса $\eta \approx \tau_c / (\dot{\gamma}^n + \chi) + \eta_c$, которое широко используется для описания псевдопластичного течения.

Если аппроксимация недостаточно хороша, введем еще один подгоночный показатель степени m , что приводит к эмпирическому уравнению Карро—Яшида $\eta \approx \tau_c / (\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_c$, которое успешно применяется для описания растворов и расплавов полимеров.

Запишем ОУТ в другой форме:
$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

Отбрасывая степень $(1/2)$ и принимая нулевое значение χ , получим уравнение Бингама $\tau \approx \tau_c + \eta_c \dot{\gamma}$, которое достаточно хорошо описывает ограниченный участок кривой течения при высоких скоростях сдвига.

Чтобы повысить точность аппроксимации, введем подгоночный показатель степени n , что приводит к эмпирическому уравнению Гершеля — Балкли $\tau \approx \tau_c + \eta_c \dot{\gamma}^n$, которое хорошо аппроксимирует кривые пластичного течения.

При высоких скоростях сдвига и малых значениях τ_c это уравнение сводится к эмпирическому уравнению Оствальда $\tau \approx \eta_c \dot{\gamma}^n$, которое хорошо описывает ограниченные участки кривых течения расплавов и растворов полимеров.

В тех случаях, когда аппроксимация окажется недостаточно хорошей, вводят дополнительный подгоночный показатель степени m в уравнение Гершеля — Балкли, что приводит к эмпирическому уравнению Шульмана $\tau^m \approx \tau_c^m + \eta_c^m \dot{\gamma}^n$.

Таким образом, многие известные реологические уравнения можно считать приближенными вариантами обобщенного уравнения течения, в которые для улучшения аппроксимации экспериментальных данных дополнительно вводятся подгоночные показатели степени n и m . Естественно, эти показатели степени не имеют физического смысла в рамках какой-либо микрореологической модели.

5.2. Примеры аппроксимации реологических данных

В книге Барнеса [14] подробно описаны способы аппроксимации реологических данных наиболее распространенными реологическими уравнениями.

На рис. 5.1, *а* показаны типичные интервалы аппроксимации с указанием реологических уравнений, цифры показывают число подгоночных коэффициентов (параметров реологического уравнения). Очевидно, что увеличение

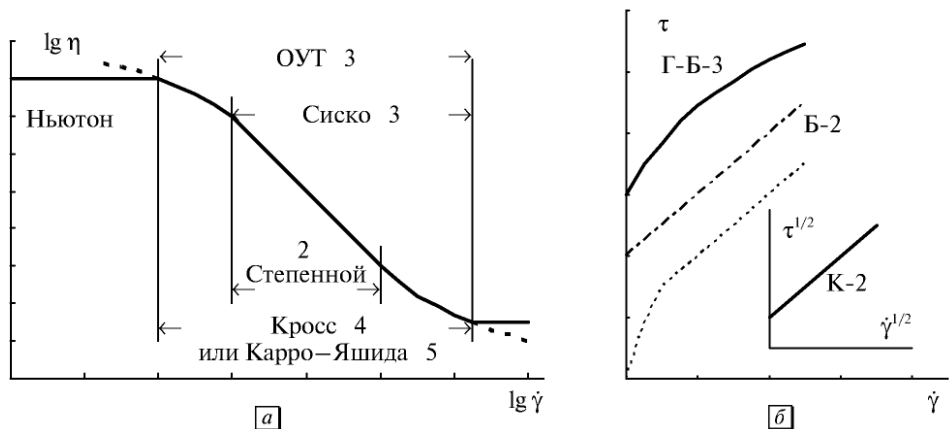


Рис. 5.1. Выбор интервалов аппроксимации для различных режимов течения: *а* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривые течения в линейных координатах, на вставке кривая пластичного течения в корневых координатах

числа коэффициентов позволяет описывать более широкий интервал скоростей сдвига.

Трехпараметрическое обобщенное уравнение течения (ОУТ) позволяет описать тот же интервал, что четырехпараметрическое уравнение Кросса или пятипараметрическое уравнение Карро — Яшида. Однако оно не предназначено для описания режима ньютоновского течения.

Отметим, что иногда исследователи отрицают существование ньютоновского «плато» при низких скоростях сдвига и приближенно аппроксимируют кривую на всем интервале уравнением Карро — Яшида. Ньютоновское «плато» при высоких скоростях сдвига наблюдается достаточно редко, его существование необходимо проверять в линейных или корневых координатах.

Также следует учесть явление «срыва течения», описанное нами ранее (глава 3), которое обычно происходит в высококонцентрированных системах при больших скоростях сдвига и легко определяется по факту постоянства величины τ при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

В обычных линейных координатах ньютоновское течение описывается прямой, проходящей через начало координат, идеальное пластичное течение (Бингама) — прямой, отсекающей положительный отрезок на оси τ . Обычно на реальной кривой течения выбирают небольшой участок высоких скоростей сдвига и аппроксимируют «прямой Бингама» (кривая Б-2 на рис. 5.1, б). Проверка на пластичное течение легко проводится в корневых координатах («прямая Кэссона» на вставке рис. 5.1, б). Криволинейную зависимость в линейных координатах τ – $\dot{\gamma}$ часто описывают эмпирическим уравнением Гершеля — Балкли (кривая Г-Б-3), примерно с той же точностью ее можно аппроксимировать обобщенным уравнением течения.

Покажем примеры аппроксимации кривых течения различных дисперсных и полимерных систем в рамках обобщенной модели течения. Будем использовать табличные данные, приведенные в качестве упражнений в учебном пособии по реологии неньютоновских систем [130]. Эти примеры, по-видимому,

Таблица 5.1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига 2%-ного водного раствора Separan AP-30 [130]

$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,00449	0,00564	0,00712	0,00896	0,011	0,0142	0,0178	0,0225
$\tau, \text{Па}$	0,26	0,33	0,42	0,53	0,66	0,75	0,96	1,14
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,0356	0,0283	0,0449	0,0564	0,0712	0,0896	0,113	0,178
$\tau, \text{Па}$	1,65	1,39	1,99	2,30	2,85	3,33	3,83	5,50
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,283	0,449	0,712	1,13	1,78	4,49	7,12	11,25
$\tau, \text{Па}$	6,94	8,37	10,16	12,32	14,60	19,85	22,96	26,13
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	17,83	28,3	44,9	71,2	112,5	89,6	56,4	35,6
$\tau, \text{Па}$	29,93	34,44	40,38	46,32	53,44	49,88	43,00	37,5
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	22,5	14,2	8,96	5,64	3,56	2,25	1,42	0,896
$\tau, \text{Па}$	32,1	28	25,2	21,1	18,2	15,6	13,3	11
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,564	0,356						
$\tau, \text{Па}$	9,09	7,41						

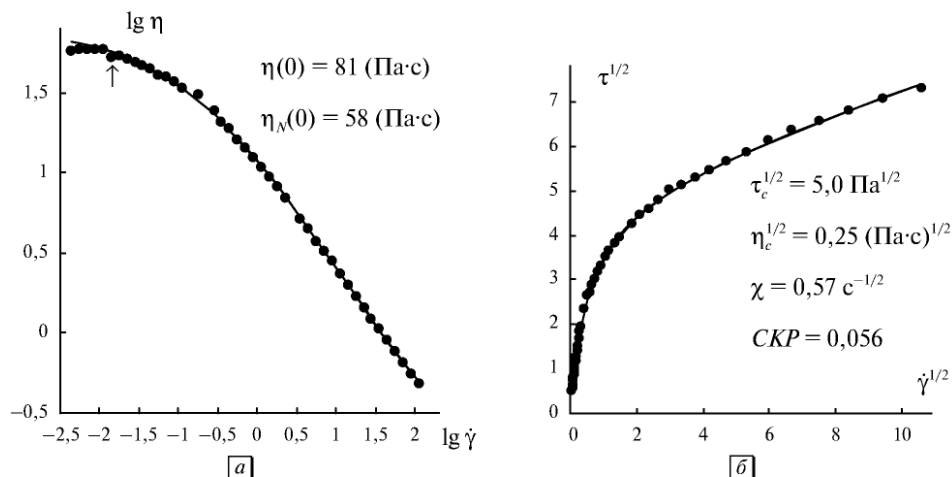


Рис. 5.2. Реологическое поведение водного раствора полимера 2 масс.% Separan AP-300: *a* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах. Стрелка указывает нижний предел аппроксимации ОУТ. Данные из работы [130]

представляются авторам учебника типичными для изучения реологических характеристик неньютоновских систем.

Водный раствор полимера 2 масс.% Separan AP-30 (температура 289,5 К) был исследован с помощью ротационного вискозиметра (конус—плоскость). Данные представлены в табл. 5.1.

Студентам предлагают построить график в двойных логарифмических координатах $\log \tau — \log \dot{\gamma}$, определить возможность ньютоновского режима течения при низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ и значение вязкости при нулевой скорости сдвига, подобрать подходящую реологическую модель и оценить отклонение расчетных значений τ от экспериментальных.

Очевидно, что ньютоновское «плато» легче определить в координатных осях $\log \eta — \log \dot{\gamma}$ (рис. 5.2, *a*). Видно, что монотонное снижение вязкости начинается с седьмой экспериментальной точки. Именно она является нижней границей интервала аппроксимации любым уравнением неньютоновского течения. Верхней границей является максимальное значение скорости сдвига 112,5 с⁻¹. Важно отметить, что точки, полученные при увеличении скорости (\uparrow) и уменьшении скорости сдвига (\downarrow), лежат на одной кривой, то есть течение является стационарным и равновесным.

Участок неньютоновского течения легко аппроксимировать уравнениями Кросса и Карро, а также обобщенным уравнением течения (ОУТ). По критериям Кросса—Ченга выбираем реологическое уравнение с наименьшим числом параметров — ОУТ. Для аппроксимации экспериментальных данных обобщенное уравнение течения (ОУТ) представим в виде: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$.

Выражение суммы квадратов разностей: $CKP = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ обеспечивает наибольшее сходство теоретических и экспериментальных величин в области высоких скоростей сдвига (рис. 5.2, *a* и *б*, сплошная линия).

На рис. 5.2, б представлены результаты расчета по ОУТ, тенденция к прямой в корневых координатах прямо указывает на возможность использования структурной модели — обобщенной модели течения. Ясно, что степенной закон можно использовать только приближенно, на ограниченном интервале высоких скоростей сдвига (рис. 5.2, а). Полученная из ОУТ величина предельной нулевой вязкости $\eta(0)$ существенно выше значения вязкости на «ньютоновском плато» $\eta_N(0)$. Само существование плато связано с ограничением размеров исходных ассоциатов макромолекул, по-видимому, за счет броуновского движения. Таким образом, экспериментальное значение вязкости, измеренное при низких скоростях сдвига, не имеет прямого отношения к процессам в районе сдвигового разжижения.

Величина вязкости при бесконечно большой скорости сдвига в рамках структурной модели равна коэффициенту вязкости Кэссона $\eta_\infty = \eta_c = 0,062$ Па·с; это значение намного ниже значений вязкости, полученных экспериментально,

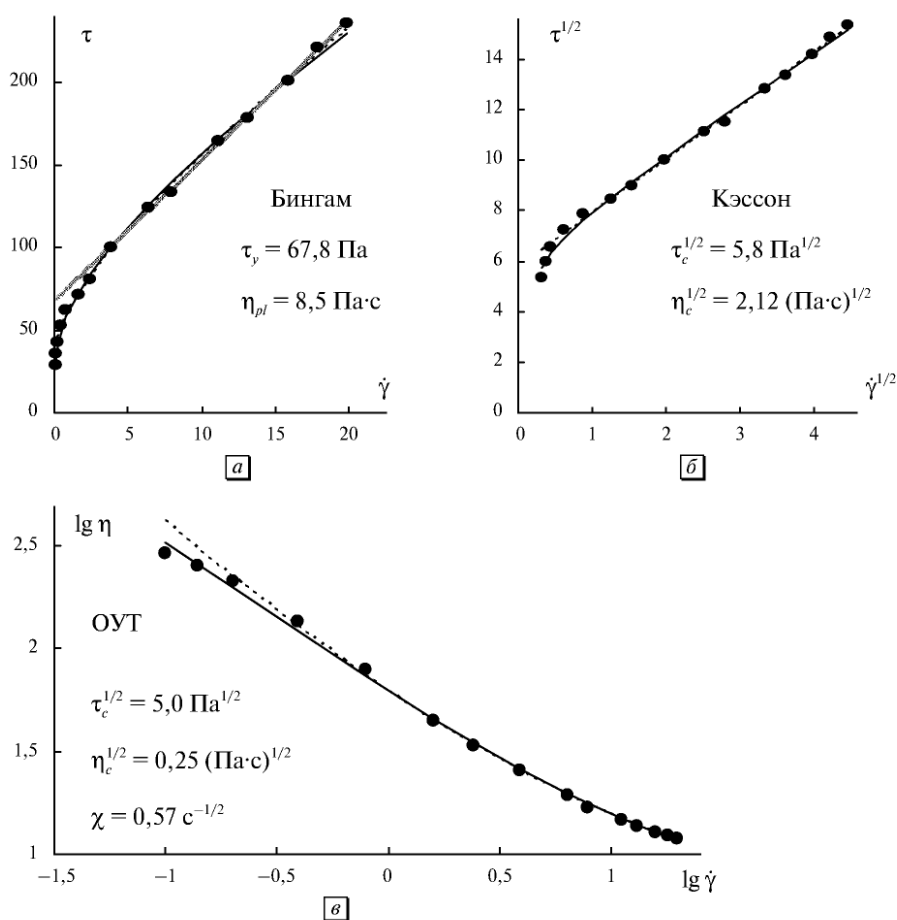


Рис. 5.3. Реологическое поведение расплава молочного шоколада: а — кривая течения в линейных координатах; б — кривая течения в корневых координатах; в — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Данные из работы [130]

Таблица 5.2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига расплава молочного шоколада [130]

$\dot{\gamma}$, с^{-1}	0,099	0,14	0,20	0,39	0,79	1,60	2,40	3,9
τ , Па	28,6	35,7	42,8	52,4	61,9	71,4	80,9	100
$\dot{\gamma}$, с^{-1}	6,4	7,9	11,5	13,1	15,9	17,9	19,9	
τ , Па	123,8	133,3	164,2	178,5	201,1	221,3	236	

и на графике отсутствует какой-либо участок ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига. Отсутствие «ньютоновской прямой» при высоких скоростях хорошо видно на графике в корневых координатах.

Реологические данные для молочного шоколада при 313 К представлены в табл. 5.2. Известно, что подобные системы являются тиксотропными и обычно описываются уравнениями с предельным напряжением сдвига. Поэтому студентам предлагают проверить уравнения Бингама и Кэссона и оценить отклонения от этих моделей.

Отклонения настолько велики, что рекомендуется проводить аппроксимацию отдельно на трех интервалах скоростей сдвига: $\dot{\gamma} < 20 \text{ с}^{-1}$; $1,6 < \dot{\gamma} < 20$; $\dot{\gamma} < 1,6 \text{ с}^{-1}$.

Таблица 5.3. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига суспензии оксида кремния при разных массовых концентрациях [130]

880 кг/м ³		905 кг/м ³		937 кг/м ³		965 кг/м ³		995 кг/м ³	
$\dot{\gamma}$, с^{-1}	τ , Па	$\dot{\gamma}$, с^{-1}	τ , Па	$\dot{\gamma}$, с^{-1}	τ , Па	$\dot{\gamma}$, с^{-1}	τ , Па	$\dot{\gamma}$, с^{-1}	τ , Па
3,9	3,46	1,9	3,79	1,1	5,20	1,9	6,25	0,9	7,55
5,3	3,54	2,6	3,90	2,1	5,40	3,4	6,46	1,8	8,01
5,9	3,61	3,8	4,02	3,3	5,62	4,7	6,67	2,8	8,33
7,0	3,68	4,9	4,12	5,6	5,90	7,2	6,92	4,9	8,75
8,2	3,74	5,9	4,19	7,9	6,12	9,1	7,16	8,0	9,25
9,2	3,80	7,0	4,30	10,8	6,32	10,7	7,27	9,9	9,43
10,3	3,86	8,0	4,38	12,4	6,48	12,0	7,38	11,6	9,64
11,3	3,91	9,0	4,44	13,9	6,58	13,1	7,48	13,0	9,88
12,2	3,96	12,2	4,64	15,2	6,68	14,2	7,55	14,3	9,95
14,9	4,10	13,5	4,70	16,4	6,78	15,1	7,70	15,5	10,10
16,2	4,17	14,9	4,79	17,6	6,88	15,9	7,74	16,6	10,27
19,3	4,30	18,2	5,00	23,1	7,34	17,7	7,98	19,4	10,53
22,5	4,43	21,4	5,15	25,7	7,41	19,4	8,10	22,0	10,80
25,5	4,48	24,7	5,30	28,3	7,59	24,2	8,47	24,5	11,10
28,6	4,70	28,0	5,40	33,2	7,91	27,0	8,62	26,9	11,25
34,6	4,98	34,4	5,82			30,0	8,87	31,8	11,60
40,5	5,15	40,7	5,97			37,1	9,30	36,5	11,91

Уравнение Кэссона (пунктирная линия) удовлетворительно описывает экспериментальные данные уже выше $0,3 \text{ с}^{-1}$. Полностью кривая описывается ОУТ (сплошная линия). Таким образом, обобщенное уравнение течения позволяет описать максимально большой интервал скоростей сдвига (рис. 5.3). Однако для надежной проверки справедливости реологических уравнений в такой тиксотропной системе необходимо проводить три последовательных опыта с увеличением и уменьшением скорости $\uparrow\downarrow\uparrow$, из которых последний опыт приближается к равновесным условиям течения.

Используем табличные данные [130] для описания водной суспензии оксида кремния при различной массовой концентрации (табл. 5.3). Студентам предлагается построить кривые в линейных и логарифмических координатах, провести аппроксимацию по уравнению Гершеля—Балкли и сравнить значения коэффициентов при разной концентрации. Сама постановка вопроса предполагает наличие предельного напряжения сдвига, то есть пластичное течение. Соответствующие графики приведены на рис. 5.4, а, б.

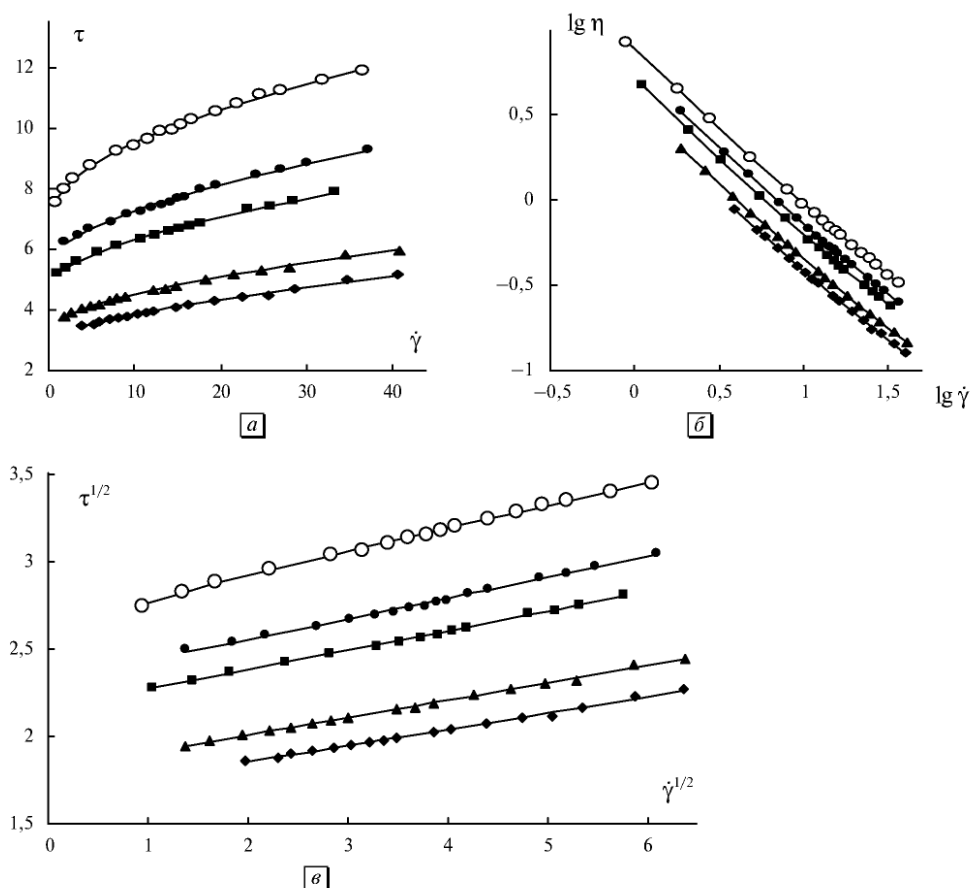


Рис. 5.4. Реологическое поведение суспензии оксида кремния: а — кривая течения в линейных координатах; б — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; в — кривая течения в корневых координатах. Данные из работы [130]

Достаточно условно небольшой участок при высоких скоростях можно описать уравнением Бингама. Конечно, эти кривые вполне можно аппроксимировать трехпараметрическим уравнением Гершеля — Балкли. С другой стороны, кривые течения прекрасно аппроксимируются двухпараметрическим уравнением Кэссона (рис. 5.4, в). Результаты расчета приведены в табл. 5.4.

Реологические данные [130] для водного раствора 0,6 масс.% карбопола с добавлением 1,5 масс.% NaOH при температуре 292 К (табл. 5.5) представлены на рис. 5.5, а. Студентам предлагают построить график в линейных координатах $\tau - \dot{\gamma}$ и в двойных логарифмических координатах $\log \eta - \log \dot{\gamma}$, проверить аппроксимацию степенным законом, уравнением Эллиса или Карро.

В грубом приближении можно описать отдельные участки кривой вязкости степенным законом, достаточно хорошие результаты получены при использовании эмпирических уравнений Эллиса и Карро. Обобщенное уравнение течения (ОУТ) не может с достаточной точностью описать весь интервал скоростей сдвига (рис. 5.5), но в корневых координатах хорошо видны два участка: при низких скоростях реализуется пластичное течение (прямая Кэссона обозначена пунктиром); при высоких скоростях — псевдопластичное течение, которое хорошо описывается ОУТ.

Сходное поведение с двумя режимами течения рассматривалось нами ранее в лиотропных жидких кристаллах, волокнах и эмульсиях (разд. 3.4.4 в гл. 3). Таким образом, обобщенное уравнение течения является ключом к выявлению отдельных режимов течения при сложном реологическом поведении.

Используем таблицу (табл. 5.6) реологических данных из работы [132] для водного раствора карбоксиметилцеллюлозы (0,4 масс.%). Результаты представлены на рис. 5.6.

Таблица 5.4. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водной суспензии оксида кремния при различных массовых концентрациях

$C, \text{ кг/м}^3$	880	905	937	965	995
$\tau_c^{1/2}, \text{ Па}^{1/2}$	1,67	1,81	2,16	2,32	2,70
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	0,093	0,100	0,111	0,119	0,267
$\chi, \text{ с}^{-1/2}$	0	0	0	0	0,025
СКР	0,0010	0,00066	0,0009	0,0016	0,0009
Символ	ромб	треугольник	квадрат	точка	круг

Таблица 5.5. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига водного раствора 0,6 масс.% карбопола с добавлением 1,5 масс.% NaOH [130]

$\dot{\gamma}, \text{ с}^{-1}$	0,356	0,449	0,564	0,712	0,896	1,13	1,42	1,78	2,25
$\tau, \text{ Па}$	1,43	1,54	1,65	1,79	1,97	2,17	2,44	2,61	2,84
$\dot{\gamma}, \text{ с}^{-1}$	2,83	3,56	4,49	5,64	7,12	8,96	11,25	14,17	17,82
$\tau, \text{ Па}$	3,27	3,60	3,98	4,38	4,86	5,40	6,03	6,62	7,45
$\dot{\gamma}, \text{ с}^{-1}$	22,47	28,30	35,57	44,89	56,43	71,15	89,55	112,5	
$\tau, \text{ Па}$	8,40	9,46	10,41	12,06	13,60	15,14	17,03	19,16	

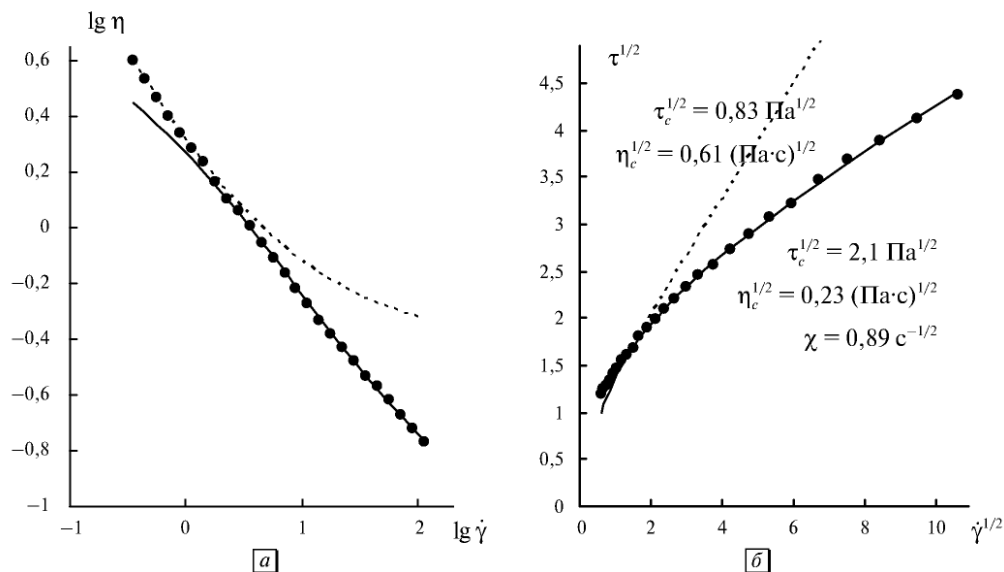


Рис. 5.5. Реологическое поведение водного раствора 0,6 масс.% карбопола с добавлением 1,5 масс.% NaOH: *a* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *b* — кривая течения в корневых координатах. Данные из работы [130]

Таблица 5.6. Зависимость вязкости от скорости сдвига 0,4%-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы [132]

$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	0,1	0,5	1	5	10	50	100	500
$\eta \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,33872	0,3063	0,28551	0,22106	0,18869	0,11598	0,089791	0,04586

Сравним характерные реологические параметры, полученные с помощью уравнений Кросса, Карро и ОУТ (табл. 5.7).

Нужно отметить, что крайне низкие значения η_{∞} , полученные для уравнений Кросса и Карро, практически равны вязкости дисперсионной среды (воды). Значения предельной вязкости $\eta(0)$ близки для всех трех уравнений, что следует из сходства математической формы этих уравнений.

Изучение обширного экспериментального материала (около двухсот различных дисперсных и полимерных систем) позволяет утверждать, что если кривая течения на участке спада вязкости аппроксимируется известными уравнениями Кросса, Карро, Кригера—Догерти или Гершеля—Балкли, то она обязательно будет описываться обобщенным уравнением течения с той же или более высокой точностью. Можно предложить следующую методику аппроксимации экспериментальных реологических данных с помощью обобщенного уравнения течения (ОУТ). Для первоначального выделения участков с разными режимами течения необходимо представить данные в двух системах координат: корневые координаты $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ и логарифмические координаты $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$. Определяются участки ньютоновского течения, участки сдвигового разжижения, участки «срыва течения» и переходные участки с дилатантным поведением.

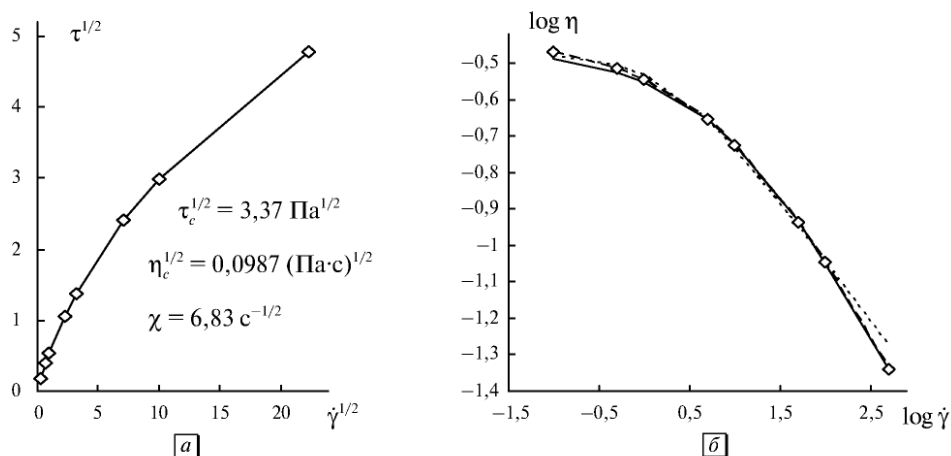


Рис. 5.6. Реологическое поведение 0,4%-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы: кривая течения в корневых координатах (а); зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (б). Сплошная линия соответствует ОУТ, штриховая линия соответствует аппроксимации уравнением Кросса (7), пунктирная линия получена при аппроксимации уравнением Карро (8) при $n = 2$. Из работы [132]

Таблица 5.7. Значения вязкости при нулевой скорости сдвига $\eta(0)$ и при бесконечно большой скорости сдвига η_∞ , рассчитанные по трехпараметрическому обобщенному уравнению течения и по четырехпараметрическим уравнениям Кросса и Карро для 0,4%-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы

	ОУТ	Кросс	Карро
$\eta(0)$ Па·с	0,351	0,368	0,335
η_∞ Па·с	0,00974	0,00101	0,001

Эмпирические степенные законы удобны для инженерных приложений, но не имеют отношения к реальному механизму течения. Нами показано, что можно обойтись без подгоночных значений показателей степени. Использование табличных данных из учебного пособия по реологии неньютоновских жидкостей [130] позволяет легко проверить представленные здесь результаты.

5.3. Обобщенные кривые течения в приведенных координатах и температурно–временная суперпозиция

Покажем, каким образом в рамках обобщенной модели течения объясняется существование обобщенных кривых течения в приведенных координатах. Обобщенное уравнение течения легко представить в виде

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (5.14)$$

где $\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}$, $\eta_{\infty}^{1/2} = \eta_c^{1/2}$. Перепишем это уравнение в виде

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}.$$

Если $\eta_{\infty}^{1/2}/\eta^{1/2}(0) \ll 1$, то

$$\left[\frac{\eta}{\eta(0)} \right]^{1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (5.15)$$

Это приближенное уравнение (5.15) можно считать справедливым в области низких скоростей сдвига при достаточно малом соотношении $\eta_{\infty}/\eta(0)$.

Очевидно, что при построении кривых вязкости в приведенных координатах $\eta/\eta(0)$ vs $\dot{\gamma}/\chi^2$ все экспериментальные точки окажутся на одной обобщенной кривой при соблюдении условий вывода приближенного уравнения (5.15). Важно отметить, что реальные измеренные значения вязкости на «ньютоновском плато» $\eta_N(0)$ обычно немного меньше теоретического значения $\eta(0)$.

Допуская, что $\eta(0) \approx \eta_N(0)$, получим выражение

$$\left(\frac{\eta}{\eta_N(0)} \right)^{1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (5.16)$$

Таким образом, величины $\eta/\eta_N(0) - (1/\chi)^2\dot{\gamma}$ также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты.

Учитывая, что $\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi}$, получим $\chi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_{\infty}^{1/2}} \approx \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)}$. Отсюда

$$\left(\frac{\eta}{\eta(0)} \right)^{1/2} \approx \frac{1}{1 + \frac{\eta^{1/2}(0)}{\tau_c^{1/2}} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (5.17)$$

Таким образом, величины $\eta/\eta(0)$ и $\eta(0)\dot{\gamma}$ также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты, но при условии, что величина $\tau_c^{1/2}$ одинакова для различных образцов неньютоновской системы.

Тогда известный фактор сдвига θ , используемый для совмещения кривых вязкости в двойных логарифмических координатах, может быть записан как $\theta = (1/\chi)^2$ или $\theta = \eta(0)$. Нужно отметить, что процедура приведения дает достаточно хорошие результаты только при условии $\eta \gg \eta_{\infty}$.

Поэтому обобщенная кривая описывает экспериментальные данные тем лучше, чем ниже значения скорости $\dot{\gamma}$ и чем больше соотношение $\eta(0) > \eta_c$. Таким образом можно построить обобщенные кривые вязкости в приведенных координатах (концентрационно инвариантная или температурно инвариантная характеристики).

Эти же уравнения позволяют обосновать возможность температурно-временной суперпозиции к определенной температуре приведения T_{np} . Запишем уравнения для произвольной температуры образца

$$\frac{\eta^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^{1/2}/\chi} \quad (5.18)$$

и для температуры приведения T_{np}

$$\frac{\eta_T^{1/2}}{\eta_T^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^{1/2}/\chi_T}. \quad (5.19)$$

Введем факторы сдвига по температуре: $b_T = \eta_T^{1/2}(0)/\eta^{1/2}(0)$, $a_T = \chi_T/\chi$. Используя (18), получим

$$\frac{\eta^{1/2} b_T}{\eta_T^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + a_T \dot{\gamma}^{1/2}/\chi_T}. \quad (5.20)$$

Тогда значения «вязкости» $\eta' = \eta b_T^2$ и «скорости сдвига» $\dot{\gamma}' = \dot{\gamma} a_T^2$, полученные для любой температуры образца, будут находиться на теоретической кривой вязкости, которая получена для температуры приведения T_{np} . Геометрически эта операция сводится к смещению кривых вязкости на величину $\lg(a_T^2)$ и $\lg(b_T^2)$ на графике $\lg \dot{\gamma} - \lg \eta$. Приведенные значения вязкости η' (при приведенной величине скорости сдвига $\dot{\gamma}'$) можно считать реально существующими, если для всех рассмотренных температур реологическое поведение описывается обобщенным уравнением течения. В некоторых случаях подобная температурно-временная суперпозиция позволяет расширить интервал скоростей сдвига.

5.4. Температурная зависимость коэффициентов ОУТ для расплавов полимеров. Построение обобщенных кривых течения

Экспериментальные данные для течения расплава полимера низкой плотности при различной температуре взяты из работы [228, рис. 4.4]. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения представлены на рис. 5.7 и в табл. 5.8.

Значение минимальной суммы квадратов разностей $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ приведено в табл. 5.8.

Таблица 5.8. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных для расплава полиэтилена низкой плотности

Температура, °C	135	150	180	200	220
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	118,7	121,9	114,0	117,2	104,3
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	30,7	22,0	14,3	9,76	8,91
χ , с ^{-1/2}	0,380	0,529	0,834	1,19	1,40
$\eta^{1/2}(0)$, (Па·с) ^{1/2}	343,1	252,4	151,0	108,7	83,3
СКР	13,5	17,8	6,64	6,35	0,462

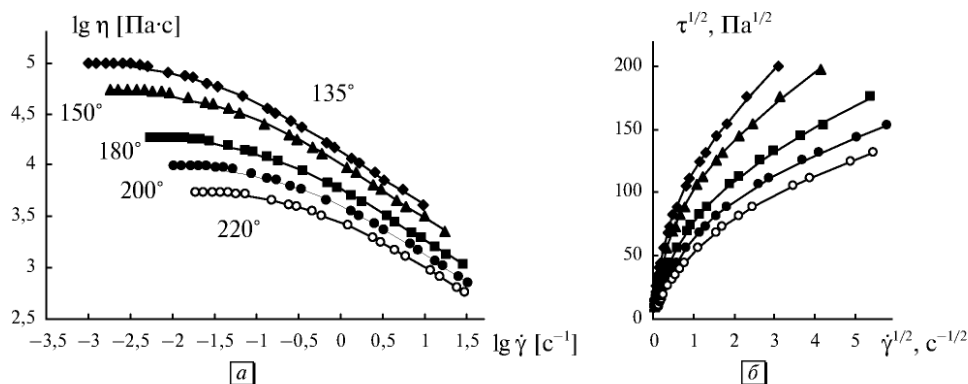


Рис. 5.7. Кривые течения расплава полиэтилена низкой плотности, представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Экспериментальные данные взяты из работы [228]. Штриховые линии построены с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами из табл. 5.8; сплошные линии — с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами из табл. 5.9

Таблица 5.9. Уточнение результатов аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных для расплава полиэтилена низкой плотности

Температура, °C	135	150	180	200	220
$\tau_c^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$	116	116	116	116	116
$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	31,6	23,3	13,9	9,92	7,55
χ , $\text{с}^{-1/2}$	0,367	0,490	0,855	1,17	1,59
$\eta^{1/2}(0)$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	348,0	260,1	149,7	109,1	80,4
СКР	14,6	22,7	6,97	6,42	3,11

Колебания величины $\tau_c^{1/2}$ скорее всего связаны с особенностями численного расчета; их трудно сопоставить с реальными изменениями в расплаве полимера. Более того, как показано ранее (гл. 2), коэффициент агрегации τ_c пропорционален силе сцепления между контактирующими частицами, или макромолекулами в участках зацепления. Сила сцепления вряд ли будет периодически изменяться при увеличении температуры.

Поэтому, выбирая среднее постоянное значение коэффициента $\tau_c^{1/2}$, рассчитаем скорректированные значения других коэффициентов реологического уравнения (табл. 5.9). Естественно, что величина *СКР* во втором случае немного увеличивается.

Кривые течения, построенные с использованием коэффициентов из различных таблиц, на графике практически совпадают.

Коэффициент компактности χ всегда увеличивается с ростом температуры (рис. 5.8, а). Действительно, вероятность спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами должна возрастать при увеличении темпера-

туры (при этом увеличивается константа скорости спонтанного разрушения агрегатов \tilde{k}_0).

Рассмотрим температурную зависимость вязкости расплава полимера. В рамках обобщенной модели течения вязкость разделена на две части в соот-

ветствии с уравнением $\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}$.

Коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ описывает течение системы с полностью разрушенными агрегатами частиц или системы, где отсутствуют ассоциаты макромолекул. Его зависимость от температуры показана на рис. 5.8, б и соответствует уравнению Аррениуса. Структурная часть вязкости при нулевой скорости сдвига соответствует величине $\tau_c^{1/2}/\chi$ и также соответствует уравнению Аррениуса при $\tau_c^{1/2} = \text{const}$.

Суммарная вязкость системы при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ представлена коэффициентом $\eta^{1/2}(0)$. Температурные зависимости указанных значений вязкости приведены на рис. 5.9, а. Все они с достаточной точностью описываются экспоненциальной зависимостью вида $\eta^{1/2} \approx A \exp(B/kT)$ в соответствии с законом Аррениуса.

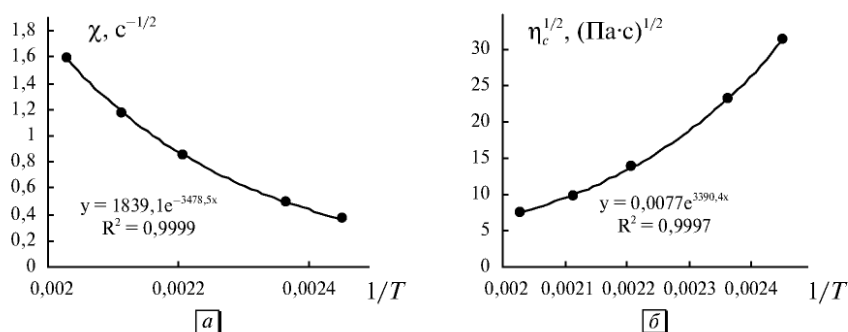


Рис. 5.8. Зависимость коэффициентов реологического уравнения от обратной температуры: коэффициент компактности χ (а); коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ (б). Уравнения трендов приведены на графиках, переменная $x = 1/T$

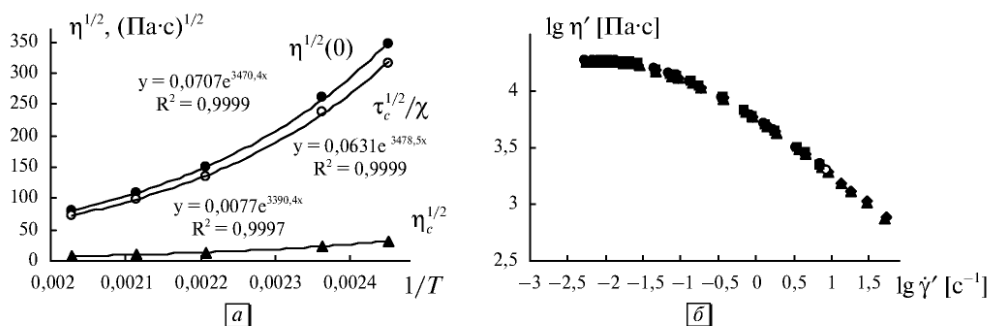


Рис. 5.9. Температурная зависимость вязкости (а) и кривая температурно-временной суперпозиции при температуре приведения 180 °С (б)

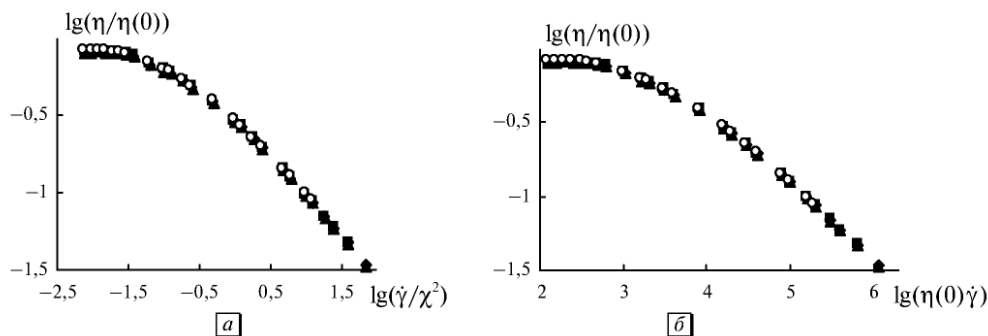


Рис. 5.10. Обобщенная кривая течения в приведенных координатах $\eta/\eta(0) - \dot{\gamma}/\chi^2$ (а) и в приведенных координатах $\eta/\eta(0) - \eta(0)\dot{\gamma}$ (б)

Температурно-временная суперпозиция для полиэтилена низкой плотности получена с помощью коэффициентов, представленных в табл. 5.9 (рис. 5.9, б). Две обобщенные кривые вязкости, построенные для разных приведенных координат, показаны на рис. 5.10.

5.5. Температурная зависимость коэффициентов ОУТ для суспензий

Суспензия GR-S X-667 представляет собой сферические частицы сополимера бутадиен-стирола. При объемной концентрации $\Phi > 0,25$ суспензия является неньютоновской жидкостью. Средний диаметр частиц $D_s = 0,14$ мкм. На рис. 5.11 показаны экспериментальные данные и теоретические кривые течения, построенные с помощью ОУТ по табличным данным [152]. Значения реологических параметров приведены в табл. 5.10.

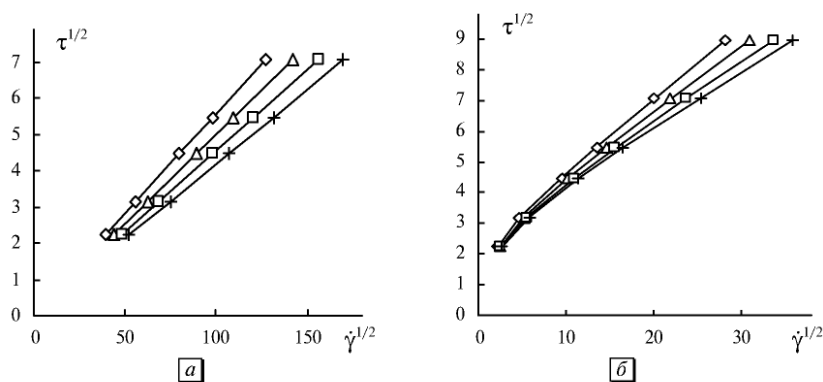


Рис. 5.11. Реологическое поведение водной суспензии GR-S X-667 в корневых координатах при различных температурах: при минимальной концентрации $\Phi = 0,2990$ (а); при наибольшей концентрации $\Phi = 0,6017$ (б). Сплошные кривые построены по ОУТ. Пояснения в табл. 5.10

В табл. 5.10 также приведены значения корня вязкости воды $\eta_0^{1/2}$ при соответствующих температурах. На рис. 5.12 представлены результаты расчета по уравнению

$$\eta_c^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} = \eta_0^{1/2}(1 - k\Phi)^{-A}. \quad (5.21)$$

Здесь коэффициенты k и A описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении. Приемлемая аппроксимация получается при исключении из расчета значений коэффициентов при объемной концентрации $\Phi = 0,539$. Эти точки представлены на графике, но выделены «тенью». По нашему мнению, некоторая неоднозначность рассчитанных значений коэффициентов связана с некорректностью обратной задачи, и необходимо повышение точности измерений, чтобы получить достаточно «гладкие» зависимости коэффициентов от величины физико-химических характеристик системы.

Таблица 5.10. Коэффициенты обобщенного уравнения течения водной суспензии синтетического латекса GR-S X-667 при различных объемных концентрациях дисперсной фазы и при различных температурах образца

Φ	20,13 °C (ромб)			29,94 °C (треугольник)		
	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
0,2990	0,0856	0,0549	0	0,0926	0,0491	0
0,3970	0,227	0,0720	0	0,213	0,0648	0
0,4398	0,338	0,0839	0	0,370	0,0747	0
0,4876	0,556	0,100	0	0,534	0,091	0
0,5390	1,861	0,121	8,33	1,88	0,108	8,73
0,5603	1,82	0,148	3,82	1,72	0,137	3,48
0,5866	2,15	0,192	1,41	2,05	0,181	1,34
0,6017	2,51	0,232	0,95	2,65	0,208	1,30
0	—	0,0316	—	—	0,0282	—

Φ	39,74 °C (квадрат)			50,00 °C (крест)		
	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
0,2990	0,0933	0,0446	0	0,0755	0,0411	0
0,3970	0,247	0,0583	0	0,237	0,0537	0
0,4398	0,355	0,0683	0	0,364	0,0628	0
0,4876	0,521	0,0835	0	0,603	0,0747	0
0,5390	2,13	0,0942	10,6	1,71	0,0943	7,29
0,5603	2,14	0,118	6,19	2,11	0,109	5,97
0,5866	2,27	0,159	1,95	2,52	0,142	2,65
0,6017	2,73	0,189	1,37	2,79	0,175	1,59
0	—	0,0256	—	—	0,0234	—

На рис. 5.13. представлены результаты расчета по уравнению

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (5.22)$$

$$\text{где } \tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{F_s a_2}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a_2 \alpha - 1}, \quad a_2 = \frac{2A_2 + 1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{4}{3}.$$

Здесь коэффициенты k_2 и A_2 , в общем, связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов. Таким образом, коэффициенты связаны с вязкостью дисперсионной среды η_0 и с силой сцепления между частицами F_s .

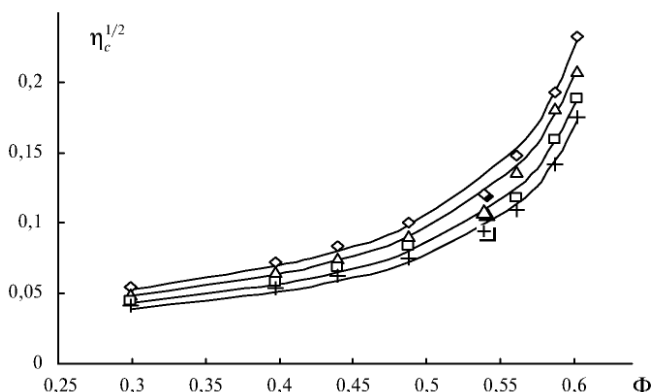


Рис. 5.12. Зависимость величины ($\eta_c^{1/2}$) от объемной концентрации Φ для водной суспензии латекса GR-S X-667 при температурах: 20,13 °C (ромб); 29,94 °C (треугольник); 39,74 °C (квадрат); 50,00 °C (крест). Аппроксимация с помощью уравнения (5.21). Значения ($\eta_c^{1/2}$) при концентрации 0,5390 явно занижены и исключены нами из аппроксимации. Коэффициенты уравнения (5.21) представлены в табл. 5.11

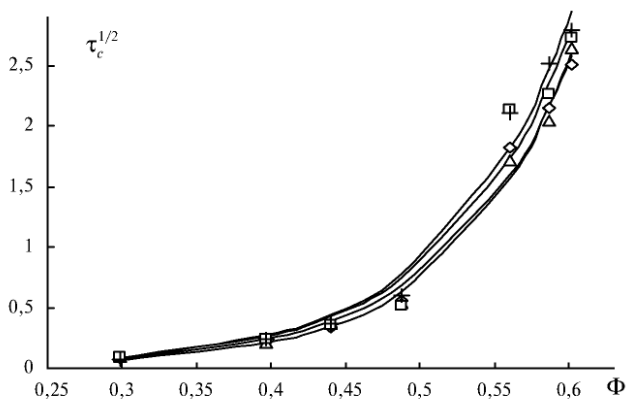


Рис. 5.13. Зависимость величины ($\tau_c^{1/2}$) от объемной концентрации Φ для GR-S X-667 при температурах: 20,13 °C (ромб); 29,94 °C (треугольник); 39,74 °C (квадрат); 50,00 °C (крест). Аппроксимация выполнена с помощью уравнения (5.22), коэффициенты указаны в табл. 5.11

В уравнение (5.22) входит величина F_A , то есть сила, препятствующая разрыву агрегата и нормированная на единицу площади сечения агрегата ($F_A = F_s/\pi r^2$).

Коэффициенты k и A уравнения (5.21) почти не зависят от температуры системы. Поэтому кривые на рис. 5.12 расположены параллельно друг другу. Изменение величины $\eta_c^{1/2}$ с температурой, скорее всего, связано с изменением вязкости дисперсионной среды, то есть воды ($\eta_0^{1/2}$).

На рис. 5.14, а показана вариация отношения $\eta_c^{1/2}/\eta_0^{1/2}$ при изменении температуры. С учетом неоднозначности коэффициентов реологического уравнения можно считать, что это отношение остается постоянным, что вполне согласуется с постоянством коэффициентов k и A . В соответствии с законом Аррениуса получаются прямые в системе координат ($\lg \eta_c - 1/T$), причем коэффициент наклона прямых, полученных при увеличении концентрации дисперсной фазы, практически совпадает с наклоном нижней прямой, соответствующей вязкости дистиллированной воды. На графике (рис. 5.14, б) указан интервал концентраций.

Таблица 5.11. Коэффициенты уравнений (5.21) и (5.22) для водной суспензии синтетического латекса GR-S X-667 при различных температурах образца и рассчитанное значение силы сцепления между частицами F_s (система СИ)

t, °C	k	A	k ₂	A ₂	$\tau_0^{1/2}$	$F_s \cdot 10^{16}$	Символы
20,13	1,49	0,87	0,051	222,9	0,0026	4,2	Ромб
29,94	1,47	0,92	0,054	222,9	0,0017	1,8	Треугольник
39,74	1,49	0,88	0,051	222,9	0,0029	5,2	Квадрат
50,00	1,50	0,86	0,051	222,9	0,0029	5,2	Крест

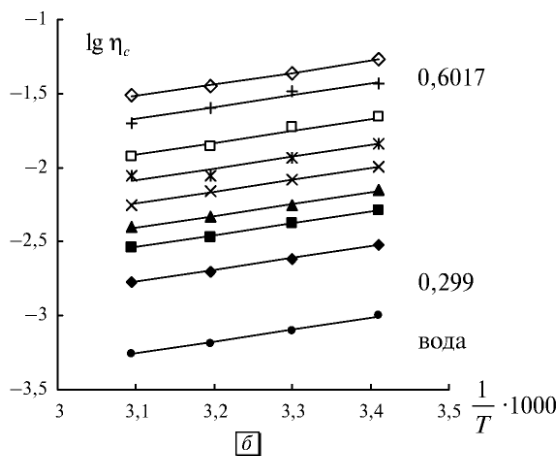
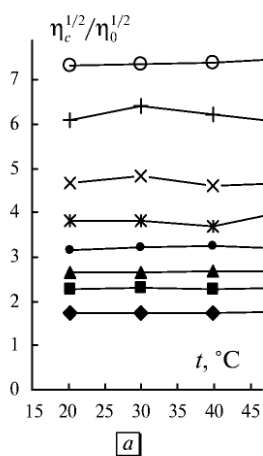


Рис. 5.14. Температурные зависимости коэффициента вязкости Кессона водной суспензии GR-S X-667: отношение $\eta_c^{1/2}/\eta_0^{1/2}$ при разных температурах при увеличении концентрации от 0,299 до 0,6017 (а); $\lg \eta_c$ как функция обратной температуры ($1/T$) (б)

Таким образом, изменение коэффициента вязкости Кэссона η_c с температурой целиком определяется температурной зависимостью вязкости дисперсионной среды η_0 .

Это представляется логичным, поскольку коэффициент η_c соответствует вязкости системы с полностью разрушенными агрегатами.

На рис. 5.13 представлена зависимость коэффициента агрегации от объемной концентрации и выполнена аппроксимация по уравнению (5.22) отдельно для каждой температуры. Судя по разбросу точек на графике, регулярной зависимости $\tau_c^{1/2}$ от температуры не наблюдается, что отражается на величине коэффициентов $\tau_c^{1/2}$, k_2 и A_2 уравнения (5.22) в табл. 5.11. Если считать, что $A_2 = 222,9$; $k_2 = 0,051$, то можно оценить среднюю величину силы сцепления, то есть силы, необходимой для разрыва связи между соседними частицами $F_s = 5 \cdot 10^{-16}$ Н. Легко допустить, что сила сцепления практически не изменяется в столь малом интервале температур (от 20,13 до 50 °С).

5.6. Приведенные координаты различного вида

При построении кривых вязкости в приведенных координатах $\eta/\eta(0)$ vs $\dot{\gamma}/\chi^2$ все экспериментальные точки окажутся на одной обобщенной кривой только при соблюдении условий вывода приближенного уравнения (5.15), при этом фактор сдвига равен $\theta = (1/\chi)^2$.

Рассмотрим, в качестве примера, обобщенную кривую вязкости для раствора полимера Acryloid K-125 [201]. На графике (рис. 5.15, б) хорошо видно, что точки в приведенных координатах «сгущаются» либо на участке низких скоростей, либо при условии большой величины отношения $\eta(0)/\eta_c$, то есть при высоких концентрациях полимера. Величина параметров $\eta(0)$ и χ в уравнении (5.6) может зависеть от концентрации, температуры, молекулярной массы полимера в растворе. Соответственно, можно построить универсальную или обобщенную кривую вязкости для систем, где изменяются эти физико-химические свойства.

Приведенные координаты часто используются для построения прямолинейных зависимостей, что позволяет рассчитать более простым способом значения коэффициентов реологического уравнения или наглядно показать справедливость используемого уравнения. Примером тому является уравнение Хаггинса — Крамера, которое приобретает линейный вид в координатах $(\eta_c - 1/c, c)$.

Известно, что уравнение Кэссона отображается прямолинейной зависимостью в корневых координатах. Покажем, что обобщенное уравнение течения можно также представить теоретической прямой в особых приведенных координатах. Для этого уравнение $\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2}$ преобразуем к виду

$$\frac{1}{\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2}} = \frac{1}{\tau_c^{1/2}} \dot{\gamma}^{1/2} + \frac{\chi}{\tau_c^{1/2}}. \quad (5.23)$$

В приведенных координатах $(1/(\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2}), \dot{\gamma}^{1/2})$ теоретическая зависимость выражается прямой линией. С другой стороны, коэффициент $\eta_c^{1/2}$ необходимо определять предварительно с помощью трехпараметрического обобщенного

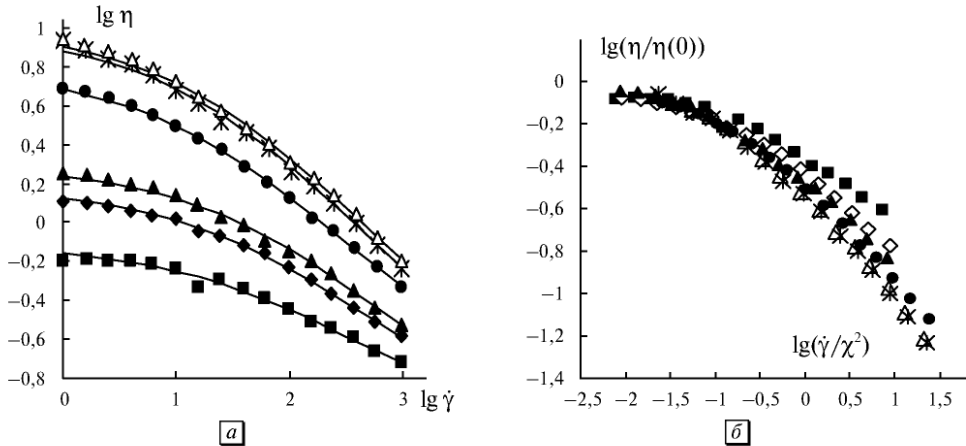


Рис. 5.15. Реологическое поведение раствора полиметилметакрилата в органическом растворителе Dovanol (Acryloid K-125): *a* — зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах [201]; *б* — обобщенная кривая вязкости в приведенных координатах согласно уравнению (5.15). Пояснения в табл. 5.12

Таблица 5.12. Расчетные значения параметров для построения обобщенной кривой в приведенных координатах для системы Acryloid K-125

Ф масс.%	4,5	5	5,5	6,5	7	7,5
χ	11,36	10,48	10,79	6,23	6,54	6,77
η_c	0,0751	0,0671	0,0576	0,1044	0,0705	0,077
$\eta(0)$	0,774	1,535	2,013	6,235	9,825	10,35
$\eta(0)/\eta_c$	10,31	22,88	34,95	59,72	139,36	134,42
Символы	квадрат	ромб	треугольник	круг	звезда	белый треугольник

уравнения течения. Поэтому такие графики имеют вспомогательный характер, демонстрируя справедливость выбранного уравнения или отклонение от него.

В качестве примера рассмотрим линейное представление обобщенного уравнения течения для некоторых растворов полимеров. На рис. 5.16, *a* представлены экспериментальные данные для водного раствора 1,2 масс.% полиакриламида (*Separan*) [154] при 30 °С. Расчет, произведенный с помощью обобщенного уравнения течения, позволил получить реологические коэффициенты: $\tau_c^{1/2} = 4,83$; $\eta_c^{1/2} = 0,124$; $\chi = 1,77$. На рис. 5.16, *б* те же экспериментальные результаты показаны ромбами в приведенных координатах, сплошная линия представляет собой прямолинейный тренд.

Если коэффициент $\eta_c^{1/2}$ искусственно уменьшить, то произойдет отклонение от прямолинейной зависимости вниз (квадраты при $\eta_c^{1/2} = 0,10$); если коэффициент увеличить, то произойдет отклонение вверх (треугольники при $\eta_c^{1/2} = 0,14$). Таким образом, отклонение от прямой линии в приведенных координатах может служить указанием на погрешность в определении коэффициента вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$.

На рис. 5.17, *а* показаны кривые течения в корневых координатах для полиметилметакрилата в органической жидкости (Acryloid K-125) [201], реологическое поведение которого уже представлено на рис. 5.15, *а*. При использовании приведенных координат в соответствии с уравнением (5.23) получается прямолинейная зависимость (рис. 5.17, *б*).

Реологическое поведение раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-140) [201] представлено на рис. 5.18, *а*. На рис. 5.18, *б* хорошо видно отклонение точек от теоретической прямой, которое связано с отклонением экспериментальных данных от значений, рассчитанных по обобщенному уравнению течения. При высоких скоростях сдвига значительные отклонения соответствуют резкому снижению вязкости в области высоких скоростей сдвига вплоть до снижения напряжения сдвига при увеличении скорости сдвига (явление срыва течения).

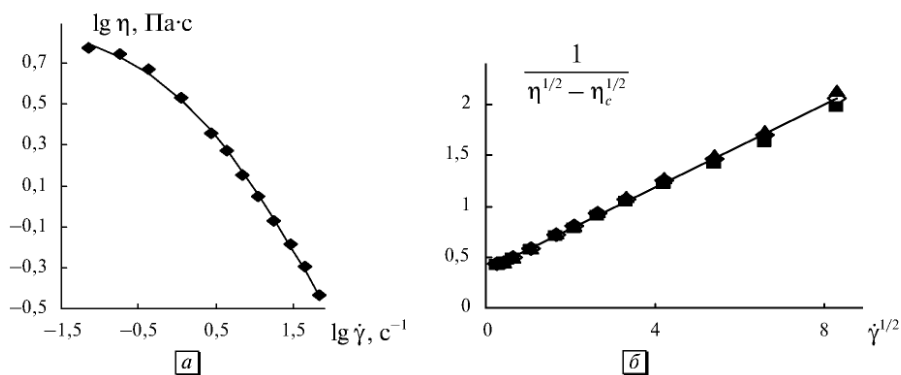


Рис. 5.16. Реологическое поведение водного раствора полиакриламида (Separan): *а* — зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах [154]; *б* — прямолинейная зависимость в приведенных координатах согласно уравнению (5.23)

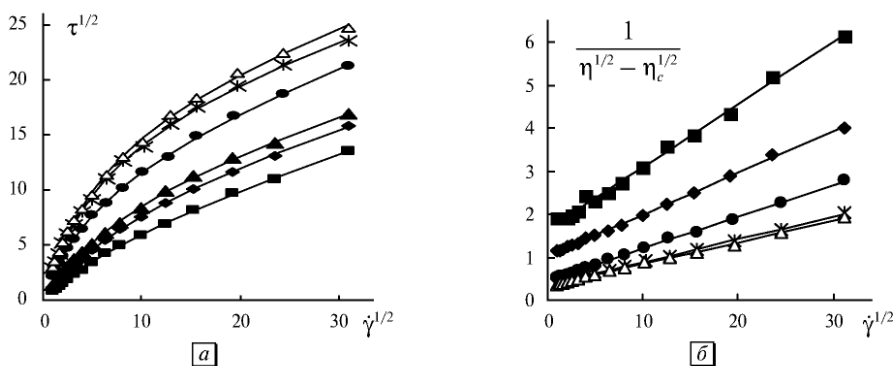


Рис. 5.17. Реологическое поведение полиметилметакрилата в органической жидкости (Acryloid K-125): *а* — кривые течения в корневых координатах; *б* — представление данных в виде прямолинейной зависимости в приведенных координатах согласно уравнению (5.23). Пояснения в табл. 5.13

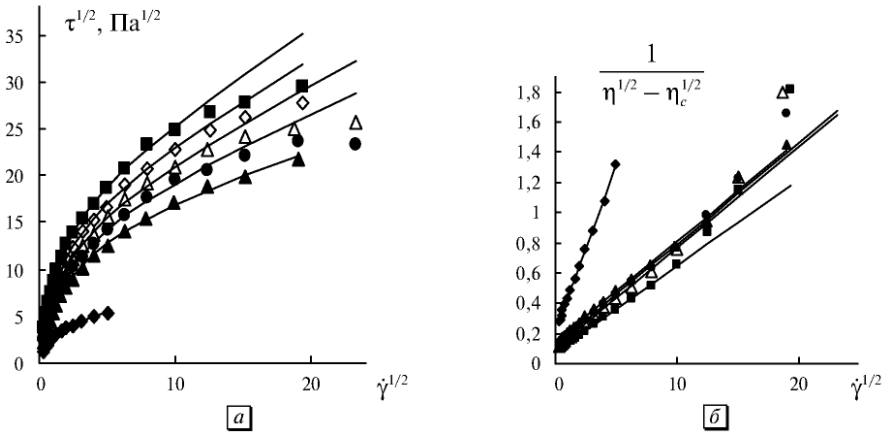


Рис. 5.18. Реологическое поведение раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-140): *a* — кривые течения в корневых координатах [201]; *б* — представление данных в виде прямолинейной зависимости в приведенных координатах согласно уравнению (5.23). Пояснения в табл. 5.13. Отклонения экспериментальных точек при высоких скоростях сдвига вызваны переходом к срыву течения

Таблица 5.13. Реологические характеристики раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-140)

Φ мас. %	5,5	6	6,5	7	7,5	8
$\tau_c^{1/2}$	4,58	15,0	14,9	14,9	16,3	17,5
$\eta_e^{1/2}$	0,32	0,45	0,64	0,78	0,86	0,97
χ	0,97	2,14	1,80	1,47	1,45	1,27
Символы	ромб	треуголь- ник	круг	белый треуг.	белый ромб	квадрат

Другой вид приведенных координат использовал Кригер. Он изучал монодисперсные латексы со сферами разного радиуса для проверки своего метода анализа размерности [63]. Суть метода в том, что относительная вязкость η_r невзаимодействующих твердых сфер, участвующих в броуновском движении, должна зависеть от объемной концентрации Φ и безразмерного параметра τ_r . Этот параметр представляет собой редуцированное напряжение сдвига $\tau_r = r_p^3 \tau / kT$, где r_p — радиус частицы, τ — напряжение сдвига, kT — тепловая энергия. Таким образом, была предложена универсальная зависимость $\eta_r = \eta_r(\Phi, \tau_r)$ для суспензий невзаимодействующих частиц разного радиуса и в дисперсионной среде с разной вязкостью η_0 .

С другой стороны, уравнение Кэссона легко преобразовать к сходному виду, который позволяет использовать приведенные координаты η/η_e и τ/τ_c :

$$\eta^{1/2} = \eta_c^{1/2} \left[1 - \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right]^{-1}. \quad (5.24)$$

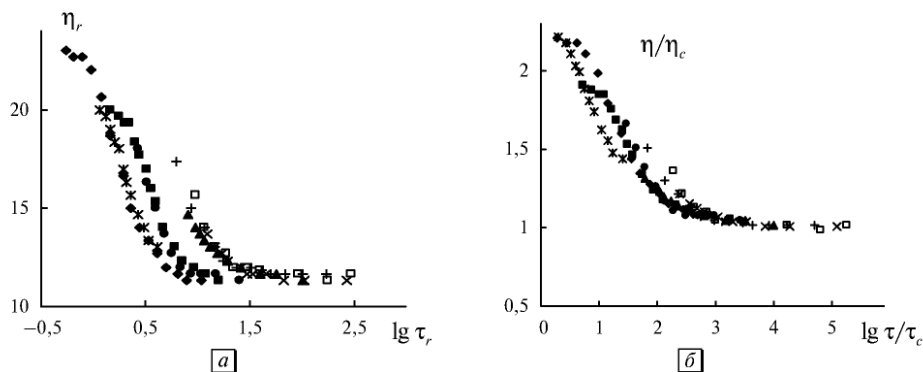


Рис. 5.19. Универсальные кривые в приведенных координатах для суспензий монодисперсных латексов, имеющих четыре разных радиуса (0,155; 0,22; 0,362; 0,433 мкм) и диспергированных в две органические жидкости с разной вязкостью (4,99 и 17,38 мПа·с) при постоянной объемной концентрации $\Phi = 0,5$: *a* — по методу Кригера [63]; *б* — согласно уравнению (5.24)

Уравнение (5.24) позволяет получить зависимость вида $\eta/\eta_c = f(\Phi, \tau/\tau_c)$. Таким образом можно свести экспериментальные точки к единой универсальной кривой либо в приведенных координатах Кригера (η/η_0 , τ/τ_r), либо в полученных нами приведенных координатах (η/η_c , τ/τ_c).

Основываясь на данных Кригера [24], мы построили график зависимости $\eta_r(\tau_r)$ для суспензий сферических частиц латекса с фракциями разного диаметра в бензиловом спирте и в μ -крезоле (рис. 5.19, *a*).

На рис. 5.19, *б* показана зависимость величины η/η_c от величины τ/τ_c , полученная для этих же экспериментальных данных. Легко видеть, что отклонения от универсальной кривой наиболее велики в области низких напряжений сдвига, но использование уравнения Кэссона показывает лучшую суперпозицию экспериментальных точек в приведенных координатах $\eta/\eta_c - \tau/\tau_c$ (рис. 5.19, *б*).

5.7. Приближенная форма реологических уравнений

Чтобы добиться высокой точности аппроксимации, необходимо правильно выбрать интервал скоростей сдвига. Бессмысленно, например, описывать одним реологическим уравнением участок течения с постоянной вязкостью при низких скоростях сдвига и участок заметного уменьшения вязкости при средних скоростях сдвига.

Достаточно часто при обработке экспериментальных данных используют приближенную форму реологических уравнений, предполагая, что вязкость при бесконечной скорости сдвига пренебрежимо мала по сравнению с измеряемой вязкостью системы.

Уравнение Карро — Яшида, например, используется [175] в форме

$$\eta = \frac{\eta(0)}{\left[1 + (\eta(0)\dot{\gamma}/\tau^*)^a\right]^{(1-n)/a}}, \quad (5.25)$$

где $\eta(0)$ — предельное значение вязкости при нулевой скорости сдвига, a и n — произвольные коэффициенты, τ^* — некоторое пороговое значение напряжения сдвига. В уравнении (5.25) принимается, что значение $\eta_\infty = 0$, что физически некорректно, но допустимо в процедуре аппроксимации. Таким образом, имеются четыре подгоночных коэффициента ($\eta(0)$, a , τ^* , n), которые не имеют ясного физического смысла и, в общем, не описываются независимыми уравнениями.

Уравнение (5.25) сводится к известной модели Кросса (с учетом условия $\eta_\infty = 0$), если $a = 1 - n$; к модели Карро (также с учетом условия $\eta_\infty = 0$), если $a = 2$; к модифицированной модели Карро, если $a = 1$. Во всех этих случаях получают трехпараметрические реологические уравнения. Более грубое приближение позволяет разбить кривую вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ на два участка: при низких скоростях сдвига для участка ньютоновского течения $\eta \approx \eta(0)$; при высоких скоростях сдвига уравнение (5.14) сводится к степенному закону $\eta \approx \eta(0)^n \tau^{*(1-n)} / \dot{\gamma}^{(1-n)}$. Таким образом, появляются ньютоновское и неньютоновское асимптотические приближения.

Уравнение (5.25) можно преобразовать к виду, пригодному для получения обобщенной кривой вязкости в приведенных координатах, а именно: приведенное значение вязкости $\eta/\eta(0)$ как функция от приведенной скорости сдвига $(\eta(0)\dot{\gamma}/\tau^*)$:

$$\eta/\eta(0) = \frac{1}{\left[1 + (\dot{\gamma}\eta(0)/\tau^*)^a\right]^{(1-n)/a}}. \quad (5.26)$$

Обобщенная кривая (master curve) возникает только при условии одинаковости коэффициентов (a , n) для сравниваемых образцов полимеров (или для одного полимера при разных температурах, давлениях или разной молекулярной массы). Такое достаточно жесткое требование, по-видимому, соблюдается в расплавах многих полимеров, что видно по примерам удачного построения обобщенных кривых вязкости [175]. При этом часто величина $\eta(0)$ выбирается равной экспериментальному значению вязкости при наименьшей скорости сдвига. Иногда обобщенная кривая вязкости суммирует экспериментальные данные в координатных осях $\eta/\eta(0)$ и $(\eta(0)\dot{\gamma})$, что соответствует постоянной величине τ^* для разных образцов.

Ясно, что такое хорошее соответствие с экспериментом различных вариантов уравнений (5.25) и (5.26) не может быть случайным. Мы полагаем, что причиной этого является математическое сходство этих уравнений с обобщенным уравнением течения. Действительно, при $\eta_\infty = 0$, обобщенное уравнение течения приобретает вид:

$$\eta^{1/2} \approx \frac{\eta^{1/2}(0)}{1 + \eta^{1/2}(0)\dot{\gamma}^{1/2}/\tau_c^{1/2}} \quad (5.27)$$

или

$$\eta/\eta(0) \approx \frac{1}{\left[1 + (\dot{\gamma}\eta(0)/\tau_c)^{1/2}\right]^2}. \quad (5.28)$$

Подстановка в уравнение (5.25) или (5.26) значений коэффициентов $a = 1/2$, $n = 0$ приводит к выражению, тождественному уравнению (5.28), а именно:

$$\eta/\eta(0) \approx \frac{1}{\left[1 + (\dot{\gamma}\eta(0)/\tau^*)^{1/2}\right]^2}. \quad (5.29)$$

Таким образом, уравнения (5.25), (5.26) и (5.29) имеют сходную математическую форму, что обеспечивает их успешное применение для описания сходных кривых вязкости. Уравнение (5.29) позволяет получить обобщенную кривую течения без каких-либо дополнительных условий помимо естественного условия малости величины η_∞ .

Покажем, что линейаризация реологических данных возможна в приведенных координатах $\eta^{1/2} - \tau^{1/2}$ на участке средних скоростей сдвига. Обобщенное

уравнение течения легко представить в виде $\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}$.

Если $\eta_\infty^{1/2}/\eta^{1/2}(0) \ll 1$, $\eta_\infty^{1/2} \ll \eta^{1/2}$, то получим $\frac{\eta^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}$.

Из этого выражения можно получить приближенное уравнение (5.30), связывающее вязкость с напряжением сдвига:

$$\eta^{1/2} \approx \eta^{1/2}(0) - \frac{1}{\chi} \tau^{1/2}. \quad (5.30)$$

Одновременно условия $\eta_\infty^{1/2}/\eta^{1/2}(0) \ll 1$ и $\eta_\infty^{1/2} \ll \eta^{1/2}$ выполняются в интервале средних значений скоростей сдвига в некоторых растворах и расплавах полимеров. Соответствующие графики приведены на рис. 5.20–5.24.

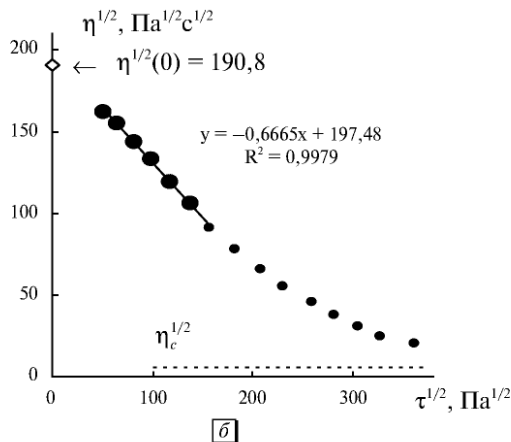
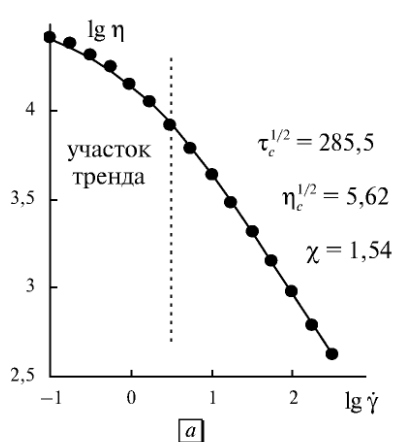


Рис. 5.20. Реологическое поведение расплава полистирола с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 2,61 \cdot 10^5$; $M_w/M_n = 2,5$) при 180 °C: а — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах, указаны значения коэффициентов; б — кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Горизонтальной пунктирной линией обозначена величина предельной вязкости. Данные из работы [175]

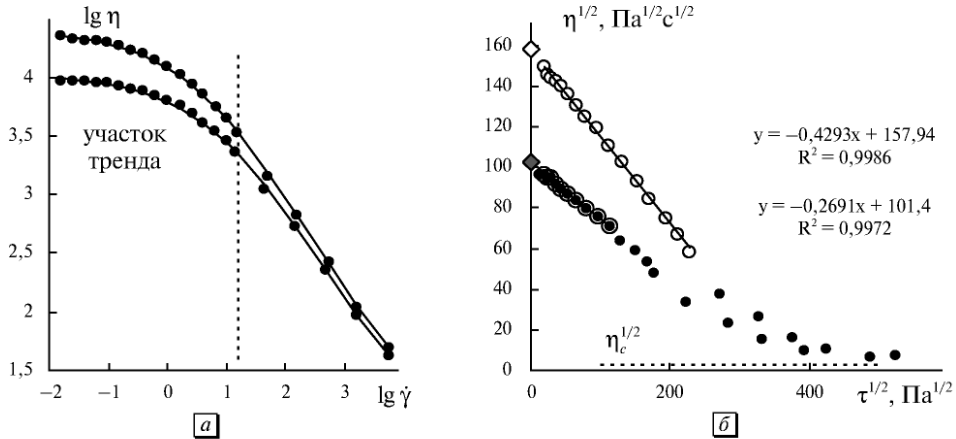


Рис. 5.21. Реологическое поведение двух образцов расплава полидисперсного полистирола PS2 и PS4 при 200 °C: *a* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда), ромбами на вертикальной оси показаны значения $\eta^{1/2}(0)$. Коэффициенты в табл. 5.14. Данные из работы [198]

Таблица 5.14. Характеристики расплавов полидисперсного полистирола

Образец полистирола	M_w	Полидисперсность	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	кривая
PS2	274636	2,43	341,4	2,56	2,19	158,3	ромб
PS4	242741	2,81	315,1	2,48	3,15	102,4	треуг.

Таблица 5.15. Экспериментальные данные для расплава полиэтилена низкой плотности при температуре 190 °C [203]

$\dot{\gamma}$, c^{-1}	τ , Па	$\dot{\gamma}$, c^{-1}	τ , Па	$\dot{\gamma}$, c^{-1}	τ , Па
0,00539	206,6	0,0340	1254	0,170	3869
0,00677	284,7	0,0427	1431	0,214	4558
0,00854	338,4	0,0539	1696	0,270	5303
0,01075	424,4	0,0677	2067	0,340	6135
0,0170	672,3	0,0854	2438	0,427	7279
0,0214	839,1	0,1075	2915		
0,0270	1022	0,1350	3339		

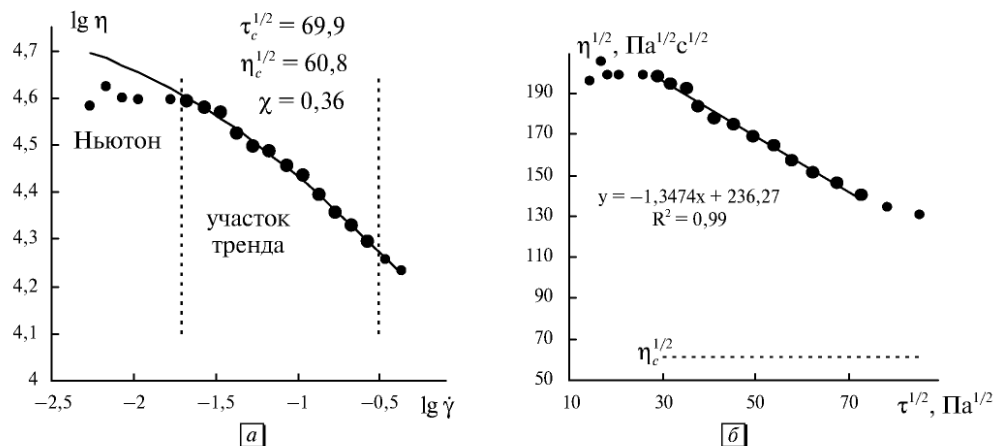


Рис. 5.22. Реологическое поведение расплава полиэтилена низкой плотности при 190 °С: *a* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Данные из работы [203]

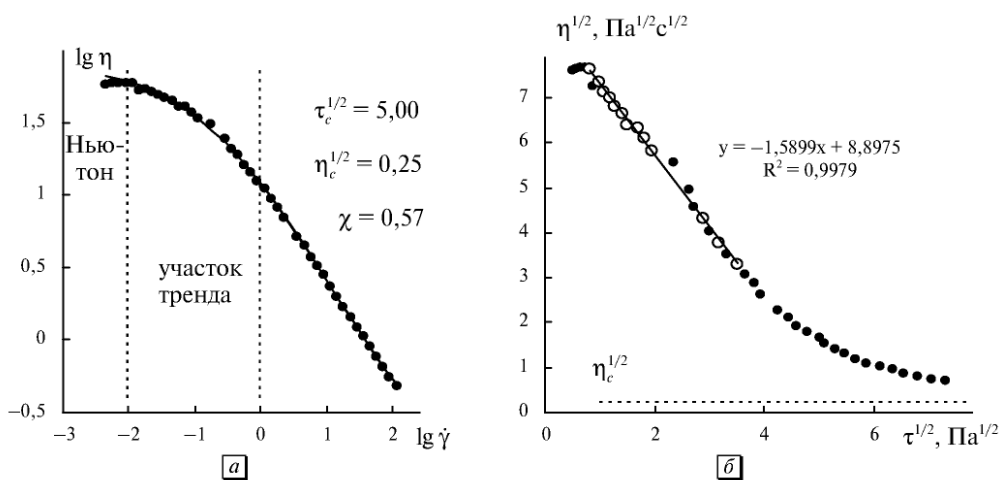


Рис. 5.23. Реологическое поведение 2 масс.%-ного водного раствора полимера Separan AP-30 при 285,5 К: *a* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах, указаны значения коэффициентов ОУТ в единицах СИ; *б* — кривая вязкости в корневых координатах (выделена прямая тренда). Данные из работы [130]

Отметим, что на всех рисунках (*a*) сплошная линия соответствует расчету по обобщенному уравнению течения, а на рисунках (*б*) представляет собой линию тренда.

Предложенную методику обработки экспериментальных данных можно проверить, используя табличные значения из работы [203].

Как видно из этих графиков, часть кривой вязкости при высоких скоростях сдвига можно приближенно описать уравнением Оствальда (степенным

законом), хотя это описание является чисто математическим приближением, не имеющим ясного физического смысла. Практически весь диапазон скоростей сдвига покрывается обобщенным уравнением течения, за естественным исключением небольшого ньютоновского участка при низких скоростях сдвига.

Значения коэффициентов реологического уравнения, полученные прямой аппроксимацией с помощью обобщенного уравнения течения и рассчитанные с помощью уравнения (5.30), представлены в табл. 5.16.

Из результатов, представленных в табл. 5.16, следует, что при больших значениях отношения $\eta^{1/2}(0)/\eta_c^{1/2}$, значения коэффициентов $\eta^{1/2}(0)$ и χ , полученные из приближенного уравнения, достаточно близки к точным значениям коэффициентов. Поэтому построение прямой в координатных осях $\eta^{1/2} - \tau^{1/2}$ и определение коэффициентов этой прямолинейной зависимости позволяют оценить два коэффициента реологического уравнения и более точно определить интервал для аппроксимации данных обобщенным уравнением течения.

Представление экспериментальных реологических данных в разных координатных системах позволяет более полно описать и объяснить сложное реологическое поведение различных систем.

Особенно наглядно такое представление, когда появляются прямолинейные участки кривых вязкости или кривых течения. Покажем здесь пример такого графического представления на примере суспензии поливинилацетата (рис. 5.24).

В корневых координатах $\dot{\gamma}^{1/2} - \tau^{1/2}$ прямая при высоких скоростях сдвига соответствует уравнению Кэссона, в других приведенных координатах прямые описываются уравнением (5.23).

Таблица 5.16. Точные значения коэффициентов реологического уравнения, полученные аппроксимацией по обобщенному уравнению течения, и приближенные значения, полученные из уравнения прямой тренда $\eta^{1/2} \approx \eta^{1/2}(0) - (1/\chi)\tau^{1/2}$

Система	Полистирол [175] широкое ММР		Полистирол [175] узкое ММР		Полипропи- лен 200 °С [13]		Полистирол PS2 [198]	
Значения	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.
$\eta^{1/2}(0), (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	190,8	197,5	234,8	230,3	232,6	228,7	158,3	157,9
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	1,54	1,50	1,93	2,02	1,11	1,25	2,19	2,33
$\eta_c^{1/2} (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	5,62	0	1,02	0	5,32	0	2,56	0
$\eta^{1/2}(0)/\eta_c^{1/2}$	34		230		44		62	
Система	Полистирол PS4 [198]		Полиэтилен 190 °С [203]		Separan AP-30 2 мас.% [130]		Латекс PVA [18]	
Значения	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.	точн.	приб.
$\eta^{1/2}(0), (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	102,4	101,4	256,2	236,3	9,1	8,9	149,1	143,3
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	3,15	3,72	0,36	0,74	0,57	0,63	0,011	0,011
$\eta_c^{1/2} (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	2,48	0	60,8	0	0,25	0	0,906	0
$\eta^{1/2}(0)/\eta_c^{1/2}$	41		4,2		38		164	

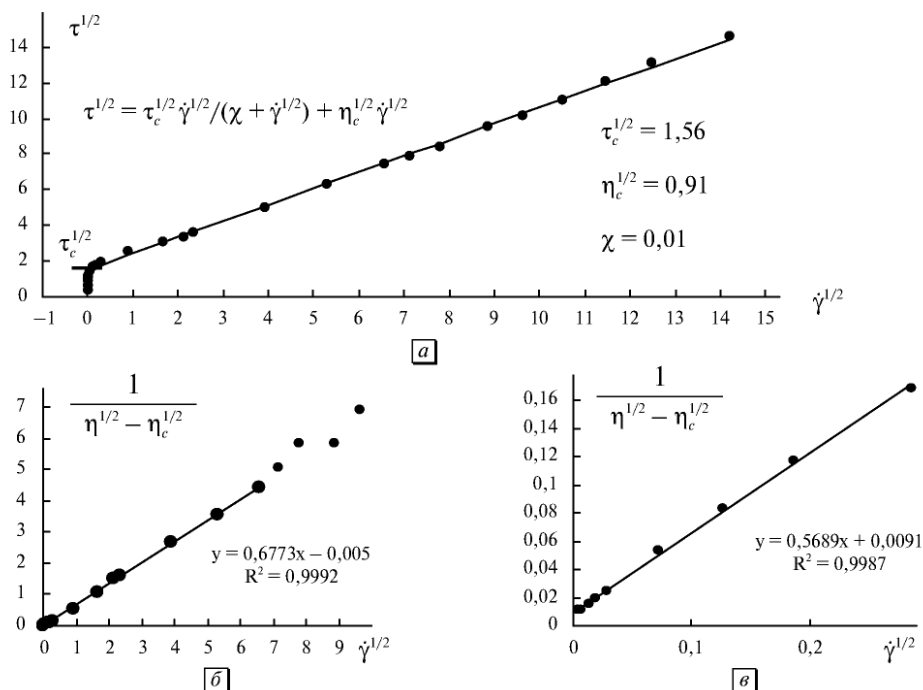


Рис. 5.24. Реологическое поведение суспензии поливинилацетата (латекс PVA): *a* — кривая вязкости в корневых координатах; *б* — кривая вязкости в приведенных координатах; *в* — участок низких скоростей сдвига. Данные из работы [18]

Использование приведенных координат наглядно демонстрирует пригодность обобщенного уравнения течения для описания псевдопластичного течения различных дисперсных и полимерных систем.

5.8. Течение в цилиндрическом канале

Известные реологические уравнения получены для случая простого сдвигового течения, где величина напряжения сдвига τ одинакова во всех точках вещества. Однако в производстве и транспортировке текучих систем используются каналы с профилем различной формы, где имеется градиент напряжения сдвига. Исходное реологическое уравнение является отправным моментом для расчета профиля скорости и объемного расхода жидкости, движущейся в трубах, как с помощью численного интегрирования, так и при выводе аналитических выражений [8, 9]. Рассмотрим возможность численного расчета характеристик течения в цилиндрических трубах, если неньютоновское течение описывается обобщенным уравнением течения (ОУТ).

Как для ньютоновской, так и для неньютоновской жидкости расчет течения в цилиндрической трубе основан на уравнениях [9] для напряжения сдвига $\tau(r)$,

для расчета профиля скорости $V(r)$, объемного расхода жидкости Q за единицу времени:

$$\tau(r) = \frac{Pr}{2L}, \quad (5.31)$$

$$V = - \int_R^r \dot{\gamma} \cdot dr = - \int_{\tau_R}^{\tau_r} \frac{R}{\tau_r} \cdot \dot{\gamma} \cdot d\tau, \quad (5.32)$$

$$Q = \int_0^R 2\pi r V(r) dr. \quad (5.33)$$

Здесь r — расстояние от центра трубы до точки измерения напряжения сдвига и скорости, R — радиус цилиндрической трубы, P — перепад давления в трубе длиной L , τ_R — напряжение сдвига на стенке трубы.

Обобщенное уравнение течения (ОУТ) имеет следующий вид

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (5.34)$$

Его можно представить в виде, позволяющем провести численный расчет:

$$\dot{\gamma}^{1/2} = \frac{-(\tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \chi - \tau^{1/2}) + \sqrt{(\tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \chi - \tau^{1/2})^2 + 4\eta_c^{1/2} \chi \tau^{1/2}}}{2\eta_c^{1/2}}. \quad (5.35)$$

Для вычисления интегралов (5.32) и (5.33) можно использовать различные методы. Проведенные расчеты для чисто ньютоновского течения показали, что метод трапеций позволяет рассчитывать скорость и расход с точностью до 0,1 % при шаге интегрирования, составляющем 0,01 от радиуса трубы. Результаты расчетов по методу трапеций и методу Симпсона также различаются в пределах 0,1 %, и таким образом для вычисления предлагается использовать метод трапеций, как более простой. Соответствующая вычислительная программа может быть реализована в процессоре электронных таблиц Excel.

Для дополнительной проверки правильности методики расчета необходимо провести численный расчет и расчет по аналитическому выражению для хорошо изученного случая степенного закона $\tau = A\dot{\gamma}^n$ или $\dot{\gamma} = K\tau^m$. Для степенного закона известны [9] аналитические выражения для профиля скорости и для величины расхода:

$$V(r) = \frac{KR^{m+1}}{m+1} \left(\frac{P}{2L} \right)^m \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{m+1} \right], \quad (5.36)$$

$$Q = \frac{\pi KR^{m+3}}{m+3} \left(\frac{P}{2L} \right)^m. \quad (5.37)$$

Будем использовать табличные данные, приведенные в качестве упражнений в учебном пособии по реологии неньютоновских систем [130]. Водный раствор полимера карбопол (температура 293 К) был исследован с помощью ротационного вискозиметра. Данные представлены в табл. 5.17.

Экспериментальные результаты в двойных логарифмических координатах представлены на рис. 5.25. Экспериментальные данные и рассчитанные кривые ОУТ в корневых координатах показаны на рис. 5.26. Также показана

аппроксимация с помощью степенного закона (пунктирная линия) и ОУТ (сплошная линия). Профили скорости $V(R)$ получены численным методом для течения в цилиндрическом канале с помощью двух различных реологических уравнений: обобщенного уравнения течения и степенного закона. Кроме того, профиль скорости рассчитан с помощью аналитического выражения (5.36).

Расход текучей среды $Q[\text{м}^3/\text{с}]$ рассчитан с использованием уравнения (5.37) и с помощью численного расчета по степенному закону: $Q_{\text{СТ,Ост}} = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ и $Q_{\text{СТ,числ}} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, соответственно. Величины объемного расхода, полученные аналитически и численным расчетом, практически совпадают. Также сходны профили скорости, рассчитанные численно и из аналитического выражения (рис. 5.27). Это указывает на достаточную точность применяемого метода численного расчета. На рис. 5.27 толстая линия — результат численного расчета с использованием ОУТ; тонкая линия (справа) — результат расчета по формуле (5.36); пунктирная линия (слева) — численный расчет для степенного закона.

Таблица 5.17. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига водного раствора карбопол при температуре 293 К [130]

$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	0,171	0,316	0,421	0,603	0,812	1,124
$\tau, \text{Па}$	53,14	57,86	61,59	66	70	75,47
$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	1,382	1,92	2,63	3,67	5,07	
$\tau, \text{Па}$	78,18	84,37	90,23	98,26	106,76	

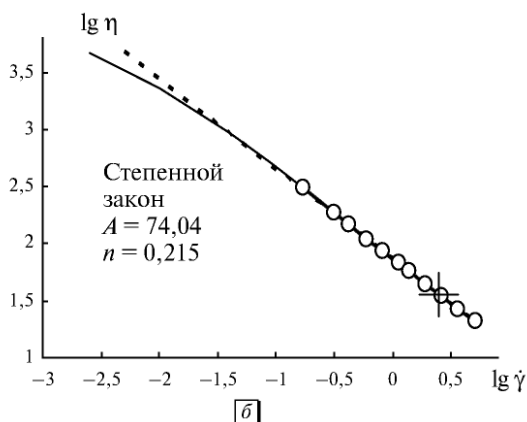
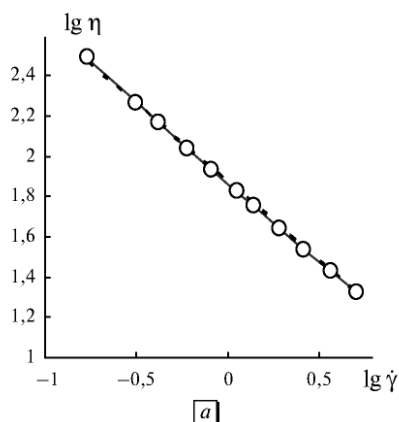


Рис. 5.25. Реологическое поведение водного раствора полимера карбопол: *а* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая вязкости с участком экстраполяции, который захватывает интервал низких скоростей сдвига. Сплошная линия соответствует обобщенному уравнению течения (ОУТ), пунктирная линия — степенному закону (уравнению Оствальда). Крест указывает экспериментальные данные, для которых проводился расчет профиля скорости и расхода текучей среды. Видно, что в интервале аппроксимации расчетные значения для степенного закона и ОУТ практически совпадают. Коэффициенты уравнения Оствальда приведены на графике

Для течения, которое описывается ОУТ, пока не получены аналитические выражения для расхода и профиля скорости течения в трубе. Численный метод позволяет рассчитать профиль скорости $V(R)$ и объемный расход текучей среды $Q_{\text{ОУТ,числ}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$.

Как профиль скорости (рис. 5.27), так и величина расхода близки к тем, что получены для степенного закона.

Таким образом, предложенный метод приближенного расчета течения в цилиндрической трубе с использованием ОУТ представляется приемлемым.

Выясним, как влияет изменение коэффициента χ на характер профиля скорости и расход жидкости в трубе. Отметим, что уменьшение χ соответствует разрыхлению агрегатов вплоть до сплошной сетки при $\chi = 0$, увеличение χ соответствует увеличению компактности агрегатов и уменьшению вязкости.

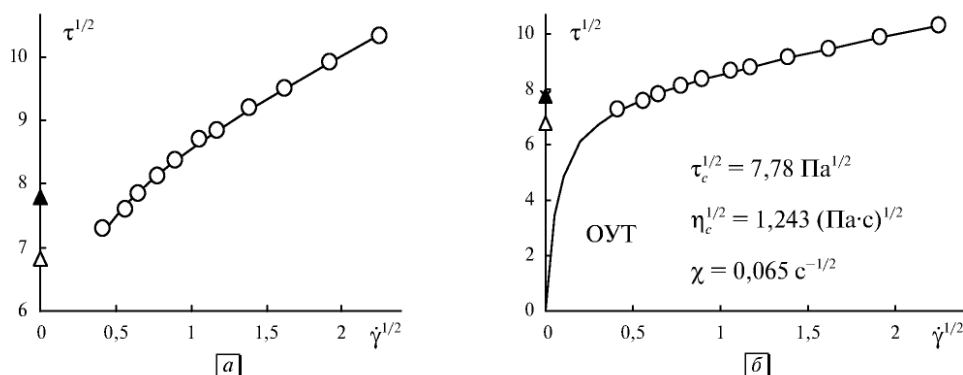


Рис. 5.26. Реологическое поведение водного раствора полимера карбопол: *а* — кривая течения в корневых координатах на интервале аппроксимации; *б* — кривая течения с участком экстраполяции. Белый треугольник указывает экспериментальное значение предельного напряжения сдвига, определенного методом крыльчатки. Черный треугольник указывает значение предельного напряжения сдвига τ_c из ОУТ. Коэффициенты ОУТ приведены на графике

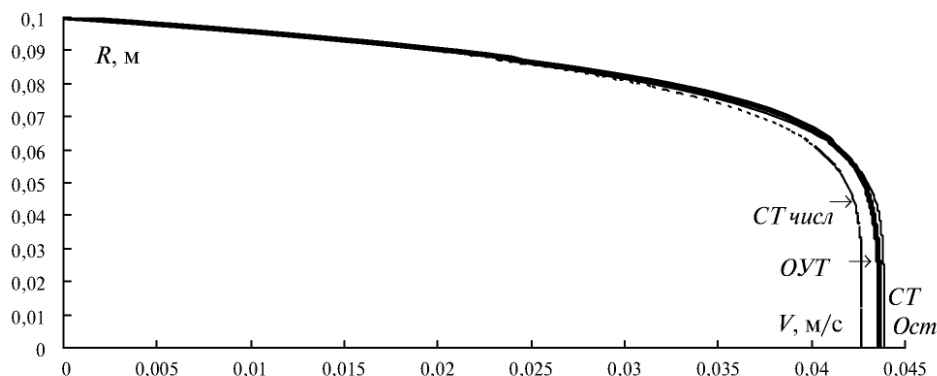


Рис. 5.27. Профиль скорости течения в цилиндрическом канале радиусом $R = 0,1$ м, длиной $L = 1$ м, разность давлений $P = 1,8 \cdot 10^3$ Па. Значение напряжения на стенке трубы равно $\tau_R = 90$ Па. Пояснения в тексте

Используем для расчета коэффициенты ОУТ, полученные для другого образца карбопола с концентрацией 0,3 масс.% [19], $\tau_c^{1/2} = 5,24 \text{ (Па)}^{1/2}$, $\eta_c^{1/2} = 0,36 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$, $\chi = 0,00054 \text{ с}^{-1/2}$ (рис. 5.28). ОУТ описывает весь диапазон скоростей сдвига от 10^{-7} до 10^2 с^{-1} . Участок скоростей сдвига от 10^{-2} до 10^2 с^{-1} можно также аппроксимировать с помощью уравнения Кэссона ($\tau_c^{1/2} = 5,33 \text{ (Па)}^{1/2}$, $\eta_c^{1/2} = 0,34 \text{ (Па}\cdot\text{с)}^{1/2}$, $\chi = 0 \text{ с}^{-1/2}$).

Профиль скорости для такого уравнения показан кривой 2 на рис. 5.29. Увеличение компактности агрегатов (увеличение χ) ослабляет «пробочный» характер течения в трубе (кривая 3) и увеличивает величину расхода жидкости $Q[\text{м}^3/\text{с}]$ (указана на графике). Для большинства реологических уравнений получены [68] аналитические выражения для профиля скорости и величины расхода, в том числе для уравнения Кэссона. В принципе желательно в дальнейшем получить аналогичные аналитические уравнения для обобщенного уравнения течения.

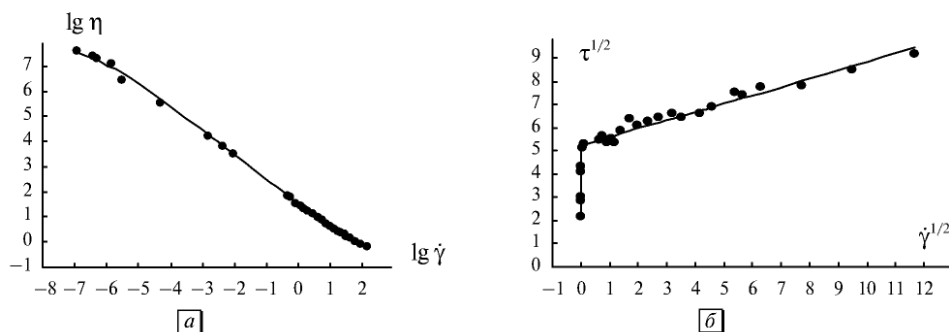


Рис. 5.28. Реологическое поведение 0,3%-ного водного раствора полимера карбопол: *a* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах. Кривая рассчитана по обобщенному уравнению течения. Данные из работы [19]

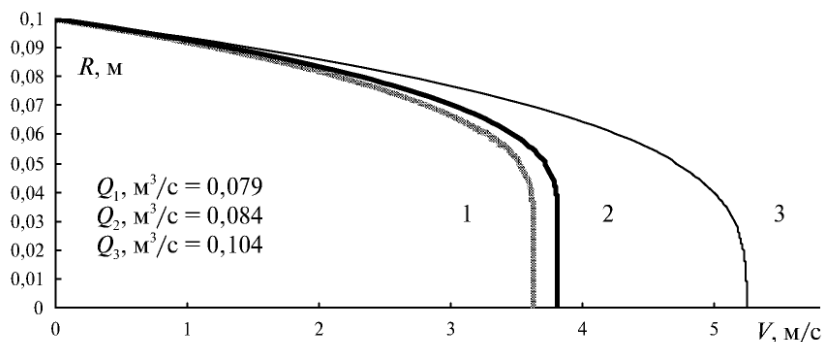


Рис. 5.29. Профиль скорости течения в цилиндрическом канале радиусом $R = 0,1 \text{ м}$, длиной $L = 1 \text{ м}$, разность давлений $P = 1800 \text{ Па}$. Значение напряжения на стенке трубы равно $\tau_R = 90 \text{ Па}$. Толстая линия 2 — результат численного расчета по уравнению Кэссона ($\chi = 0$); серая линия 1 (слева) — результат расчета по ОУТ ($\chi = 0,00054$); тонкая линия 3 (справа) — расчет той же системы с завышенным значением коэффициента $\chi = 1$

Заклучение

Обобщенное уравнение течения (ОУТ) является универсальным реологическим уравнением, которое описывает пластичное и псевдопластичное течение систем различной природы. ОУТ аппроксимирует данные на более широком интервале скоростей сдвига, чем другие трехпараметрические уравнения. Коэффициенты ОУТ имеют ясный физический смысл, их температурная зависимость согласуется с предсказаниями модели. Приближенное выражение для ОУТ позволяет построить обобщенные кривые вязкости в приведенных координатах и температурно-временную суперпозицию. Численные методы с использованием процессора Excel позволяют рассчитать профиль скорости течения в цилиндрическом канале и расход текучей среды.

ГЛАВА 6

ТЕЧЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ И ЭМУЛЬСИЙ

В этой главе описаны с точки зрения новой реологической модели разнообразные системы, в том числе имеющие важное прикладное значение. С. С. Воюцкий [86] называет дисперсные системы с тенденцией частиц к слипанию структурированными жидкостями. Он указывает на практически важные системы, такие как почвы, глины, цементный раствор, краски, пасты, консистентные смазки, буровые растворы. В этих структурированных системах структура обычно обусловлена коагуляционными контактами. Суспензии и эмульсии, которые являются классическими объектами коллоидной химии, при высокой концентрации можно считать структурированными системами. Реологическое поведение эмульсий считается более сложным, чем суспензий, поскольку во многих моделях предлагается учитывать вязкость жидкости внутри капель и упругость капель. В этой главе показано, как структурная реологическая модель объясняет особенности течения различных суспензий и эмульсий.

6.1. Пластизоли

ПВХ-пластизоли [220] представляют собой неводные суспензии поливинилхлорида, полученные эмульсионной полимеризацией. При нагревании частицы смолы могут растворяться в пластификаторе, кроме того происходит набухание смолы, что приводит к увеличению объема дисперсной фазы. Коллоидная стабильность ПВХ-пластизолов обусловлена их стерической стабилизацией. Роль стабилизирующей добавки играет растворенная часть полимерных цепей ПВХ, которая необратимо закреплена на ПВХ-частице. Полагают, что частицы ПВХ в минеральном масле или глицерине способны к образованию агрегатов (значительно флоккулированная суспензия). На рис. 6.1 показаны кривые течения в корневых координатах для частиц ПВХ большого размера. Реологические характеристики системы приведены в табл. 6.1.

Пластификатор ди-2-этилгексил 0-фталат (DOP) имеет ньютоновскую вязкость 0,059 Па·с и частично растворяет частицу поливинилхлорида. Такая дисперсионная среда обеспечивает флокуляционную стабильность пластизола. Кривые течения показаны на рис. 6.2, а.

Для частиц разного размера в жидкости с разной вязкостью, но при одинаковой объемной концентрации Φ величина отношения η_c/η_0 является практически постоянной. Это означает, что в уравнении $\eta_c^{1/2} = \eta_c^{1/2}(1 - k\Phi)^{-A}$ коэффициенты k и A^* мало изменяются при переходе от одной системы к другой. Коэффициент

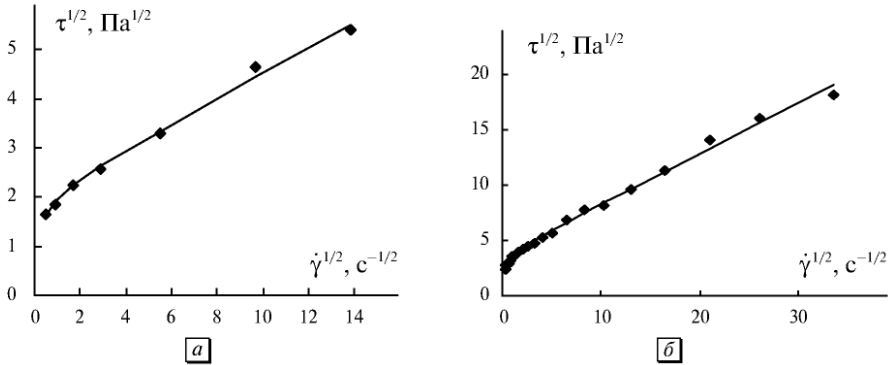


Рис. 6.1. Кривые течения в корневых координатах пластизоля ПВХ при объемной концентрации 0,2 и среднем диаметре частиц 1154 нм: *a* — в минеральном масле; *б* — в глицерине. Данные из [220]

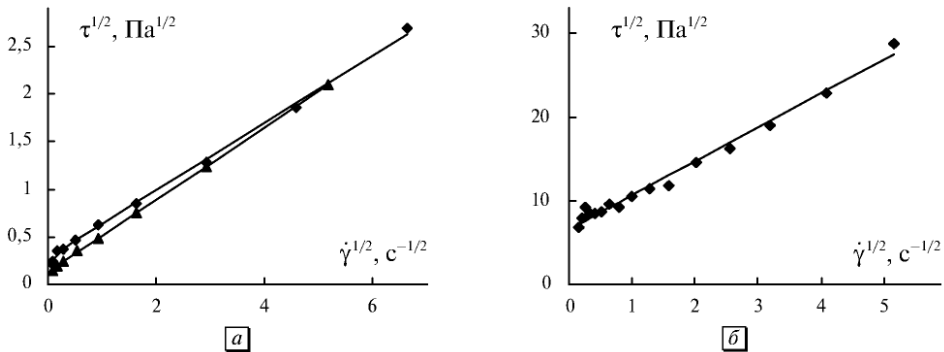


Рис. 6.2. Кривые течения в корневых координатах пластизоля ПВХ в жидкости DOP: *a* — при объемной концентрации 0,2 и среднем диаметре частиц 293 нм (ромбы) и 619 нм (треугольники); *б* — при концентрации 0,54 и среднем диаметре частиц 619 нм

Таблица 6.1. Реологические характеристики ПВХ-пластизолей

Система	Φ	$\eta_c^{1/2}$	$\tau_c^{1/2}$	χ	η_c/η_0
PVC-C (1154 нм) в минеральном масле ($\eta_0 = 0,03 \text{ Па}\cdot\text{с}$)	0,2	0,255	2,00	0,187	2,16
PVC-C (1154 нм) в глицерине (0,103 Па·с)	0,2	0,458	3,73	0,221	2,04
PVC-A (293 нм) в DOP (0,059 Па·с)	0,2	0,354	0,291	0,03	2,12
PVC-B (619 нм) в DOP (0,059 Па·с)	0,2	0,377	0,144	0,03	2,40
PVC-B (619 нм) в DOP (0,059 Па·с)	0,54	4,04	6,62	0	276,8

$\tau_c^{1/2}$ существенно выше в тех жидкостях, которые являются плохими растворителями, поскольку плохая растворимость способствует флокуляции ПВХ-частиц в этих жидкостях. Величина $\tau_c^{1/2}$ уменьшается с увеличением размера частиц при фиксированной объемной концентрации Φ .

Увеличение объемной концентрации Φ приводит к резкому увеличению обоих коэффициентов Кэссона ($\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$). На рис. 6.2, б представлена прямая Кэссона для высококонцентрированной системы.

Необходимо отметить, что экспериментальные данные из работы [220] были использованы [161] для оценки ряда существующих теорий агрегированных суспензий.

В статье А. Потанина, Н. Урьева [161] приведены экспериментальные данные для частиц ПВХ в минеральном масле и показаны теоретические кривые для разных моделей течения (рис. 6.3). Здесь достаточно отметить существенное различие между экспериментом и существующими теориями.

Рассел [31] использует результаты работы [220] для оценки влияния качества растворителя на относительную вязкость ПВХ-пластизолей (рис. 6.4). Предполагается, что для суспензии с тэта-растворителем для молекул ПВХ сферические частицы ПВХ являются практически нейтральными (не притягиваются и не отталкиваются друг от друга). Суспензия имеет низкую вязкость и поведение близкое к ньютоновскому.

Суспензия в хорошем растворителе становится стабильной из-за значительных сил отталкивания. Ее вязкость выше, и неньютоновское поведение выражено сильнее.

В плохом растворителе ПВХ-частицы образуют агрегаты-флокулы и суспензия имеет высокую вязкость с тенденцией предельному напряжению сдвига. Расчеты по обобщенному уравнению течения показали, что структурная реологическая модель может быть применена для всех трех типов суспензии. Рассчитанные коэффициенты ОУТ приведены в табл. 6.2. На графике пунктирной

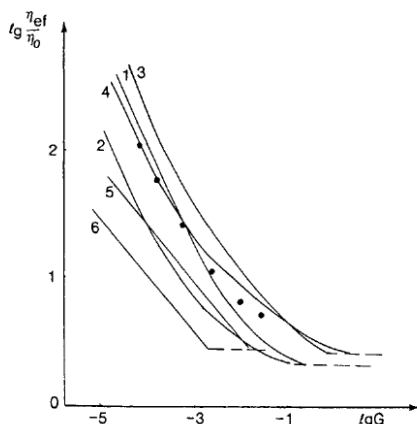


Рис. 6.3. Экспериментальные данные для частиц ПВХ в минеральном масле и теоретические кривые течения для разных реологических моделей, представленных в статье [161]. Показана зависимость относительной вязкости от безразмерной скорости сдвига

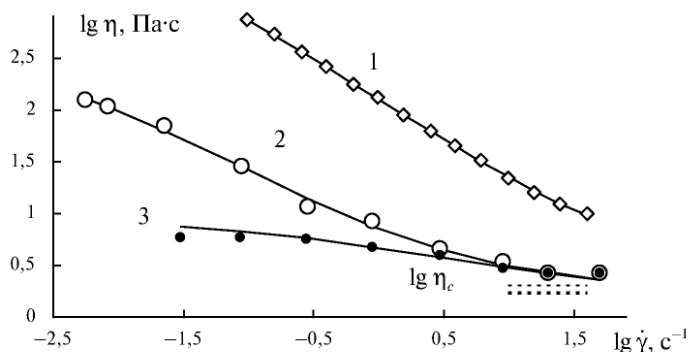


Рис. 6.4. Кривые вязкости в двойных логарифмических координатах ПВХ-пластизолой с концентрацией $\Phi = 0,2$: кривая 1 — глицерин (плохой растворитель); кривая 2 — ди-2-этилгексил 0-фталат (хороший растворитель); кривая 3 — диметил 0-фталат (тэта-растворитель). Сплошные линии — расчет по ОУТ. Данные из [31]

Таблица 6.2. Реологические характеристики ПВХ-пластизолой: флокулированного (ромбы); стабилизированного (кружки); нейтрального (точки)

ПВХ-пластизоль	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$
Флокулированный	10,9	1,41	0,107	102,2
Стабилизированный	1,46	1,32	0,071	21,9
Нейтральный	1,83	1,29	1,11	2,94

линией отмечены значения коэффициента вязкости Кэссона, то есть предельно низкая вязкость системы с полностью разрушенной структурой.

Легко видеть, что предельная вязкость η_c при бесконечно больших скоростях сдвига практически одинакова. Коэффициент агрегации τ_c максимален для флокулированной суспензии со значительными силами сцепления. Наиболее компактные агрегаты образуются в нейтральной суспензии, судя по величине χ .

6.2. Угольная сажа в растворе полибутадиен-стирол

Частицы угольной сажи диспергированы в растворе полибутадиена в стироле; концентрация полибутадиена 4% по весу позволяет получить ньютоновскую дисперсионную среду с вязкостью 0,053 Па·с при 30°C. Частицы сажи разделены на две фракции: СВ 1 со средним диаметром частиц 28 нм и СВ 2 со средним диаметром частиц 19 нм. Авторы [71] измерили эффективную вязкость в зависимости от скорости сдвига с помощью вискозиметра Хааке. Предложенное им уравнение течения имеет шесть параметров, включая предельное напря-

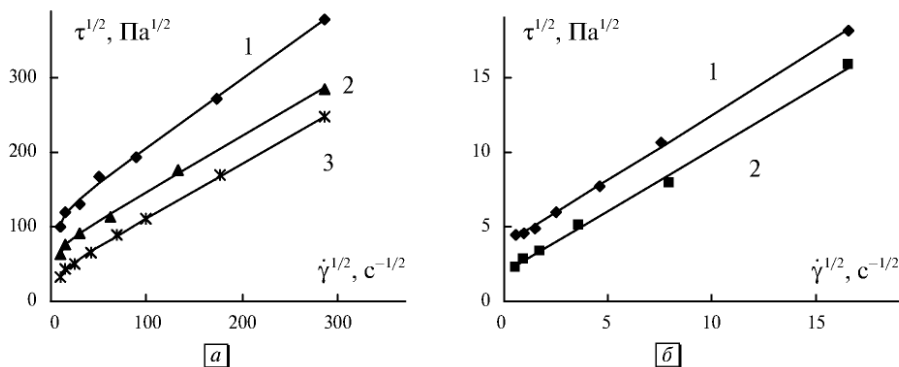


Рис. 6.5. Кривые течения в корневых координатах суспензии угольной сажи в полимерном растворе: *a* — фракция СВ 1 при концентрации 15 % (1), 10 % (2), 5 % (3); *б* — фракция СВ2 с концентрацией 5 % (1), смесь фракций СВ 1 и СВ 2-5% (2). Данные из [71]

Таблица 6.3. Реологические характеристики суспензии угля в полимерном растворе

Система	$\Phi_w, \%$	$\eta_c^{1/2}$	$\tau_c^{1/2}$	χ
СВ 1 (28 нм)	15 %	0,91	120	2,7
	10 %	0,74	75	3,0
	5 %	0,73	39	4,7
СВ 2 (19 нм)	5 %	0,86	3,8	0
Смесь СВ 1 — СВ 2	5 %	0,83	1,9	0

жение (см. ур. 1.23 в гл. 1). Характеристики течения представлены на рис. 6.5 и табл. 6.3.

При одинаковой весовой концентрации коэффициент ($\eta_c^{1/2}$) незначительно изменяется при переходе от мелких частиц к крупным. В то же время коэффициент ($\tau_c^{1/2}$) изменяется существенно, что свидетельствует о значительном различии размеров агрегатов в этих системах.

6.3. Типографская краска

Было исследовано [74] течение черной типографской краски, где содержание угольной сажи в интервале от 8 до 20 %. Предложенное уравнение течения содержит четыре параметра (смотри ур. 1.26 в гл. 1). Все исследованные композиции красителя имеют значительные тиксотропные свойства, что авторы [74] связывают с наличием агрегатов в суспензии. Характеристики течения представлены на рис. 6.6 и в табл. 6.4. Состав дисперсной системы подробно описан в статье [74], здесь указана только весовая концентрация частиц сажи. Показана аппроксимация по ОУТ.

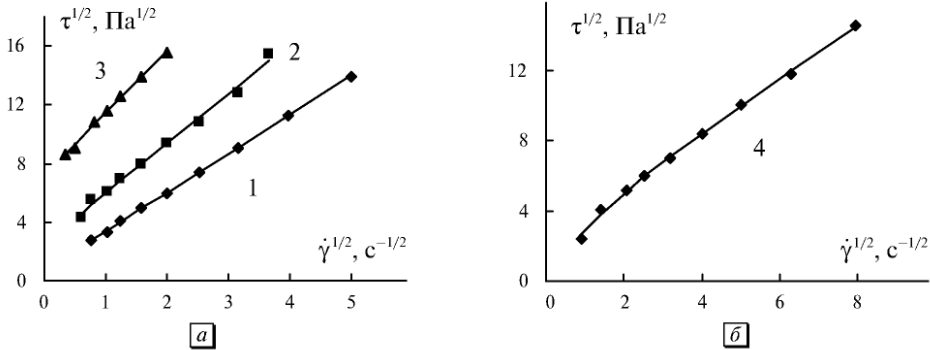


Рис. 6.6. Кривые течения в корневых координатах типографской краски: *a* — красители 6 (1), 8 (2), 14 (3); *б* — краситель 9 (4). Данные из [74]

Таблица 6.4. Реологические характеристики типографской краски при $T = 30^\circ\text{C}$

Система	$N_{кр.}$	Φ	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	S_{n-2}
Красители 6	1	8	0,798	2,64	0,133	0,054
Краситель 8	2	14	2,69	3,37	0,031	0,307
Краситель 14	3	20	7,37	4,18	0,011	0,093
Краситель 9	4	14	3,92	1,41	1,62	0,201

6.4. Водные дисперсии гуминовых веществ

Дисперсии гуминовых веществ представляют собой структурированные дисперсные системы. В статье [223] представлены реологические кривые гуматов меди, алюминия, марганца и других гуминовых веществ. Для этих систем характерен резкий спад вязкости в узком интервале изменения напряжений сдвига. Это явление обычно объясняют разрушением связей между структурными единицами. Покажем на примере течения гуматов меди, что реологические характеристики дисперсии гуминовых веществ можно объяснить в рамках обобщенной модели течения (рис. 6.7, *a*, реологические параметры — в табл. 6.5). Отклонение от прямой Кэссона в области низких скоростей сдвига (кривая 3) связано, по нашему мнению, с наличием в этой области ньютоновского течения, где агрегаты имеют постоянные размеры, не зависящие от скорости сдвига.

Отметим, что в статье [223] авторы относят системы (1) и (2) к твердообразному телу; систему (3) они считают структурированной жидкостью, систему (4) относят к ньютоновской жидкости.

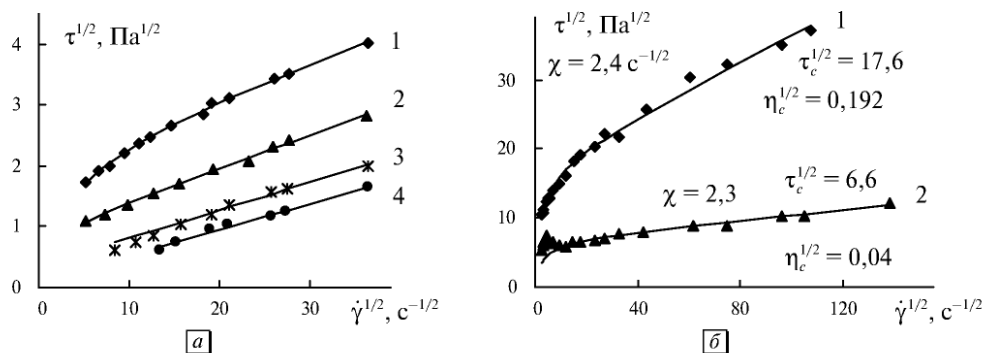


Рис. 6.7. Кривые течения в корневых координатах: а — гуматов меди; б — майонеза (1), йогурта (2). Пояснения в табл. 6.5

Таблица 6.5. Реологические характеристики гуматов меди

$N_{кр.}$	$\Phi_w, \%$	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
1	4	2,28	0,053	3,1
2	2,9	0,88	0,055	0,62
3	2,2	0,35	0,045	0
4	0,57	0,088	0,043	0

6.5. Пищевые пасты

Пищевые пасты являются тиксотропными системами, которые демонстрируют псевдопластичное течение, или течение с предельным напряжением сдвига [75]. Результаты статьи были описаны с помощью модели Гершеля — Балкли и с помощью экспоненциальной модели, содержащей пять подгоночных реологических параметров (смотри ур. 1.27 в гл. 1).

Кривые течения для майонеза и йогурта показаны на рис. 6.7, б. Сверханомалия вязкости на нижней кривой в области низких скоростей связана с преобладанием больших агрегатов, то есть отклонением от равновесного состояния течения.

6.6. Динамический и статический предельные напряжения сдвига

На примере некоторых суспензий сравним понятия динамического предельного напряжения сдвига и статического предельного напряжения (предела текучести).



В книге Е. С. Бингама [39] приведена диаграмма пластичного тела, которая включает в себя прямую Бингама и участок отклонения при низких скоростях. Экстраполированное значение τ_B предельного напряжения сдвига (yield stress) является условной величиной, поскольку при более низких значениях напряжения τ течение продолжается с конечной скоростью сдвига $\dot{\gamma}$. Подобные экстраполированные значения, полученные по уравнениям Кэссона, Гершеля — Балкли и др., обычно называют динамическим предельным напряжением сдвига. Впервые концепцию предельного напряжения (yield stress) выдвинули Бингам и Грин (1920). Эта концепция относилась к переходу от твердого (упругого) к жидкому (текущему) состоянию системы. Под действием малых напряжений система испытывает упругую деформацию, но если напряжение превышает некую предельную величину, то система течет как вязкая жидкость. Таким образом, статическое предельное напряжение τ_s обычно связывают с силой (на единицу площади), которая требуется для разрыва сплошной структуры и образования единиц течения. Статическое предельное напряжение τ_s определяется как напряжение сдвига, при котором появляются признаки течения в ходе эксперимента.

Чтобы проиллюстрировать эти рассуждения, рассмотрим течение фармацевтической суспензии из монографии А. Я. Малкина и А. И. Исаева [9], которое представлено на рис. 6.8.

Сторонники модели Бингама обычно выбирают участок кривой в области высоких скоростей, например от 400 до 700 с^{-1} , и аппроксимируют его прямой линией до пересечения с осью τ , определяя предельное напряжение по Бингаму ($\tau_B \approx 12$ Па).

В корневых координатах кажущаяся прямолинейность распространяется на участок от 100 до 700 с^{-1} и пересечение с осью $\tau^{1/2}$ дает величину $\tau_c \approx 8$ Па. Рассчитанная по обобщенному уравнению течения величина равна $\tau_c = 8,64$ Па. На рис. 6.8, в вертикальная линия отмечает значение коэффициента агрегации τ_c , который в случае псевдопластичного течения не является, строго говоря, динамическим предельным напряжением сдвига.

В последнее время для определения величины τ_s используется метод крыльчатки (vane method), который подробно описан в работе [224]. В суспензию вводятся лопасти крыльчатки, которые при вращении приводят в движение цилиндрический объем жидкости. Максимальная сила, соответствующая началу движения, сопоставляется с предельным напряжением. Установлено [224] соответствие между величинами предельного напряжения, полученными прямыми методами и с помощью экстраполяции. Использовалась минеральная паста полупродукта, полученного при обработке бокситовой руды.

Точки на графике (рис. 6.9, б) соответствуют массовым концентрациям твердой фазы: 1 (68,5 %), 2 (67,5 %), 3 (66,5 %), 4 (66 %), 5 (65 %), 6 (63 %). Значения τ_c всегда немного ниже значений τ_s (рис. 6.9, б).

Рассмотрим также магнитную суспензию, которая представляют собой различные модификации кристаллов Fe_2O_3 , помещенные в растворы или расплавы полимеров. Реологическое поведение кристаллов γ — Fe_2O_3 , покрытых адсорбированным слоем кобальта, описано в работе [73]. Кристаллы имеют удлиненную форму с осевым отношением около 6 и средней длиной 0,37 мкм. Дисперсионная среда — раствор полиуретана в циклогексаноне. Авторы [73] предложили

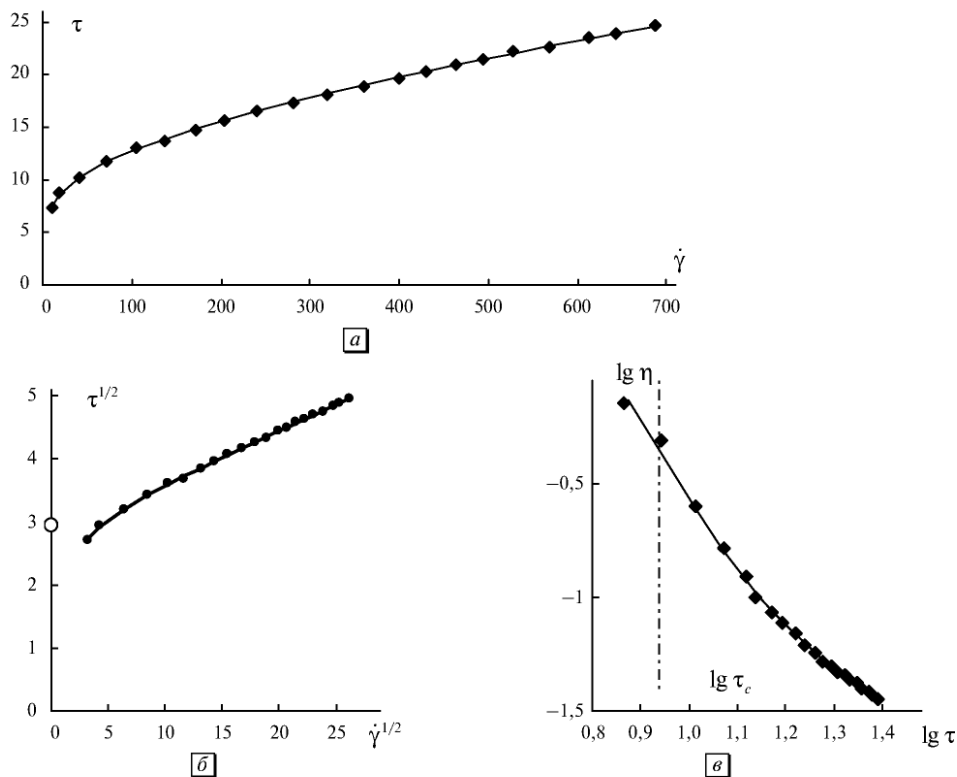


Рис. 6.8. Реологические кривые фармацевтической суспензии в обычных координатах (а), в корневых координатах (б) и в двойных логарифмических координатах (в). Сплошная линия соответствует расчету по обобщенному уравнению течения с параметрами: $\tau_c^{1/2} = 2,94$, $\eta_c^{1/2} = 0,08$, $\chi = 0,59$, $\eta^{1/2}(0) = 5,03$

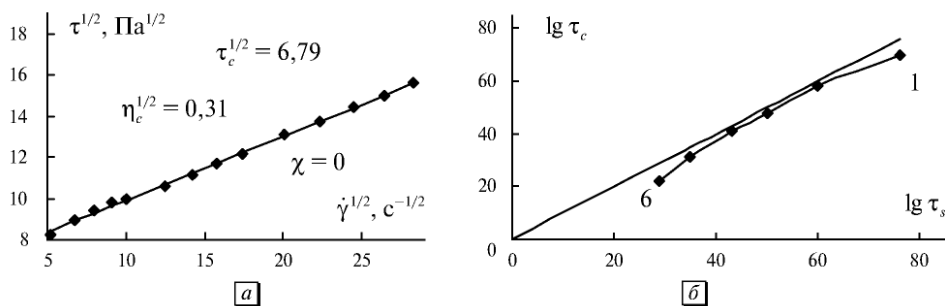


Рис. 6.9. Реологическое поведение суспензий: а — кривая течения магнитной суспензии, $\tau_s^{1/2} = 6,93$; б — сравнение коэффициента Кэссона и предельного статического напряжения для суспензий с разной концентрацией дисперсной фазы

уравнение течения, объединяющее модели Бингама и Кэссона (см. ур. 1.25 в гл. 1). Тиксотропные свойства образца были снижены за счет предварительного размешивания вещества в зазоре между цилиндрами вискозиметра (5 мин при скорости 1000 с^{-1}). Предельное напряжение было измерено независимо методом крыльчатки. При этом суспензия предварительно приводилась в состояние вращения с помощью крыльчатки, а затем находилась некоторое время в покое до начала измерения статического напряжения сдвига τ_s . Мы представляем экспериментальные данные [73] в корневых координатах (рис. 6.9, а) для системы с весовым отношением полиуретан/циклогексанон/ γ — $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/8,6/4,4$. Величина статического предельного напряжения $\tau_s^{1/2} = 6,93$, рассчитанная методом крыльчатки, незначительно превышает динамическое предельное напряжение ($\tau_c^{1/2}$), полученное из уравнения Кэссона.

6.7. Течение гидрофобного диоксида кремния в полиоле

Наноразмерные частицы диоксида кремния (аэросил R 805) находятся в низкомолекулярной органической жидкости полиол. Поверхности частиц (размеры около 32 нм) модифицированы для придания гидрофильных или гидрофобных свойств. Гидрофильные суспензии демонстрируют ньютоновское поведение и не представляют здесь интереса.

Гидрофобный аэросил R 805, поверхность которого модифицирована алкильной цепью C_8H_{17} , показывает вязкопластичное поведение с возможным предельным напряжением сдвига [225]. Результаты рассеяния света и малоуглового рассеяния нейтронов указывают на существование агрегатов с фрактальной упорядоченностью (фрактальная размерность $D = 1,8$). Размеры агрегатов достигают 6 мкм. Короткие цепи полиола, имеющего низкий молекулярный вес, участвуют в образовании мостиков, стимулируя создание трехмерной гелевой структуры.

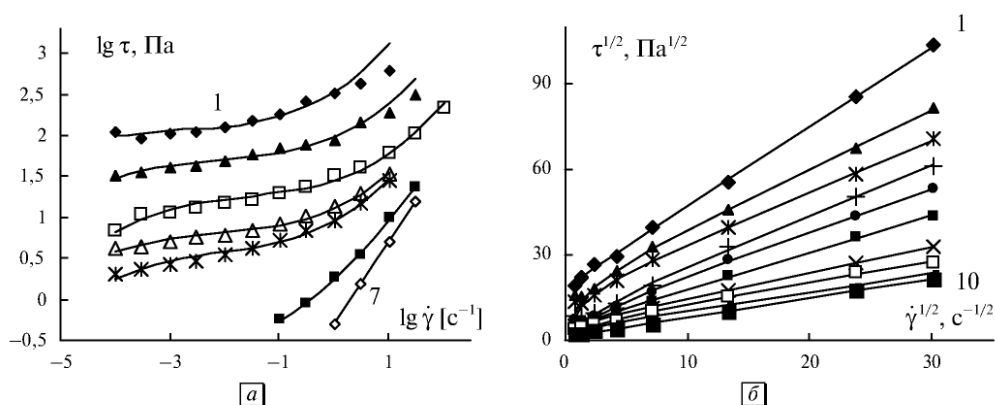


Рис. 6.10. Реологическое поведение суспензий: *а* — кривые течения гидрофобного коллоидного диоксида кремния аэросил R 805 в полиоле; *б* — кривые течения суспензии стеклянных частиц в полибутане

Таблица 6.6. Коэффициенты ОУТ для коллоидного диоксида кремния R805 в полиоле

N _{кривой}	1	2	3	4	5	6	7
$\Phi_{об} \%$	6,5	4,35	3	2,2	1,75	1,1	0
$\tau_c^{1/2}$	10,6	7,08	4,21	2,52	1,92	0,59	0
$\eta_c^{1/2}$	7,80	2,66	1,09	1,04	1,05	0,76	0,696*
χ	0,00073	0,0031	0,0064	0,0030	0,0045	0,056	0

* Ньютоновская вязкость.

Результаты измерения сдвигового течения представлены на рис. 6.10, а. Мы аппроксимировали кривые течения с помощью обобщенного уравнения течения (табл. 6.6).

Нужно отметить, что при высоких концентрациях аэросила в области высоких скоростей сдвига наблюдается отклонение от теоретической кривой течения (две экспериментальные точки).

Эти экспериментальные точки исключены нами из аппроксимации. Такое снижение величины напряжения сдвига по сравнению с теоретическими значениями достаточно часто встречается как в концентрированных суспензиях, так и в растворах полимеров в районе высоких скоростей сдвига и может быть связано с началом перехода к явлению срыва течения.

6.8. Стекланные частицы в полибутане

В книге Ч.Д. Хана [80] описано реологическое поведение стекланных частиц, суспендированных в низкомолекулярный полибутан (indopol L 100). Дисперсионная среда является ньютоновской жидкостью, частицы имеют диаметр от 5 до 44 мкм ($\Phi = 0,05$). Эти экспериментальные результаты представлены нами в корневых координатах (рис. 6.10, б), значения коэффициентов реологического уравнения приведены в табл. 6.7. Зависимость коэффициента вязкости η_c от объемной концентрации Φ , несмотря на значительный разброс точек, можно описать с помощью уравнения $\eta = \eta_0(1 - k\Phi)^{-A^*}$, где $\eta_0 = 0,41856$ Па·с, $A^* = 2,34$, $k = 1,29$.

Таблица 6.7. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для стекланных частиц в низкомолекулярном полибутане (indopol L 100)

Φ	0,55	0,5	0,45	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1
$\tau_c^{1/2}$	19,4	20,6	17,9	11,5	9,53	4,75	5,21	6,44	4,32	1,3
$\eta_c^{1/2}$	2,78	2,04	1,76	1,69	1,48	1,31	0,93	0,72	0,65	0,67
χ	0,085	1,22	1,22	3,04	2,55	0,13	0,17	1,97	1,22	0
N кр.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

6.9. Течение суспензии частиц разной формы и размера

Покажем на различных примерах, что обобщенное уравнение течения справедливо для суспензий с частицами разной формы, размера и распределения частиц по размерам, с разной дисперсионной средой и разными способами стабилизации.

Баскэл с сотрудниками [229] исследовали течение полистиролового латекса $L\ 50$ ($\Phi = 0,131$) с частицами коллоидного размера ($r = 26,3$ нм) в водном растворе $2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ NaCl. Устойчивое течение возникало при превышении статического предельного напряжения $\tau_s \sim 1$ Н/м². Сдвиговое напряжение в зависимости от скорости сдвига в корневых координатах показано на рис. 6.11, *а*. Кривая (1) построена по обобщенному уравнению течения, кривая (2) — по уравнению Оствальда. Соответствующие коэффициенты имеют следующие значения: $\tau_s^{1/2} = 3,5$; $\eta_s^{1/2} = 0,04$; $\chi = 6,15$; $S_{n-2} = 0,063$; $\tau_H = 0$; $\eta_H = 0,845$; $n = 0,474$; $S_{n-2} = 0,141$. Представляет интерес сравнение этих же экспериментальных данных с известными уравнениями Кросса [46] и Кригера—Догерти [48]. Результаты расчета представлены на рис. 6.11, *б*. Уравнение Кригера—Догерти плохо описывает экспериментальные данные, уравнение Кросса (с показателем $n = 2/3$) совершенно не подходит для аппроксимации.

Суспензия полистироловых сфер больших размеров (40–50 мкм) в силиконовом масле [84] демонстрирует практически ньютоновское течение при достаточно большой объемной концентрации (0,4 и 0,45).

Поэтому мы выбрали в качестве ньютоновской вязкости η_N значения вязкости при наибольшей скорости течения для этих концентраций. Кривые неньютоновского течения, полученные при более высоких концентрациях (0,5 и 0,55), представлены на рис. 6.12, *а*. На рис. 6.12, *б* показаны значения вязкости η_N и η_c для четырех значений концентрации. Теоретическая кривая построена по уравнению $\eta_\infty = \eta_N = \eta_c = \eta_0(1 - k\Phi)^{-A^*}$, где $k = 0,974$; $A^* = 3,798$. Стрелка разделяет области ньютоновского и неньютоновского течения.

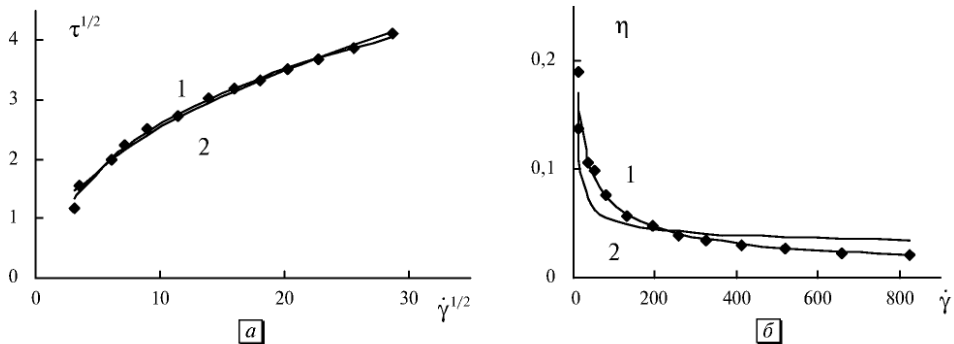


Рис. 6.11. Реологическое поведение полистиролового латекса $L\ 50$ в растворе поваренной соли: *а* — кривые течения в корневых координатах, 1 — обобщенное уравнение течения, 2 — по уравнению Оствальда; *б* — зависимость вязкости от скорости сдвига, 1 — по обобщенному уравнению течения, 2 — по уравнению Кригера—Догерти

Ромбоэдрические (продолговатые) кристаллы Fe_2O_3 в этиленгликоле [78] демонстрируют течение, подчиняющееся обобщенному уравнению течения (рис. 6.13, а). Зависимость коэффициента вязкости η_c от концентрации показана на рис. 6.13, б.

Течение частиц глины (которые имеют плоскую форму) в ненасыщенной полиэфирной смоле [154] показано на графиках (рис. 6.14).

Аналогичные графики приведены для характеристики течения порошка полиэтилена (имеющего большой разброс размеров частиц со средним радиусом 20 мкм) в полиэфирной смоле (рис. 6.15). Сходные результаты получены для порошка полиэтилена со средним радиусом 40 мкм. Нужно отметить, что результаты хорошо описываются обобщенной моделью течения, несмотря на большой разброс (полидисперсность) размеров частиц в порошке.

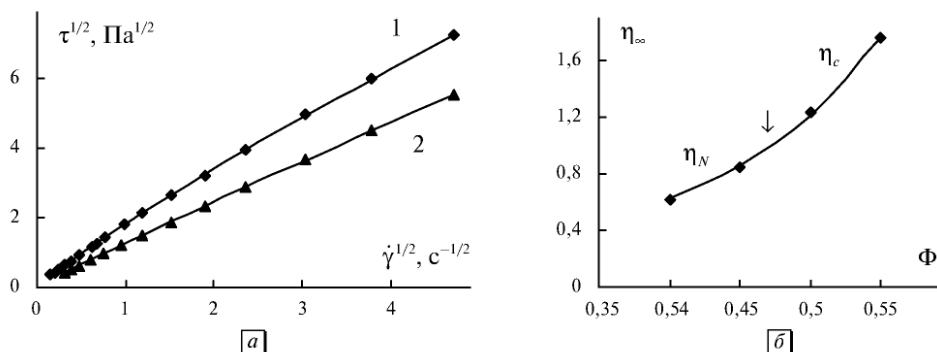


Рис. 6.12. Реологическое поведение суспензии полистироловых сфер 40–50 мкм в диаметре в силиновом масле: а — кривые течения в корневых координатах при объемной концентрации 0,55 (1), 0,50 (2); б — зависимость предельной вязкости от объемной концентрации в случае ньютоновского течения и псевдопластичного течения

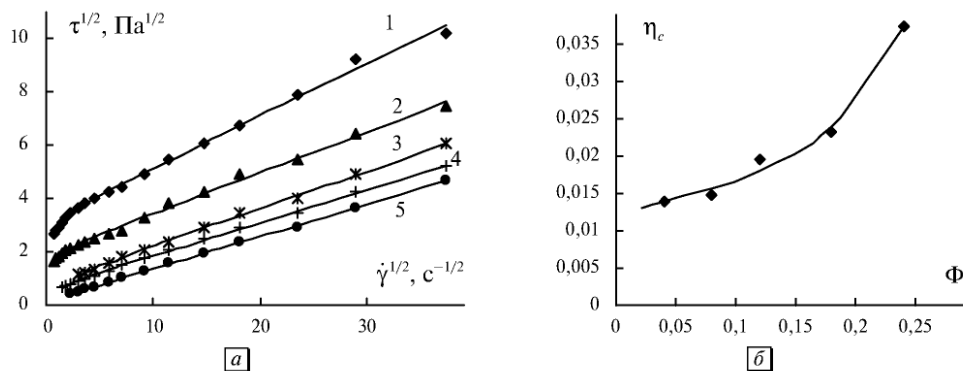


Рис. 6.13. Реологическое поведение суспензии частиц Fe_2O_3 в этиленгликоле: а — кривые течения в корневых координатах при объемной концентрации 0,24 (1), 0,18 (2); 0,12 (3); 0,08 (4); 0,04 (5); б — зависимость предельной вязкости (коэффициента вязкости Кэссона) от объемной концентрации ($k = 3,17$; $A^* = 0,765$)

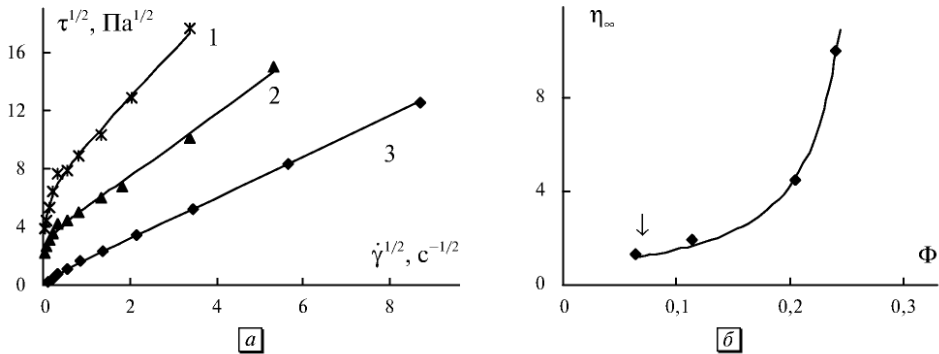


Рис. 6.14. Реологическое поведение частиц глины в ненасыщенной полиэфирной смоле: *a* — кривые течения в корневых координатах при объемной концентрации 0,241 (1); 0,205 (2); 0,114 (3); *б* — зависимость предельной вязкости от объемной концентрации в случае ньютоновского течения и псевдопластичного течения. Стрелкой отмечен коэффициент ньютоновской вязкости

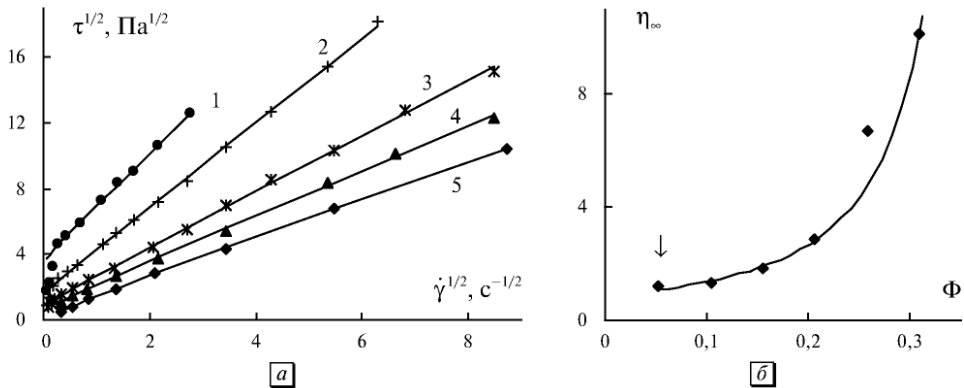


Рис. 6.15. Реологическое поведение порошка полиэтилена диаметром 20 мкм в ненасыщенной полиэфирной смоле: *a* — кривые течения в корневых координатах при объемной концентрации 0,309 (1); 0,258 (2); 0,206 (3); 0,155 (4); 0,104 (5); *б* — зависимость предельной вязкости от объемной концентрации в случае ньютоновского течения и псевдопластичного течения. Стрелкой отмечен коэффициент ньютоновской вязкости

Приведем таблицу структурно-реологических характеристик некоторых представленных ранее систем (табл. 6.8).

В целом подтверждается тенденция к уменьшению коэффициента τ_c с уменьшением концентрации дисперсной фазы Φ . Однако это уменьшение не носит столь же регулярного характера, как зависимость $\eta_c(\Phi)$. Эта нерегулярность может быть связана с отклонениями течения от равновесного состояния, что сказывается в наибольшей степени на величине τ_c (см. гл. 2). Зависимость $\chi(\Phi)$ часто не носит регулярного характера; возможно, исходное строение агрегатов, их компактность или рыхлость, зависит от первоначальной подготовки образца суспензии.

Таблица 6.8. Структурно-реологические параметры дисперсных систем

Система	Φ	η_c	τ_c	χ
Ромбоэдрические кристаллы окисла железа в этиленгликоле [78] $k = 3,17$; $A^* = 0,765$ $\eta_0 = 0,0125$ Па·с	0,24	0,0375	10,9	0,239
	0,18	0,0232	3,8	0,212
	0,12	0,0196	0,75	0,712
	0,08	0,0148	0,49	0,857
	0,04	0,0141	0,05	1,805
Частицы глины (4,8 мкм) в полиэфирной смоле [154] $k = 3,477$; $A^* = 1,358$ T = 30 °C $\eta_0 = 0,939$ Па·с	0,241	9,998	45,2	3,162
	0,205	4,512	10,9	2,124
	0,114	1,926	0,27	1,388
	0,064	1,292	—	—
Полиэтиленовая пудра SDP-860 (40 мкм) в полиэфирной смоле [154] $k = 2,87$ $A^* = 1,14$ T = 30 °C $\eta_0 = 0,939$ Па·с	0,309	11,404	2,92	0,085
	0,258	7,497	0,358	0,003
	0,206	2,660	0,799	0,116
	0,155	1,833	0,426	0,230
	0,104	1,261	0,494	1,80
	0,052	1,081	—	—
Полиэтиленовая пудра SDP-750 (20 мкм) в полиэфирной смоле [154] $k = 2,53$ $A^* = 1,64$ T = 30 °C $\eta_0 = 0,939$ Па·с	0,309	10,163	14,11	0,004
	0,258	6,703	2,76	0
	0,206	2,846	1,20	0,062
	0,155	1,861	0,794	0,146
	0,104	1,295	0,399	0,904
	0,052	1,225	—	—
Полистироловые сферы (20–25 мкм) в силиконо- вом масле [84] $k = 0,974$ $A^* = 3,798$ $\eta_0 = 0,096$ Па·с	0,55	1,759	1,90	1,72
	0,5	1,238	0,14	1,30
	0,45	0,845	—	—
	0,4	0,613	—	—

6.10. Течение дисперсии полистиролового латекса с различным распределением частиц по размерам

Уже отмечалось [32], что полидисперсность исходных частиц латекса влияет на характер течения. Например, смесь двух латексов с различными диаметрами частиц более текуча и ближе к ньютоновской жидкости, чем каждый латекс по отдельности при той же объемной концентрации.

Рассмотрим особенности течения [165] трех водных дисперсий полистиролового латекса, которые имели одинаковые средние размеры частиц (400 нм), но различные степени полидисперсности (0,085, 0,301 и 0,485). Суспензии были стерически стабилизированы с помощью сополимера (synperonic F127).

Поскольку в ходе реологических измерений не учитывалась возможная тиксотропия образца, то результаты первых измерений напряжения сдвига могут иметь завышенные значения. Кроме того, следует учесть аномальное снижение вязкости в области высоких скоростей сдвига в тех случаях, когда концентрация

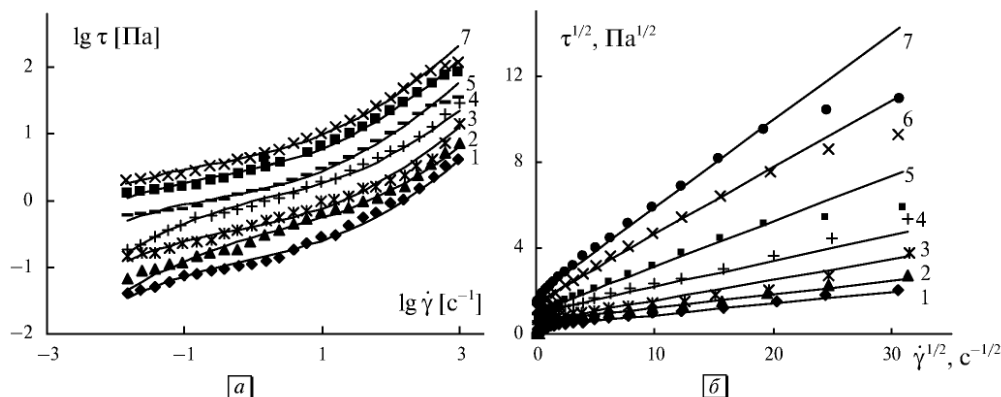


Рис. 6.16. Реологическое поведение водной суспензии стерически стабилизированного латекса при узком распределении частиц по размерам: *a* — кривые течения в логарифмических координатах при объемной концентрации 0,25 (1); 0,3 (2); 0,41 (3); 0,45 (4); 0,52 (5); 0,55 (6); 0,57 (7); *б* — кривые течения в корневых координатах

объемной фазы достаточно высока. Поэтому имеет смысл не включать в аппроксимацию два последних экспериментальных значения напряжения сдвига. Такое anomalous снижение вязкости при высоких скоростях наблюдалось нами в высокопарафинистой нефти (см. гл. 7), а также было отмечено в водной суспензии мела [68].

Результаты расчета для узкой фракции латекса показаны на рис. 6.16. Минимизация отклонений для расчета коэффициентов ОУТ проводилась по функциональной зависимости $\lg \tau(\lg \dot{\gamma})$.

Аналогичные результаты получены для системы со средним распределением частиц по размерам и системы с широким распределением частиц по размерам. Во всех случаях отмечается резкое снижение экспериментальной величины τ в области высоких скоростей при высоких концентрациях и значительное завышение величины τ в области низких скоростей сдвига практически для всех концентраций. Разброс данных связан, по нашему мнению, с тем, что характеристики течения измерялись в условиях, недостаточно близких к равновесным. Тем не менее прослеживаются некоторые закономерности. Значения коэффициента χ во многих случаях почти одинаковы для одинаковых концентраций вне зависимости от ширины распределения размеров частиц.

Коэффициент вязкости η_c в целом уменьшается при переходе от узкого распределения размеров частиц к широкому; коэффициент агрегации τ_c в целом уменьшается при переходе от узкого распределения к широкому.

6.11. Суспензии различного происхождения

В этом разделе представлены экспериментальные данные для разнообразных суспензий, которые будут описаны обобщенным уравнением течения. В оригинальных статьях для этих дисперсных систем были предложены отдельные реологические модели, от модели твердых сфер до модели упругого флока.

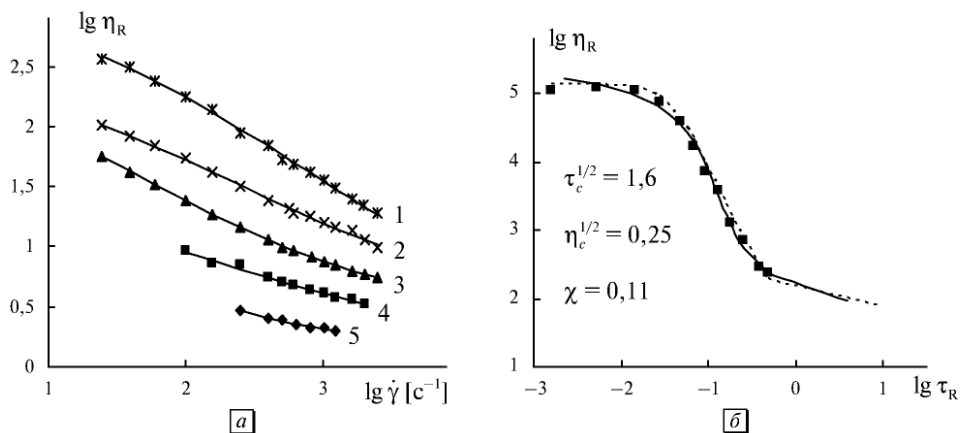


Рис. 6.17. Кривые вязкости стерически стабилизированного латекса (полиметилметакрилат) в *n*-гексадекане при 303 К при объемной концентрации 0,282 (1); 0,215 (2); 0,162 (3); 0,119 (4); 0,079 (5) (а); кривая вязкости водной суспензии стерически стабилизированного акрилового латекса (б). η_R — относительная вязкость

Кривые течения стерически стабилизированного латекса в *n*-гексадекане [166] демонстрируют особенности течения при разных объемных концентрациях Φ дисперсной фазы. В двойных логарифмических координатах (рис. 6.17, а) некоторые кривые течения приобретают вид прямых, что ранее служило основанием для применения степенного закона Оствальда к этим экспериментальным данным.

Баскэл [49] теоретически описал сферические частицы, взаимодействующие с помощью парного потенциала отталкивания. Для этих частиц вводится эффективный диаметр столкновений, который уменьшается с увеличением скорости сдвига. Вязкость такой системы равна вязкости эквивалентной системы твердых сфер с тем же эффективным диаметром и при той же численной концентрации. Уменьшение эффективного объема дисперсной фазы, по мнению Баскэла, приводит к уменьшению вязкости суспензии. Радиус частиц равен 58 нм, что делает возможным интенсивное броуновское движение. Развивая модель твердых сфер Кригера—Догерти, Баскэл [49] предложил четырехпараметрическое уравнение для течения стерически стабилизированного акрилового латекса в воде:

$$\eta_R = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + (\alpha_0 \tau)^m},$$

где $\eta_R = \eta/\eta_0$, $\eta_0 = 0,001$, $\eta_\infty = 78$, $\eta(0) = 1,35 \cdot 10^5$, $\eta_0 = 28$, $m = 2,7$, $\alpha_0 = 28$.

Экспериментальные результаты, теоретические кривые, показаны на рис. 6.17, б в тех координатных осях, которые ранее были использованы в работе [49]. Сплошная кривая построена нами по обобщенному уравнению течения, штриховая — по вышеприведенному уравнению Баскэла.

При скорости сдвига меньше $0,5 \text{ с}^{-1}$ эффективная вязкость является практически постоянной величиной. Этот участок ньютоновского течения нельзя точно описать как формулой Баскэла, так и обобщенным уравнением течения,

поскольку обе эти формулы демонстрируют переход к ньютоновскому течению только в предельном случае $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Као, Нильсен и Хилл [164] исследовали реологическое поведение концентрированных суспензий стеклянных шариков со средним радиусом 14 мкм в неполярной жидкости (жидкий полибутadiен, $\eta_0 = 2,3$ Па·с), в сильно полярной жидкости (глицерин, $\eta_0 = 0,92$ Па·с), в жидкости со средней полярностью (этанол, $\eta_0 = 1,31$ Па·с). Поверхность стеклянных шариков также обрабатывалась кремнийорганической жидкостью (диметилдихлорсиланом) для создания гидрофобных свойств. Экспериментальные результаты представлены в корневых координатах на рис. 6.18.

Престидж и Тадрос [133] исследовали процесс флокуляции концентрированной суспензии полистиролового латекса (объемная концентрация $\Phi = 0,3$,

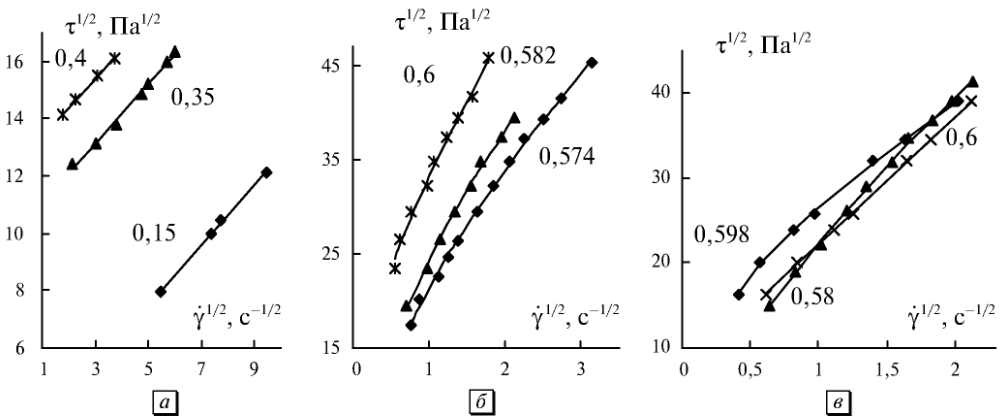


Рис. 6.18. Кривые течения суспензии стеклянных сфер: *а* — стекло, обработанное силаном, в глицерине; *б* — стекло в глицерине при высоких концентрациях; *в* — стекло в полибутadiене (0,58), в этаноле (0,598), стекло, обработанное силаном, в этаноле (0,6). Концентрации указаны на графиках. Данные из [164]

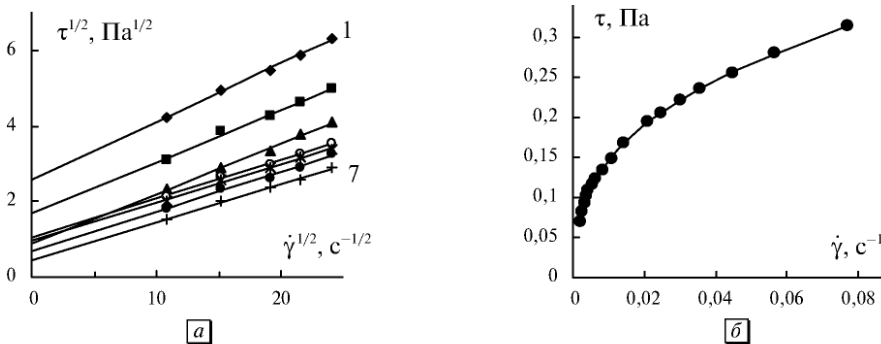


Рис. 6.19. Реологическое поведение суспензии: *а* — кривые течения в корневых координатах 30%-ного стерически стабилизированного латекса в воде при различной концентрации ПЭО 0,08 (1); 0,06 (2); 0,04 (3); 0,03 (4); 0,025 (5); 0,0225 (6); 0,02 (7); *б* — кривые течения типографской краски в линейных координатах

радиус частиц равен 0,175 мкм). Суспензия была стерически стабилизирована с помощью полиэтиленоксидных цепей. Добавка неадсорбирующегося полиэтиленоксида (ПЭО) уменьшает стабильность суспензии, то есть увеличивается сцепление частиц. На рис. 6.19, *а* в корневых координатах показаны кривые течения при различных концентрациях ПЭО.

Увеличение силы сцепления выражено резким увеличением коэффициента агрегации τ_c при увеличении концентрации ПЭО. Коэффициент вязкости Кэссона η_c практически не изменяется, поскольку ПЭО мало влияет на вязкость водного раствора.

Кривые течения типографской краски также описываются с помощью обобщенного уравнения течения, как показано на рис. 6.19, *б*.

В оригинальной статье [261] кривая течения хорошо описывается уравнением Гершеля — Балкли, модифицированным Папанглоу: $\tau = \mu \dot{\gamma}^n + \tau_y(1 - e^{-m\dot{\gamma}})$, где имеются четыре подгоночных коэффициента.

Таблица 6.9. Структурно-реологические параметры различных систем

Система	Φ	η_0	τ_c	η_c	χ	Условия
Латекс метилметакрилата в н-гексадекане [166] 0,8 мкм	0,079	0,00271	0,203	0,0037	0	
	0,119	0,00271	2,16	0,0045	6,26	
	0,162	0,00271	3,72	0,0072	1,34	
	0,215	0,00271	17,06	0,0086	4,52	
	0,282	0,00271	72,93	0,0048	3,91	
Коагулированный латекс полиметилметакрилата [61] 0,22 мкм	0,07	0,0023	0,81	0,0038	0	При снижении скорости
Водная суспензия полистиролового латекса с добавкой ПЕО [133] 0,175 мкм	0,3	0,001	6,55	0,024	0	0,08*
	0,3	0,001	2,85	0,019	0	0,06
	0,3	0,001	0,75	0,018	0	0,04
	0,3	0,001	1,12	0,011	0	0,03
	0,3	0,001	0,94	0,013	0	0,025
	0,3	0,001	0,47	0,015	0	0,0225
	0,3	0,001	0,21	0,010	0	0,02
Стеклянные шарики в глицерине [164] 14 мкм	0,15	0,92	5,02	1,11	0	диметил-дихлор-силан**
	0,35	0,92	101,4	1,06	0	
	0,4	0,92	152,5	1,01	0	
	0,574	0,92	629,7	70,5	0,939	
	0,582	0,92	898,6	77,8	0,93	
	0,6	0,92	640,1	180	0,254	
Краска [261]			0,196	0,376	0,00138	

* Концентрация добавки ПЕО. ** Обработка поверхности.

6.12. Дисперсные системы с заряженными частицами

Рассмотрим более подробно суспензии с заряженными частицами, в которых проявляется так называемый электровязкостный эффект [16, 24, 128].

Суспензии, в которых сила сцепления считается пренебрежимо малой, обычно описываются с помощью модели твердых сфер. Модель мягких сфер вводится в случае электрического отталкивания заряженных частиц [16, 30].

В рамках теории твердых сфер частицы участвуют в броуновском движении, а также существует гидродинамическое взаимодействие частиц, основанное на суперпозиции полей течения соседних частиц [30]. Агрегаты частиц, связанных силами притяжения, в этой модели отсутствуют.

Полагают [30, 32, 161], что модели твердых (или мягких) сфер можно использовать в случае коллоидных дисперсий (синтетических латексов), где межчастичное взаимодействие подавлено за счет добавления электролита или в результате использования органической жидкости в качестве дисперсионной среды. Известно [24, 30, 32, 33, 128], что присутствие электрических зарядов на твердых частицах приводит к значительному увеличению вязкости дисперсной системы. Это явление интерпретировали различным образом. Первичный электровязкостный эффект связывали с увеличением диссипации энергии в двойном электрическом слое, окружающем частицу, за счет искажения этого слоя.

Вторичный электровязкостный эффект объясняли увеличением эффективного гидродинамического радиуса частицы за счет двойного слоя, а также за счет смещения соседних частиц в результате электростатического отталкивания. Сильное увеличение вязкости в деионизированном латексе приписывали также взаимодействию между двойными электрическими слоями соседних частиц. Считают, что первичный электровязкостный эффект дает малый вклад в вязкость латексов, вторичный изменяет вязкость на порядок величины и наиболее заметен в деионизированном латексе. Добавление электролита в суспензию приводит к экранированию кулоновских сил между частицами. Также кулоновские силы уменьшаются, если полимерный латекс диспергирован вторично в слабополярную органическую жидкость.

В этом разделе мы покажем, что обобщенное уравнение течения вполне применимо для анализа течения систем, которые обычно описывают с помощью модели твердых (или мягких) сфер.

Кригер и Эгвилюц [128] исследовали монодисперсный полистироловый латекс, который был первоначально деионизирован удалением всех свободных и адсорбированных ионных примесей так, что на поверхности полимерных сфер оставались только химически связанные поверхностные заряды и противоионы, необходимые для нейтрализации частиц. Электролиты различного типа добавлялись в суспензию для подавления электровязкостного эффекта. Авторы [128] отметили, что кривые течения достаточно хорошо описываются уравнением Кэссона как для водной суспензии деионизированного латекса, так и при добавлении индифферентного электролита (HCl).

Экспериментальные данные для полистиролового латекса при разных концентрациях HCl [128] были интерпретированы нами с помощью обобщенной модели течения. Результаты представлены на графиках (рис. 6.20, а) и в табл. 6.10.

Таблица 6.10. Реологические характеристики дисперсии синтетического латекса в электролите и органической жидкости

Система	Φ	η_0	τ_c	η_c	Условия
Полистироловый латекс в растворе электролита [128] $\Phi = 0,4$ 0,11 мкм	0,4	0,0008	12,75	0,027	0**
	0,4	0,0008	6,99	0,019	$1,876 \cdot 10^{-4}$
	0,4	0,0008	0,275	0,022	$1,876 \cdot 10^{-3}$
	0,4	0,0008	0,0225	0,017	$1,876 \cdot 10^{-2}$
	0,4	0,0008	0,102	0,026	$9,378 \cdot 10^{-2}$
Латекс в бензиловом спирте [24]	0,5	0,00489	0,176	0,051	0,155 мкм*
	0,5	0,00489	0,059	0,051	0,22 мкм
	0,5	0,00489	0,0055	0,054	0,362 мкм
	0,5	0,00489	0,0015	0,055	0,433 мкм

* Средний радиус частиц. ** Молярная концентрация HCl.

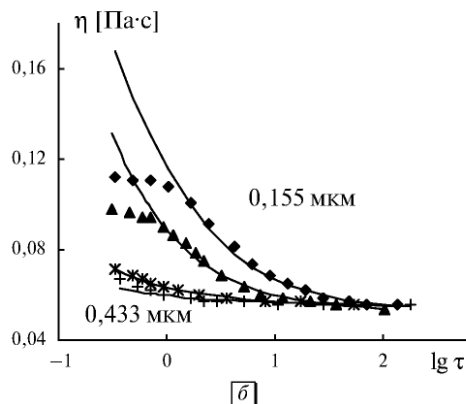
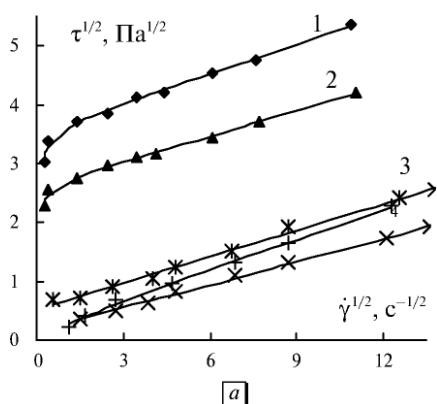


Рис. 6.20. Реологическое поведение латексов: *а* — кривые течения в корневых координатах полистиролового латекса в воде при увеличении концентрации HCl (сверху вниз); *б* — кривые вязкости для латексов в бензиловом спирте с разным размером частиц (табл. 6.10)

Отметим, что величина τ_c резко уменьшается при увеличении молярной концентрации электролита, а величина η_c практически не изменяется.

Эти результаты можно объяснить следующим образом. Заряженные частицы образуют агрегаты (например, дублеты). Расстояние между соседними частицами определяется соотношением между дисперсионными силами притяжения (силами Ван-дер-Ваальса) и силами электростатического отталкивания. Дублеты двигаются как единое целое, производя дополнительную диссипацию энергии.

Добавка электролита уменьшает электростатическое отталкивание, расстояние между частицами в агрегате уменьшается, что приводит к уменьшению диссипации энергии вязкого трения на агрегате (величина τ_c уменьшается).



Коэффициент вязкости η_c описывает течение отдельных частиц в условиях полного разрушения агрегатов, поэтому он не зависит от сил отталкивания, то есть от концентрации электролита. Он связан с концентрацией Φ и коэффициентами k и A^* , которые характеризуют гидродинамическое взаимодействие между соседними движущимися частицами. Поскольку коэффициент η_c почти не зависит от величины концентрации электролита, то можно предположить, что добавление электролита в водную суспензию практически не влияет на гидродинамическое взаимодействие частиц.

Кригер [24, 32] сообщил экспериментальные данные для полимерных моносистем латексов, диспергированных в органические жидкости. В такой суспензии степень электролитической диссоциации поверхностных групп существенно уменьшается, подавляются кулоновские силы отталкивания. Им были определены вязкости суспензий сферических частиц полистирола для различных моносистем в слабополярных органических жидкостях (бензиловый спирт с вязкостью 0,00489 Па·с и μ -крезол с вязкостью 0,01738 Па·с при 30 °C). Эти данные Кригер интерпретировал с помощью уравнения Кригера — Догерти в рамках модели твердых сфер.

Для суспензии в бензиловом спирте (рис. 6.20, б) справедливо уравнение Кэссона в области высоких скоростей сдвига (от 3500 с⁻¹ до 100 с⁻¹). Ниже 100 с⁻¹ (ниже 1 Па) для систем с малыми размерами частиц течение переходит в ньютоновское.

С уменьшением радиуса частиц коэффициент η_c незначительно уменьшается, а величина предельного напряжения τ_c резко увеличивается (табл. 6.10). Первое можно объяснить слабым изменением гидродинамического взаимодействия между частицами при изменении их радиуса, но при постоянной объемной концентрации (аналогичный результат дает уравнение Эйнштейна). Увеличение коэффициента агрегации τ_c связано с увеличением числа частиц в агрегатах при уменьшении радиуса частиц, при постоянной объемной концентрации $\Phi = 0,5$.

6.13. Течение крови

Кровь представляет собой [262] раствор полиэлектролитов сложного солевого состава (плазма крови), в котором содержатся частицы (эритроциты, тромбоциты, лейкоциты). Суммарный объем эритроцитов в 160 раз превышает суммарный объем лейкоцитов и тромбоцитов, причем среднее расстояние между эритроцитами при нормальном гематокрите H_t (аналоге объемной концентрации Φ) составляет 1,5 мкм. Можно считать кровь концентрированной суспензией форменных элементов, хотя свойства красных клеток крови сходны со свойствами капель вязкой жидкости с упругой оболочкой (цитоплазма внутри мембраны). Свойства течения крови определяются, в первую очередь, эритроцитами — красными кровяными тельцами. Эритроциты имеют форму диска диаметром примерно 8 мкм и толщиной 4 мкм, вогнутого с обеих сторон в середине. В сдвиговом течении эритроциты способны вращаться и деформироваться, что существенно уменьшает вязкость системы эритроцитов по сравнению с вязкостью системы аналогичных твердых частиц. Поверхность эритроцитов способна адсорбировать макромолекулы из плазмы крови и имеет

отрицательный электрический заряд. Двойной электрический слой вызывает силы отталкивания и стабилизирует суспензию эритроцитов. Тем не менее, давно обнаружена агрегация эритроцитов обычно в столбики (ролексы), подобные столбикам монет. Наблюдение в прозрачных вискозиметрах позволило обнаружить ориентацию столбиков вдоль течения и постепенное разрушение агрегатов по мере увеличения скорости сдвига вплоть до полного разделения частиц. В покоящейся крови в объеме вискозиметра имеется сетка из столбиков эритроцитов.

Уже первые эксперименты показали нелинейность кривой течения крови, то есть ее неньютоновское течение. Иногда для интерпретации кривых течения или вязкости использовались известные полуэмпирические реологические уравнения: степенной закон, уравнение Сиско. Более естественным было использовать реологические модели, основанные на концепции разрушения агрегатов. Например, такой структурный подход применяется в модели Сирса [263], в которой получено уравнение:

$$\eta = \frac{\tau_s}{\dot{\gamma} + \dot{\gamma}^*} + \eta_{\infty},$$

где η_{∞} — гидродинамическая вязкость, которую имела бы суспензия при отсутствии взаимодействия между частицами, за исключением гидродинамического; $\dot{\gamma}^*$ — константа кажущейся кинетической скорости разрушения структурных единиц; τ_s — прочность структуры, образованной форменными элементами крови. Легко видеть, что это уравнение совпадает по форме с уравнением Вильямсона — Джиллеса и отличается от обобщенного уравнения течения только отсутствием «корней».

Наиболее часто используется уравнение Кэссона [42], выведенное из структурной реологической модели: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$, где первое слагаемое соответствует потерям энергии за счет обтекания агрегатов вязкой дисперсионной средой, второе — потерям энергии при движении отдельных частиц в вязкой дисперсионной среде.

Мы будем пользоваться в дальнейшем обобщенным уравнением течения (ОУТ) и уравнением Кэссона как его частным случаем: $\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{(1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2})} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}$.

В обзоре Меррилла [264] описаны реологические свойства крови в рамках модели Кэссона. На рис. 6.21 представлены эти экспериментальные данные и указаны три интервала, которые в работе [264] обозначены как участок Кэссона, переходный участок и участок Ньютона. Рассчитанные нами коэффициенты обобщенного уравнения течения и коэффициенты вязкости ньютоновского течения приведены в табл. 6.11.

Меррилл [264] отмечает, что вязкость крови η_N на ньютоновском участке практически совпадает с коэффициентом вязкости Кэссона η_c , что в рамках структурной реологической модели свидетельствует о полном разрушении агрегатов в районе ньютоновского течения. Это совпадение величины коэффициентов показано в табл. 6.11.

Отметим, что расчет по известному уравнению Эйнштейна показывает для суспензии крови со сферическими частицами при $\Phi = 0,4$ величину $\eta_N^{1/2} \approx 0,045$ (Па·с)^{1/2}, что близко к значениям соответствующих коэффициентов

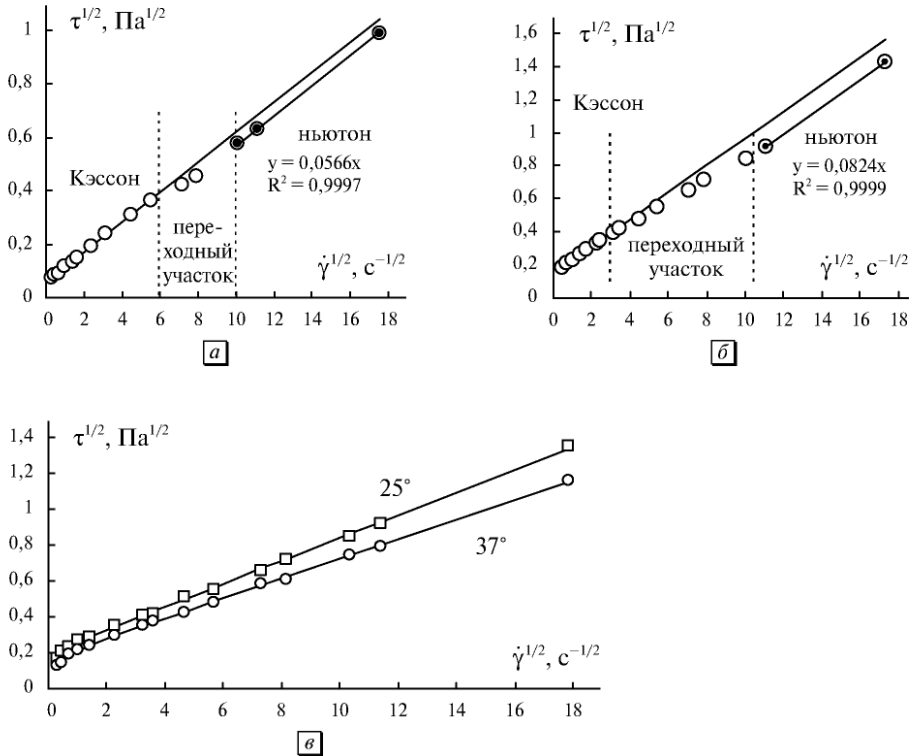


Рис.6.21. Кривые течения человеческой крови в корневых координатах: нормальная кровь, гематокрит 40 %, концентрация фибриногена 260 мг%, температура 37° (а); полицитемическая кровь, гематокрит 59,5 %, нормальная концентрация фибриногена 266 мг%, температура 37°С (б); кровь с повышенной концентрацией фибриногена 600 мг% с почти нормальным гематокритом 44,5 % при температурах 25° и 37°С. Показаны линии тренда. Данные из [264]

в табл. 6.11. Небольшое увеличение гематокрита, то есть объемной концентрации, как и следует ожидать, приводит к увеличению коэффициентов уравнения Кэссона.

Переходный участок между режимом пластичного течения и режимом ньютоновского течения может быть достаточно большим, он не описывается каким-либо реологическим уравнением. На переходном участке вполне возможно сосуществование двух соседних режимов течения, а также отдельных слоев в испытуемом образце. Уменьшение температуры приводит к увеличению вязкости системы (рис. 6.21, в), причем коэффициент χ уменьшается, $\eta_c^{1/2}$ увеличивается, $\tau_c^{1/2}$ незначительно увеличивается (табл. 6.11).

Считают, что наличие фибриногена способствует агрегации эритроцитов. Тогда увеличение концентрации фибриногена должно привести к увеличению величины коэффициента агрегации $\tau_c^{1/2}$, но не должно существенно изменять значение коэффициента вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$. Сравнение данных для крови (табл. 6.11) с близким гематокритом и одинаковой температурой, но с разным содержанием фибриногена подтверждает это предположение.

Таблица 6.11. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для различных образцов крови (Па, Па·с, с⁻¹)

Система	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta_N^{1/2}$
Нормальная кровь, гематокрит 40 %, концентрация фибриногена 260 мг%, температура 37°	0,0584	0,0560	0	0,0566
Полицитемическая кровь, гематокрит 59,5 %, нормальная концентрация фибриногена 266 мг%, температура 37 °С	0,1483	0,0817	0	0,0824
Кровь с повышенной концентрацией фибриногена 600 мг% с почти нормальным гематокритом 44,5 % 25°С.	0,2082	0,0634	0,086	—
Кровь с повышенной концентрацией фибриногена 600 мг% с почти нормальным гематокритом 44,5 % 37°С.	0,1811	0,0545	0,170	—
Цельная кровь, гематокрит 0,49 % и температура 35°С	0,1082	0,0545	0,382	—
Человеческая кровь, данные из [262]	0,1067	0,0956	0,254	0,0983

То обстоятельство, что в корневых координатах часто имеется изгиб в районе низких скоростей сдвига, мешает использовать уравнение Кэссона на всем диапазоне измеренных скоростей сдвига. В то же время явно выраженная прямая Кэссона при высоких скоростях не позволяет отдать предпочтение уравнению Сирса или более громоздким уравнениям, полученным Ри и Эйрингом [51] или Квемадой [265]. В работе [266] проводится сравнение этих моделей с уравнением Кэссона.

В то же время трехпараметрическое обобщенное уравнение течения (ОУТ) позволяет описать эти же экспериментальные данные во всем диапазоне измерений (рис. 6.22, а, б). Небольшой участок высоких скоростей можно аппроксимировать прямой Кэссона с коэффициентами, показанными на графике (рис. 6.22, б). Эти коэффициенты весьма близки к значениям, полученным из ОУТ (табл. 6.11).

Существует мнение [262], что на участке низких скоростей сдвига нет смысла использовать известные реологические модели, поскольку при этих скоростях течение близко к ньютоновскому. Полагают, что происходит скольжение полностью агрегированной крови по слою плазмы, отделяющему ее от измерительной поверхности прибора. С другой стороны, кривые течения крови хорошо описываются ОУТ, за исключением самых низких скоростей сдвига, где можно говорить только о тенденции к ньютоновскому течению (рис. 6.22, в, г).

Небольшой участок при высоких скоростях сдвига соответствует режиму ньютоновского течения и представлен линией тренда (рис. 6.22, г). Ньютоновская вязкость практически равна коэффициенту вязкости Кэссона (табл. 6.11).

Реологические исследования течения красных кровяных телец показали [163], что их суспензии как в плазме, так и в соляном растворе обладают вязкопластичными свойствами. Вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига и при уменьшении концентрации кровяных телец. Полагают, что красные кровяные тельца способны как деформироваться, так и образовывать

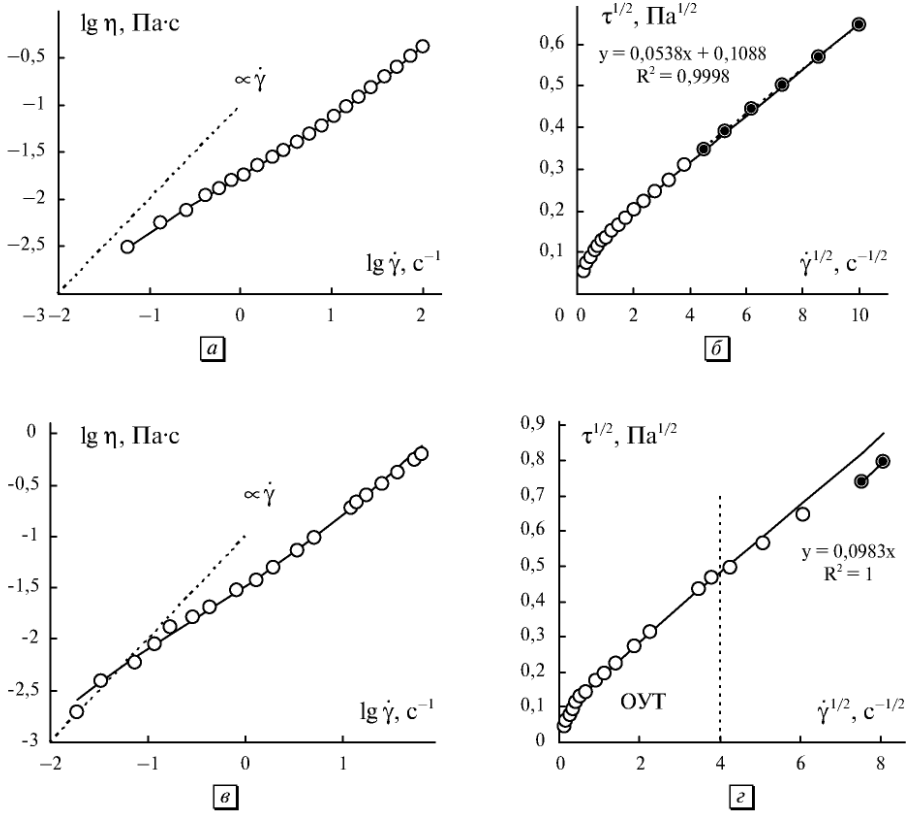


Рис. 6.22. Кривые течения человеческой крови в двойных логарифмических и корневых координатах: цельная кровь, гематокрит 0,49% и температура 35°C. Данные из [266] (а, б); человеческая кровь (в, г). Данные из [262], рис. 1.39

агрегаты. Считают, что деформация кровяных телец приводит к заметному снижению вязкости в области высоких скоростей сдвига по сравнению с вязкостью отвержденных красных кровяных телец. Агрегация красных кровяных телец в плазме крови вызывает большое увеличение вязкости при низких скоростях.

Течение суспензии красных кровяных телец описано в работе [163] в интервале скоростей сдвига от 0,5 до 300 с⁻¹ при объемных концентрациях от 0,07 до 0,98 для плазмы и раствора (вязкость плазмы 0,96 мПа·с, вязкость соляного раствора 0,69 мПа·с). Эти экспериментальные данные интерпретированы нами в рамках обобщенной модели течения. На рис. 6.23 представлены кривые течения для суспензии в плазме и в соляном растворе в корневых координатах. Теоретические кривые построены по обобщенному уравнению течения (ОУТ), параметры которого приведены в табл. 6.12.

Аналогичные кривые для суспензии красных кровяных частиц в плазме показаны отдельно для участка низких скоростей (рис. 6.24, а). В общем обобщенное уравнение течения справедливо для самых разных систем, где имеются красные кровяные тельца (рис. 6.24, б).

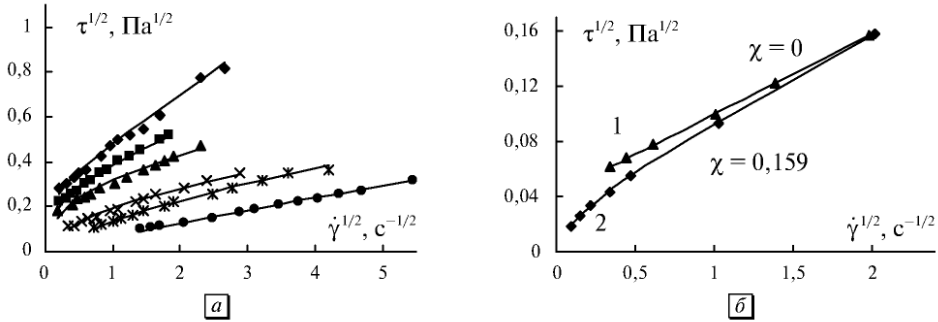


Рис. 6.24. Кривые течения в корневых координатах: суспензия красных кровяных телец в плазме при концентрации 0,961 (1); 0,88 (2); 0,76 (3); 0,58 (4); 0,49 (5); 0,33 (6) на участке низких скоростей сдвига (а); кривые течения цельной человеческой крови (1) и красных кровяных телец в дефибрилированной плазме (2). Данные из работы [54] (б)

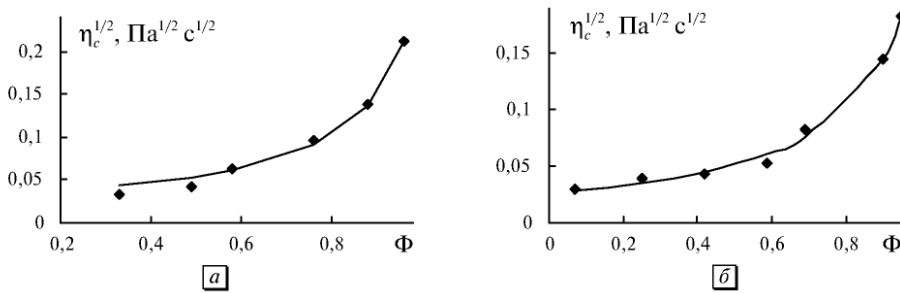


Рис. 6.25. Зависимость корня из коэффициента вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ от объемной концентрации Φ красных кровяных телец в плазме (а) и в соляном растворе (б)

Поскольку структурная модель течения достаточно хорошо описывает так называемую «неагрегированную кровь», то можно предположить, что в этом состоянии некоторая агрегация все-таки существует. Увеличение коэффициента χ свидетельствует об увеличении вероятности разрыва эритроцитов в агрегате и, соответственно, об увеличении компактности агрегатов. Коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ изменяется незначительно, поскольку он описывает вязкость при обтекании отдельных независимых частиц, размеры и форма которых, вероятно, существенно не изменяются. Высокая вязкость эритроцитов в твердом состоянии может быть связана как с изменением их формы и увеличением жесткости мембраны, так и с возможной агрегацией.

Представленная здесь интерпретация течения крови с помощью структурной реологической модели может быть полезной для оценки состояния эритроцитов в плазме крови. Коэффициенты обобщенного уравнения течения связаны со структурными и физико-химическими свойствами системы, а именно: со степенью агрегации (коэффициент $\tau_c^{1/2}$), вероятностью спонтанного отрыва эритроцита от агрегата (коэффициент χ), с характером обтекания вязкой средой отдельного эритроцита (коэффициент $\eta_c^{1/2}$).

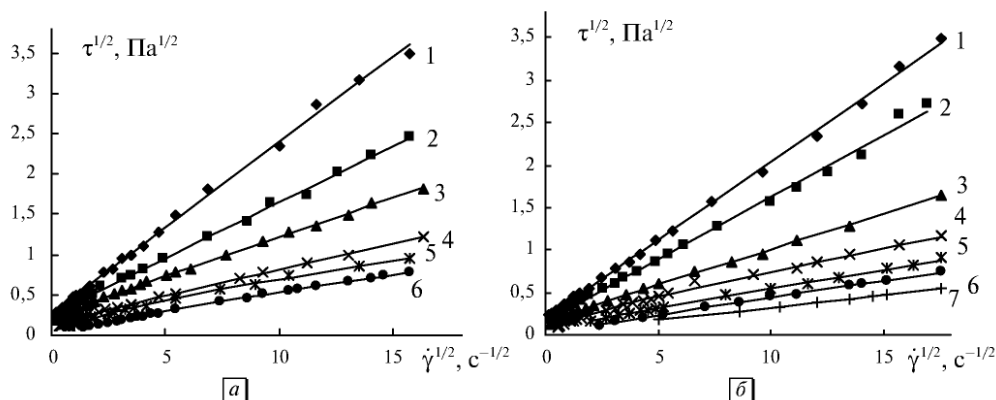


Рис. 6.23. Кривые течения в корневых координатах суспензии красных кровяных телец: *a* — в плазме при концентрации 0,961 (1); 0,88 (2); 0,76 (3); 0,58 (4); 0,49 (5); 0,33 (6); *б* — в соляном растворе при концентрации 0,952 (1); 0,9 (2); 0,69 (3); 0,59 (4); 0,42 (5); 0,25 (6); 0,07 (7). Данные из работы [163]

Таблица 6.12. Коэффициенты ОУТ для суспензии красных кровяных телец в плазме и в соляном растворе при различной объемной концентрации

В плазме ($\eta_0 = 0,00098 \text{ Па}\cdot\text{с}$)				В рассоле ($\eta_0 = 0,00069 \text{ Па}\cdot\text{с}$)			
Φ	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	Φ	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
0,961	0,286	0,211	0,066	0,952	0,202	0,183	0
0,88	0,281	0,138	0,128	0,9	0,164	0,146	0,01
0,76	0,254	0,097	0,154	0,69	0,185	0,083	0,21
0,58	0,192	0,063	0,49	0,59	0,238	0,053	1,3
0,49	0,342	0,043	2,82	0,42	0,123	0,044	1,1
0,33	0,538	0,032	15,5	0,25	0,049	0,039	1,6
				0,07	0,029	0,029	0,075

В рамках обобщенной модели течения зависимости коэффициента вязкости Кэссона от концентрации для суспензии в плазме и для суспензии в соляном растворе (рис. 6.25) описываются уравнением $\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2}(1 - k\Phi)^{-A}$, где $k = 0,91$, $A = 0,92$ для плазмы; $k = 0,82$, $A = 1,27$ для соляного раствора.

В завершение покажем различия между течением нормальной крови, крови, где уменьшена или ликвидирована агрегация частиц, крови с эритроцитами, переведенными в твердое состояние [267]. Экспериментальные результаты [267] и рассчитанные кривые представлены на рис. 6.26. Коэффициенты ОУТ приведены в табл. 6.13.

Несмотря на некоторое различие в величине коэффициентов ОУТ, два варианта аппроксимации ОУТ для неагрегированной крови практически не различаются на графике (рис. 6.26, *б*) и незначительно различаются на графике (рис. 6.26, *а*).

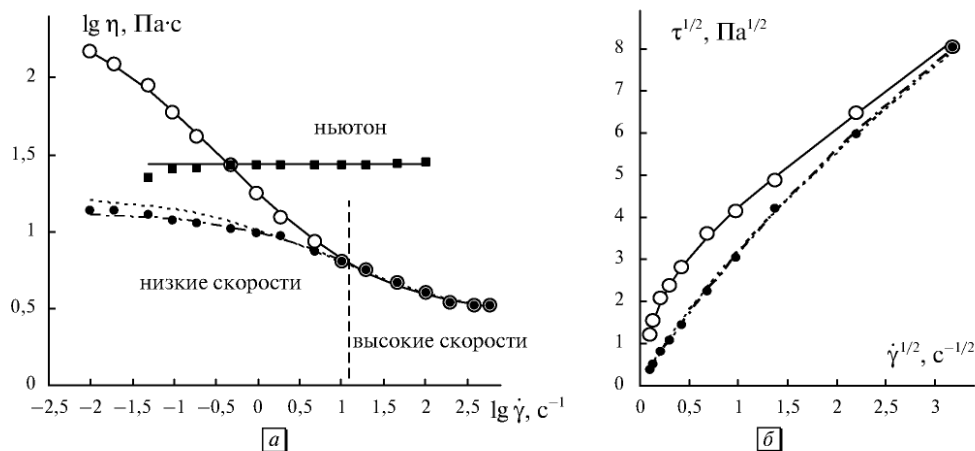


Рис. 6.26. Реологическое поведение крови в нормальном состоянии (кружки), в состоянии, где агрегаты предполагаются разрушенными (точки), и в состоянии, где эритроциты переведены в твердое состояние (квадраты), в двойных логарифмических (а) и корневых координатах (б). Экспериментальные данные из работы [267]. Сплошная и пунктирная линии соответствуют кривым ОУТ для нормальной и неагрегированной крови, соответственно. Штрих-пунктирная линия относится к аппроксимации ОУТ только в районе низких скоростей сдвига

Таблица 6.13. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для различных состояний крови (Па, Па·с, с⁻¹)

Система	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$
кровь в нормальном состоянии (агрегированная)	3,03	1,68	0,19	17,7
неагрегированная кровь (весь интервал)	4,17	1,63	1,69	4,11
неагрегированная кровь (низкие скорости сдвига)	9,81	1,13	3,90	3,63
эритроциты в твердом состоянии	—	5,28	—	5,28

6.14. Течение полистиролового латекса в состоянии геля

Исследована [235] водная суспензия монодисперсного полистиролового латекса сферической формы методом коаксиальных цилиндров при комнатной температуре. Полистироловый латекс L-93 имеет частицы со среднечисленным диаметром 1,879 мкм и среднеобъемным диаметром 2,030 мкм. Суспензия превращается в гель при использовании электролита 0,5 М NaCl даже при низких объемных концентрациях полистироловых частиц. Добавление тяжелой воды (D₂O) увеличивает плотность дисперсионной среды до плотности полистирола, что позволяет исключить седиментацию частиц. Предполагается, что гель возникает в результате снижения электростатического отталкивания в электролите высокой концентрации.

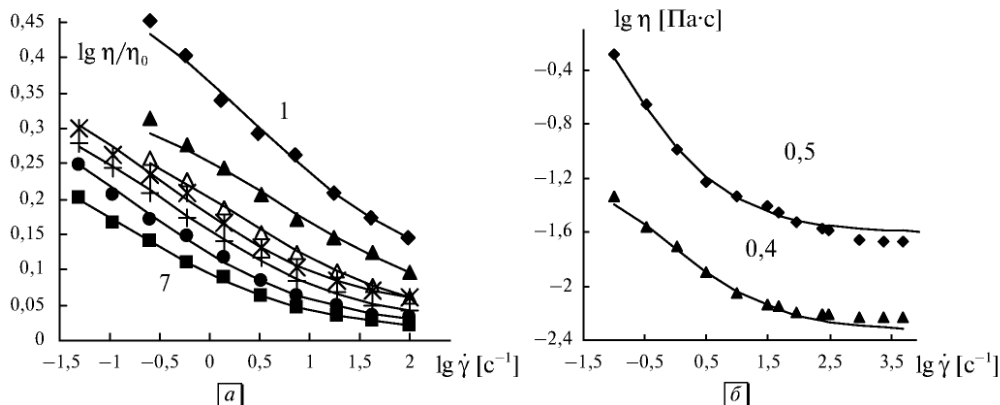


Рис. 6.27. Реологические характеристики суспензий: *a* — полистироловый лакс в состоянии геля при концентрации 0,322 (1); 0,216 (2); 0,15 (3); 0,117 (4); 0,077 (5); 0,045 (6); 0,031 (7); *б* — суспензия кремния при содержании полимера 2,5 мг/г. Указаны объемные концентрации кремния

Измерения проводились следующим образом: устанавливалось необходимое значение скорости сдвига $\dot{\gamma}$, начиная с наименьшей величины; через 30 с измерялась величина момента; скорость сдвига увеличивалась, и процедура повторялась. Воспроизводимость таких кривых вязкости находилась в пределах 5%. Кривая относительной вязкости $\eta_r (= \eta/\eta_0)$ показана на рис. 6.27, *a* как функция скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Кривые соответствуют ОУТ. Небольшое превышение экспериментальных значений над теоретическими значениями при низких скоростях, вероятно, связано с тем, что не достигнуто равновесное состояние течения за время измерения.

6.15. Суспензия коллоидного кремния в присутствии полиэтиленоксида

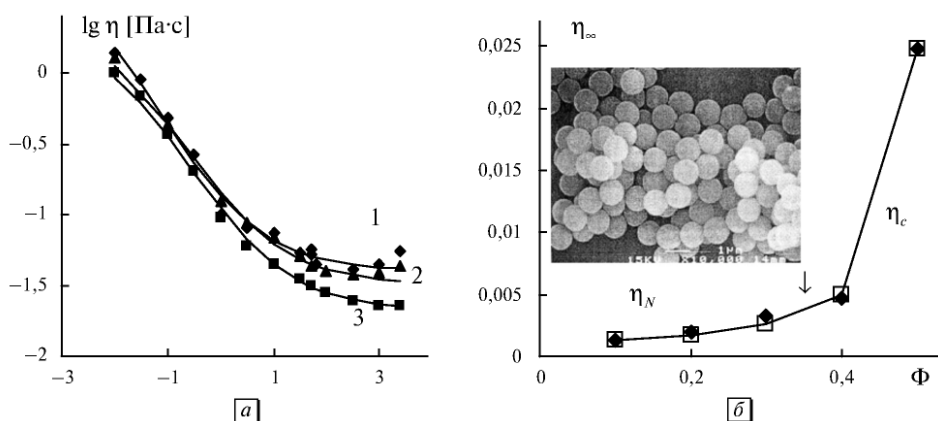
Течение модельной системы коллоидных кремниевых сфер было исследовано [236] методом конус—плоскость. Дисперсионной средой является водный раствор (0,01 М NaNO_3 при pH 9,5) с добавлением полиэтиленоксида (PEO), имеющего молекулярную массу 7500 Да при 25 °С, среднеобъемный диаметр частицы составлял 0,60 ($\pm 0,05$) мкм. Реологическое поведение суспензии типично для систем, стабилизированных с помощью адсорбции полимера на поверхности частиц.

При концентрациях Φ менее 30 об.% течение является ньютоновским; при концентрациях 40 и 50 об.% проявляется сдвиговое разжижение, причем достаточно хорошо заметен участок ньютоновского течения при высокой скорости (выше 1000 с^{-1}). Кривые неньютоновского течения и их аппроксимация ОУТ (табл. 6.14) показаны на рис. 6.27, *б*.

Увеличение дозы полимера РЕО незначительно увеличивает вязкость системы (рис. 6.28, *a*) и приводит к небольшому сдвиговому затвердеванию при $\dot{\gamma} > 1000 \text{ с}^{-1}$.

Таблица 6.14. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для водной суспензии кремния при содержании полимера PEO 2,5 мг/г. тв. тела

Φ	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$
0,5	0,172	0,158	0	∞
0,4	0,096	0,069	0,405	0,306

**Рис. 6.28.** Реологические характеристики суспензии кремния: *а* — кривые вязкости при объемной концентрации 0,5 и различном содержании PEO; *б* — зависимость предельной вязкости от объемной концентрации. Квадраты — расчетные значения. На вставке микрофотография суспензии. Стрелкой отмечена граница между ньютоновским и неньютоновским поведением суспензии. Экспериментальные данные из работы [236]

Участок сдвигового разжижения описан ОУТ с коэффициентами, указанными в табл. 6.15.

Значения предельной вязкости η_∞ показаны на рис. 6.28, *б* в зависимости от объемной концентрации кремния Φ . Значения предельной вязкости как в ньютоновском режиме (η_N), так и в неньютоновском режиме (η_c) были аппроксимированы с помощью уравнения $\eta_\infty = \eta_0(1 - k\Phi)^{-A^*}$ со следующими значениями коэффициентов: $k = 1,876$; $A^* = 1,154$.

Таблица 6.15. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для водной суспензии кремния при объемной концентрации 0,5 и разном содержании полимера PEO (C_p)

$C_p \frac{\text{мг}}{\text{г тв. т.}}$	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	Номер кривой
22	0,181	0,200	0,076	2,58	1
18	0,229	0,180	0,0161	1,6	2
5	0,218	0,146	0,165	1,47	3

Можно видеть, что существенное увеличение дозы полимера слабо влияет на коэффициенты реологического уравнения, приводя к незначительному увеличению $\eta_c^{1/2}$ и $\eta^{1/2}(0)$. Сдвиговое затвердевание при $\dot{\gamma} > 1000 \text{ с}^{-1}$ можно приписать образованию «полимерных мостиков» между частицами при столкновениях, что приводит к новому образованию агрегатов (вторичной структуры, индуцированной сдвигом).

6.16. Течение суспензий крупных волокон

Стеклянные или полимерные волокна часто используют в качестве наполнителей в полимерных матрицах. Реологические свойства таких композитных материалов достаточно сложны. Поэтому в качестве модельных систем выбирают суспензии волокон одинаковой длины в ньютоновской дисперсионной среде [178, 179]. Основными характеристиками волокна как дисперсной фазы являются размеры (диаметр, длина и осевое отношение), плотность и гибкость волокон. Модельные системы волокон в ньютоновской жидкости демонстрируют уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига (сдвиговое разжижение) при очень малых концентрациях.

В работе [179] были исследованы различные виды полиамидных волокон в растворах глицерин—вода и в силиконовом масле. Полиамидные волокна имели крупные размеры, то есть длину более 300 мкм, диаметр более 10 мкм. Это означает, что броуновским движением частиц можно пренебречь. В таких не броуновских суспензиях свойства течения должны зависеть от обтекания дисперсионной средой отдельных частиц, агрегатов и от ориентации их в потоке.

В связи с этим кратко остановимся на обычно предполагаемых механизмах такого сдвигового разжижения. Считают, что для волокон, подверженных броуновскому движению, уменьшение вязкости возникает за счет ориентации волокон вдоль течения и доминирования гидродинамических эффектов над броуновским движением. Для макроскопических волокон сдвиговое разжижение объясняют либо разрушением агрегатов, либо ориентацией волокон вдоль линий течения. Авторы [179] предположили, что при низких скоростях существуют переходные агрегаты волокон, но при высоких скоростях агрегаты разрушаются и волокна ориентируются вдоль течения.

Теоретическое описание дано ими только для плато вязкости, где предполагается полная ориентация волокон.

Покажем, что течение макроскопических полиамидных волокон описывается обобщенным уравнением течения на всем интервале скоростей сдвига (за возможным исключением небольшого ньютоновского участка при высоких скоростях сдвига).

Течение суспензии с размерами волокна $337 \times 22,5$ мкм и осевым отношением $J_0 = 15$ в смеси глицерин/вода (вязкость $\eta_0 = 0,008 \text{ Па} \cdot \text{с}$) показано на рис. 6.29, а. Измерения [179] произведены при 20°C , зазор между коаксиальными цилиндрами равен 3 мм. Аппроксимация произведена по обобщенному уравнению течения, результаты показаны в табл. 6.16.

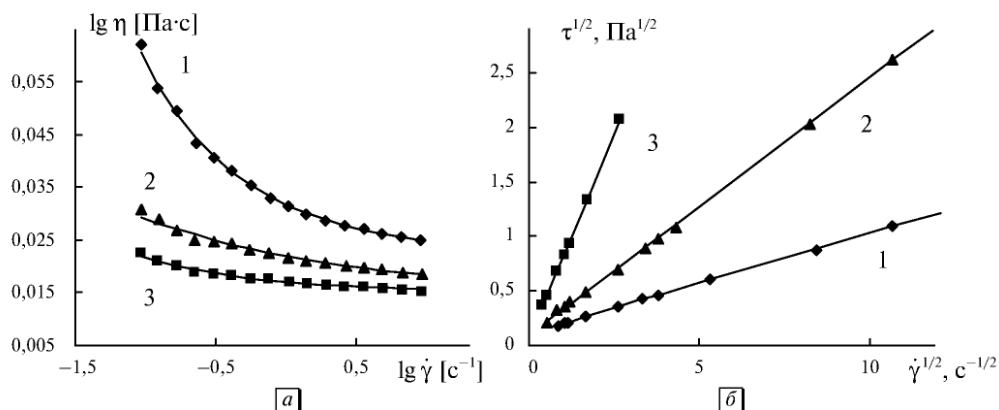


Рис. 6.29. Реологические характеристики суспензий: *a* — полиамидные волокна 337×22,5 мкм в смеси глицерин — вода; *б* — полиамидные волокна 400×10 мкм в различных жидкостях (табл. 6.16 и 6.17)

Таблица 6.16. Коэффициенты реологического уравнения для суспензии волокон 337×22,5 мкм в жидкости с вязкостью 0,008 Па·с

Φ	0,1	0,08	0,06
$\tau_c^{1/2}$	0,0298	0,0231	0,0077
$\eta_c^{1/2}$	0,148	0,129	0,123
χ	0	0,242	0
Номер кривой	1	2	3

Таблица 6.17. Реологические характеристики волокна 400×10 мкм с объемной концентрацией 0,02 в жидкостях (глицерин/вода, силиконовое масло)

Тип жидкости	59,5 масс.% глицерина	78 масс.% глицерина	Силиконовое масло
$\tau_c^{1/2}$	0,129	0,094	0,061
$\eta_c^{1/2}$	0,09	0,236	0,753
χ	0,22	0	0
η_0	0,008	0,047	0,5
η_c/η_0	1,02	1,19	1,13
Номер кривой	1	2	3

Нулевые значения коэффициента χ означают тенденцию к образованию сплошной сетки волокон при уменьшении скорости сдвига до нуля. Уменьшение значений $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ с уменьшением объемной концентрации Φ типично для суспензий любых частиц.

Другая суспензия волокон была выбрана [179] для оценки влияния дисперсионной среды, а именно: суспензия 400×10 мкм с осевым отношением 40 в смесях глицерин/вода и в силиконовом масле (рис. 6.29, б и табл. 6.17).

В общем, на участке высоких скоростей изменения вязкости настолько малы, что позволяют говорить о переходе к ньютоновскому течению. С другой стороны, аппроксимация по ОУТ дает достаточно хорошие результаты.

Отношение η_c/η_0 мало изменяется, несмотря на значительное увеличение вязкости η_0 дисперсионной среды. Это указывает на незначительное изменение коэффициентов k и A в уравнении $\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2}(1 - k\Phi)^{-A}$.

Отметим, что жидкость с концентрацией 59,5 масс.% глицерина имеет ту же плотность, что и полиамидное волокно. Поэтому седиментация в такой суспензии исключена. Можно предположить, что образование агрегатов в суспензии таких волокон связано только со столкновениями частиц в процессе сдвигового течения или предварительного перемешивания.

6.17. Течение суспензий углеродных нанотрубок

Аморфные УН-трубки вида PR-24 (Pyrograph III) получены химическим нанесением из паровой фазы. Нанотрубки имеют открытые концы с внутренним диаметром от 60 до 150 нм, со средней толщиной стенок 30 нм, длина — от нескольких до десятков микрометров. Суспензия УН-трубок в касторовом масле (793,2 мПа·с при 23 °С) предварительно обрабатывалась ультразвуком, затем

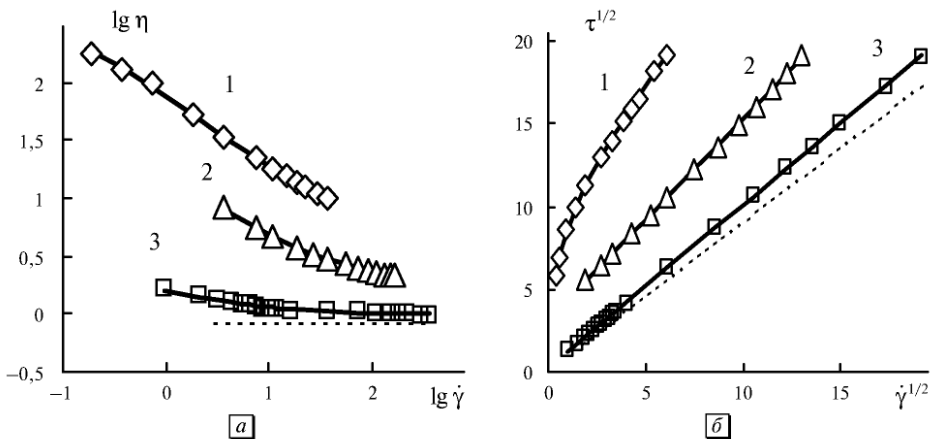


Рис. 6.30. Кривые течения суспензии углеродных нанотрубок PR24AG (осевое отношение 20–50) в касторовом масле при концентрациях (%): 10 (1); 6 (2); 2 (3) в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Пунктирная линия относится к касторовому маслу. Данные [237]

размешивалась. Исходные нанотрубки PR24AG приобрели среднее осевое отношение 20–50; нанотрубки PR24XT, дополнительно обработанные нагреванием до 3000 °С, имеют осевое отношение 200–500. Течение было равновесным и описывалось [237] эмпирическим уравнением Гершеля — Балкли.

На рис. 6.30, 6.31, 6.32 и в табл. 6.18 представлены результаты аппроксимации экспериментальных данных [237] с помощью обобщенного уравнения течения. Необходимо отметить, что при концентрации 0,35 % (рис. 6.31) кривая течения отчетливо делится на две части, где реологическое уравнение имеет разные значения коэффициентов.

Для практических целей важны суспензии нанотрубок в растворах и расплавах полимеров, то есть в неньютоновской дисперсионной среде. Рассмотрим экспериментальные данные [238] для УН-трубок в эпоксидной матрице

Таблица 6.18. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии углеродных нанотрубок PR24AG и PR24XT в касторовом масле при комнатной температуре

Система	AG	AG	AG	XT	XT	XT	XT	XT*
Ф масс. %	10	6	2	1	0,75	0,50	0,35	0,35*
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	10,6	3,10	0,28	7,07	20,3	11,3	14,5	4,77*
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	1,64	1,22	0,98	1,12	0,99	0,99	0,87	1,00*
χ , с ^{-1/2}	0,366	0	0	0,523	0,151	0,447	10,25	0*
$\eta^{1/2}(0)$	30,6	∞	∞	14,6	135,4	26,2	2,28	∞
$\tau_c^{1/2}/\chi$	28,9	—	—	13,5	134,4	25,3	1,41	—

* Область низких скоростей сдвига.

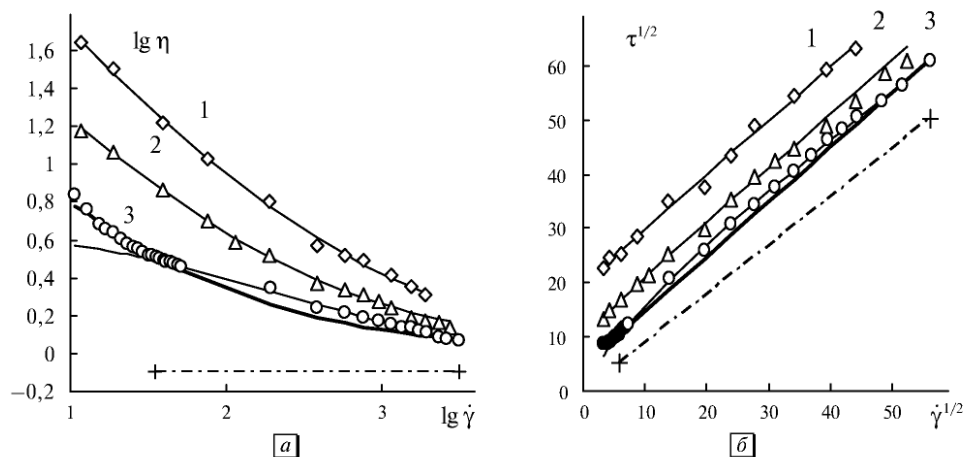


Рис. 6.31. Кривые течения суспензии углеродных нанотрубок PR24XT (осевое отношение 200–500) в касторовом масле при массовых концентрациях (%): 0,75 (1); 0,5 (2); 0,35 (3) в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Штриховая линия относится к касторовому маслу. Жирная линия соответствует уравнению Кэссона при низких скоростях. Данные [237]

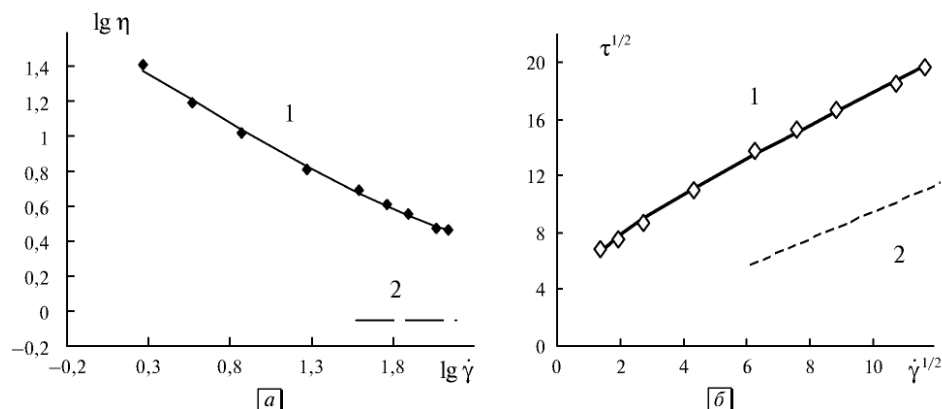


Рис. 6.32. Кривые течения суспензии углеродных нанотрубок PR24XT (1) и PR24AG (2) в касторовом масле при массовой концентрации 1%: в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Штриховая линия относится к ньютоновскому течению суспензии PR24AG. Данные [237]

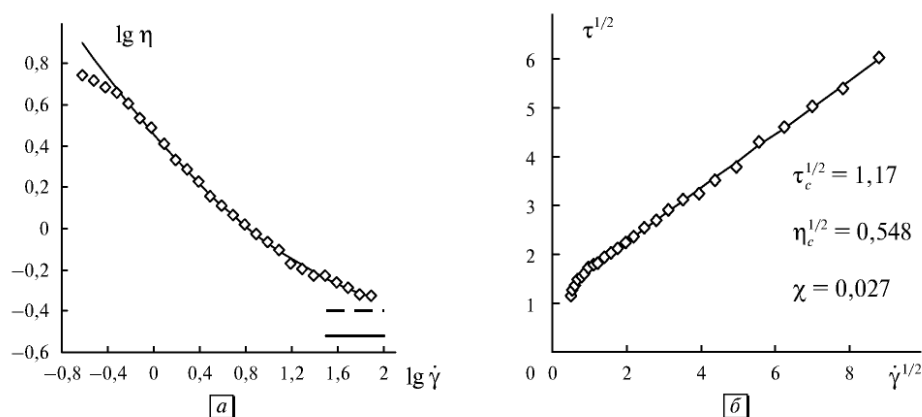


Рис. 6.33. Кривые течения суспензии многослойных углеродных нанотрубок (диаметр 100 нм, длина 30 мкм) в эпоксидной матрице при 25 °С и при массовой концентрации 0,03 %: в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Штриховая линия относится к ньютоновской вязкости эпоксидной матрицы. Жирная линия отмечает значение коэффициента вязкости Кэссона. Данные [238]

(рис. 6.33). Многослойные УН-трубки имеют диаметр менее 100 нм и длину примерно 30 мкм. В изученном интервале скоростей сдвига вязкость эпоксидной смолы постоянна (0,4 Па·с), то есть поведение дисперсионной среды можно считать ньютоновским. Перед измерением суспензия размешивалась в гомогенизаторе в течение 5 ч.

По-видимому, это и привело к небольшому снижению вязкости на участке низких скоростей сдвига по сравнению с теоретической кривой, построенной с помощью обобщенного уравнения течения.

Нужно отметить, что коэффициент вязкости Кэссона равен $\eta_c = 0,30 \text{ Па}\cdot\text{с}$, то есть вязкость предельно разрушенной структуры при бесконечной скорости сдвига меньше вязкости эпоксидной матрицы ($0,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$), измеренной при скоростях менее 100 с^{-1} . Этот результат можно объяснить тем, что вязкость самой эпоксидной матрицы уменьшается при еще более высоких скоростях сдвига; коэффициенты реологического уравнения учитывают как потери энергии при обтекании агрегатов нанотрубок, так и потери энергии при движении ассоциатов макромолекул в эпоксидной смоле.

6.18. Течение электрореологических жидкостей

Электрореологические (ЭР) жидкости приобретают высокую вязкость при наложении на образец электрического поля. Это явление объясняют образованием цепочек частиц, связанных между собой силами электрического происхождения. Часто текучие системы являются ньютоновскими жидкостями в отсутствие электрического поля, но ведут себя как вязкопластичные жидкости после приложения поля.

Изменения вязкости обратимы, и время электрореологического отклика составляет несколько миллисекунд. Обычно ЭР-жидкости представляют собой суспензию полупроводящих частиц в непроводящем масле. Такие характеристики ЭР-жидкостей, как малое время отклика, низкие мощности, простота конструкции, позволяют использовать ЭР-жидкости в различных технических устройствах. Публикации в отечественной [170] и зарубежной [176, 177, 186, 221, 239] печати представляют как экспериментальные данные, так и многочисленные теоретические модели ЭР-эффекта. Необходимо отметить два существенных момента: практически во всех публикациях игнорируются возможные тиксотропные свойства таких агрегированных систем, и, как правило, для аппроксимации экспериментальных данных используется только реологическое уравнение Бингама.

Покажем, что стационарное равновесное течение электрореологической жидкости может описываться обобщенной моделью течения. Некоторые отклонения от предложенной модели течения вызваны тем, что равновесное состояние течения не достигается за время конкретного измерения.

Например, в первом опыте с увеличением скорости $\dot{\gamma} \uparrow$ равновесное состояние течения не достигается на участке низких скоростей сдвига, что приводит к характерному максимуму на кривой течения или даже к уменьшению напряжения сдвига с ростом скорости сдвига. На участке высоких скоростей равновесие между разрушением и восстановлением агрегатов достигается быстрее, и равновесная кривая течения успешно описывается обобщенным уравнением

течения $\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}$ или уравнением Кэссона как его частным случаем: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$.

Рассмотрим кривые течения в корневых координатах $(\tau^{1/2}, \dot{\gamma}^{1/2})$, полученные в эксперименте [176] для частиц монтмориллонита, модифицированного полимером, в силиконовом масле (размер частиц примерно 100 нм, концентрация



20 масс.%). Поле было приложено перпендикулярно поверхности в зазоре между коаксиальными цилиндрами. На рис. 6.34 показаны прямые Кэссона и зависимость коэффициента агрегирования τ_c (Па) от напряженности постоянного электрического поля E (кВ/мм) при 20°C.

Коэффициент χ , отвечающий за характер упаковки частиц внутри агрегата, равен нулю, таким образом, наблюдается пластичное течение с предельным напряжением сдвига τ_c . Коэффициент вязкости Кэссона η_c связан с обтеканием отдельных частиц и потому практически не зависит от величины приложенного электрического поля. Коэффициент агрегации τ_c увеличивается практически линейно с увеличением напряженности поля E , хотя в теоретических работах принята квадратичная зависимость.

Увеличение величины τ_c прямо связано с увеличением размеров агрегатов. Отметим, что в отсутствие поля течение также описывается уравнением Кэссона, а не Бингама, хотя авторы статьи [176] утверждают, что течение в отсутствие поля — ньютоновское и что после наложения поля кривая течения соответствует уравнению Бингама.

Реологические измерения суспензии гематита [177] проводились при 25°C и состояли из нескольких этапов: предварительное сдвиговое течение образца при наибольших напряжениях сдвига в течение 10 с; установление равновесного состояния образца при наложении электрического поля в течение 60 с; установление напряжения сдвига, достаточного для начала течения суспензии при наивысшей напряженности электрического поля. Минимальное время отдельного измерения — около 90 с. Данные представлены на рис. 6.35, 6.36, коэффициенты ОУТ в табл. 6.19.

Чтобы учесть возможное неравновесное состояние, нами были убраны из аппроксимации три начальных значения напряжения при самых низких скоростях сдвига. Видно, что прямые Бингама хуже описывают экспериментальные данные, но могут быть использованы в качестве первого приближения.

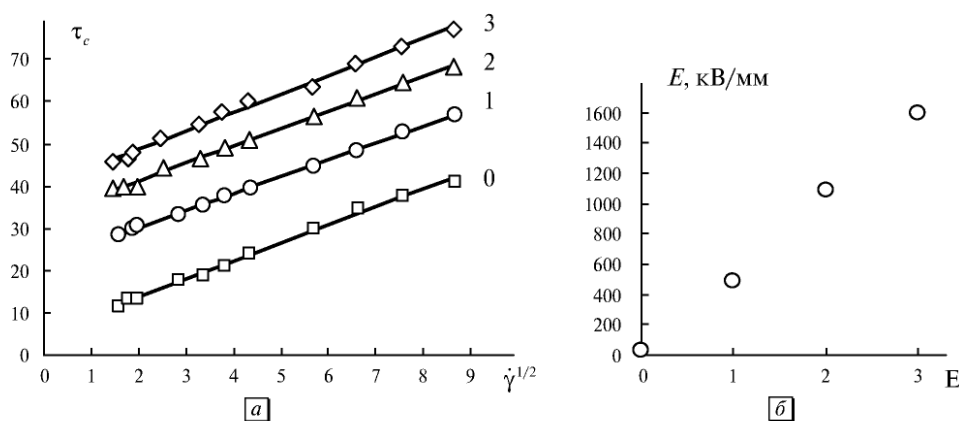


Рис. 6.34. Кривые течения суспензии нанокompозитных частиц поли-N-метанилин/монтмориллонит в силиконовом масле, представленные в корневых координатах (а); зависимость предельного напряжения сдвига от напряженности внешнего электрического поля (б). Цифры у прямых Кэссона обозначают величину напряженности поля

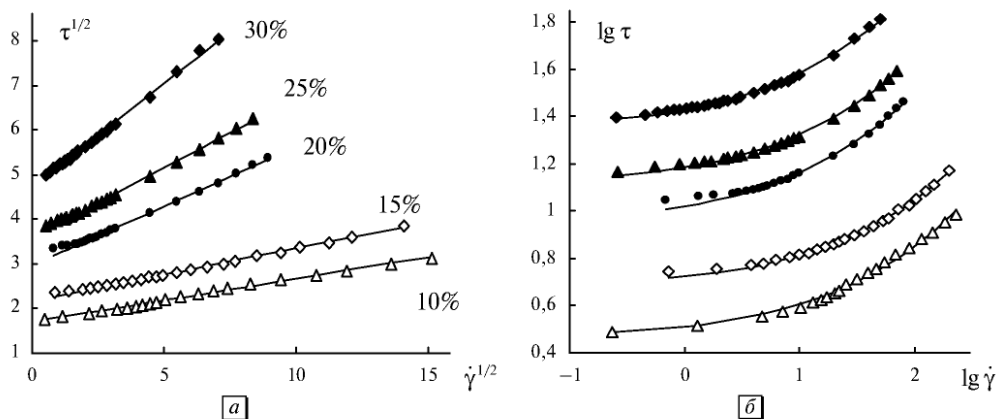


Рис. 6.35. Кривые течения суспензии гематита в силиконовом масле, представленные в корневых координатах (а); в двойных логарифмических координатах (б). Цифры у прямых Кэссона обозначают величину объемной концентрации (доли) дисперсной фазы. Напряженность поля 4 кВ/мм. Данные из [177]

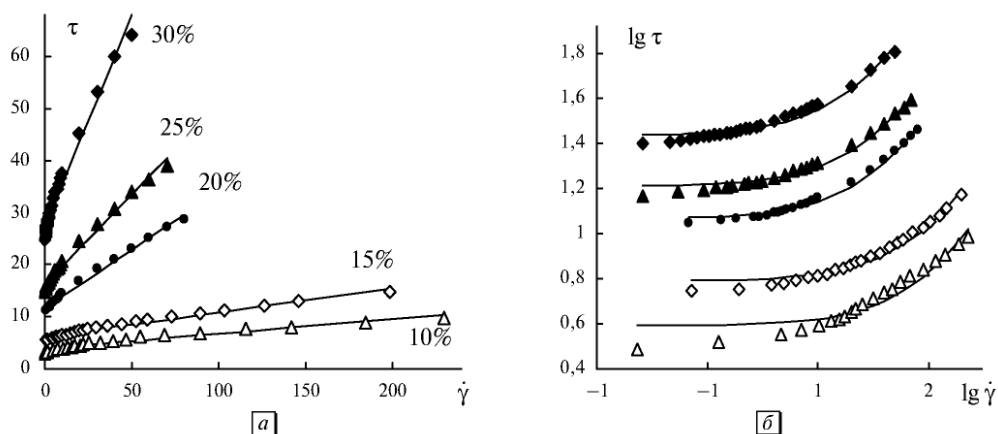


Рис. 6.36. Кривые течения суспензии гематита в силиконовом масле, представленные в обычных координатах (а); в двойных логарифмических координатах (б). Цифры у прямых Бингама обозначают величину объемной концентрации (доли) дисперсной фазы. Напряженность поля 4 кВ/мм. Данные из [177]

Таблица 6.19. Коэффициенты обобщенного уравнения течения образца гематита в силиконовом масле при различных концентрациях

Концентрация Φ	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	4,70,0	3,60	2,97	2,18	1,70
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,468	0,312	0,264	0,116	0,097
χ , с ^{-1/2}	0	0	0	0	0
Символ	ромб	треугол	точка	откр. ромб	откр. треуг.

Такое сходство в результатах аппроксимации объясняется математическим сходством между уравнением Кэссона и уравнением Бингама, особенно проявляющимся при высоких скоростях сдвига.

Равенство коэффициента χ нулю означает, что имеется тенденция к образованию сплошной трехмерной сетки частиц, заполняющей весь объем вискозиметра при скорости сдвига, стремящейся к нулю.

Увеличение других коэффициентов при повышении объемной концентрации вполне согласуется с уравнениями обобщенной модели течения.

Рассмотрим реологическое поведение суспензии гематита при различных напряженностях электрического поля (рис. 6.37, табл. 6.20).

Увеличение коэффициента $\tau_c^{1/2}$ с ростом напряженности поля E вполне естественно, поскольку при этом растет степень агрегации системы и увеличиваются

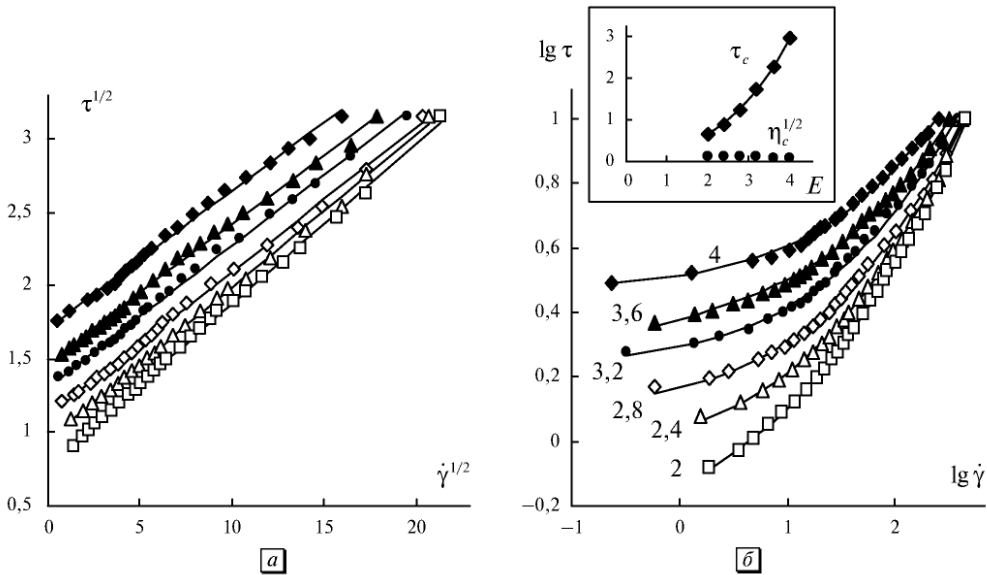


Рис. 6.37. Кривые течения суспензии гематита в силиновом масле, представленные в корневых координатах (а); в двойных логарифмических координатах (б). Цифры у кривых обозначают величину напряженности поля. Объемная концентрация (доля) дисперсной фазы равна 10 %, или 0,1. На вставке зависимость τ_c и $\eta_c^{1/2}$ от E

Таблица 6.20. Коэффициенты обобщенного уравнения течения образца гематита в силиновом масле при различной напряженности поля

Напряженность поля E , кВ/мм	4	3,6	3,2	2,8	2,4	2
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	1,71	1,51	1,31	1,11	0,95	0,81
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,0937	0,0925	0,0965	0,0985	0,105	0,108
χ , с ^{-1/2}	0,0012	0,0372	0,0030	0	0	0,0975
Символ	ромб	треугол	точка	откр. ромб	откр. треуг.	откр. квадрат

размеры агрегатов частиц. В принципе, коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ не должен изменяться, поскольку концентрация суспензии постоянна.

Обычно [177, 186, 221, 239] изменение предельного напряжения сдвига τ_y от напряженности поля E описывают степенной зависимостью, где показатель степени m близок к двум. Например, в рассматриваемой работе предельное напряжение определялось прямой экстраполяцией τ к нулевой скорости сдвига без использования какого-либо реологического уравнения. Значение m изменялось от 1,75 до 2,1 для различных концентраций. Нами получено соотношение для концентрации 10 %: $\tau_c = 0,24 + 0,06 E^{2,75}$ (вставка к рис. 6.37, б). Другими словами, пластичное течение должно наблюдаться и при отсутствии электрического поля, но значение предельного напряжения сдвига достаточно мало.

Рассмотрим систему монодисперсных сферических частиц кремния в силиконовом масле [186]. Результаты аппроксимации экспериментальных данных с помощью обобщенного уравнения течения представлены на рис. 6.38, значения коэффициентов реологического уравнения — в табл. 6.21.

Интересно, что в статье [186] отсутствуют всякие упоминания о возможной тиксотропии в этой существенно агрегированной системе. Однако характерные максимум и минимум в области низких скоростей типичны для неравновесного состояния течения тиксотропных систем. При высоких напряженностях

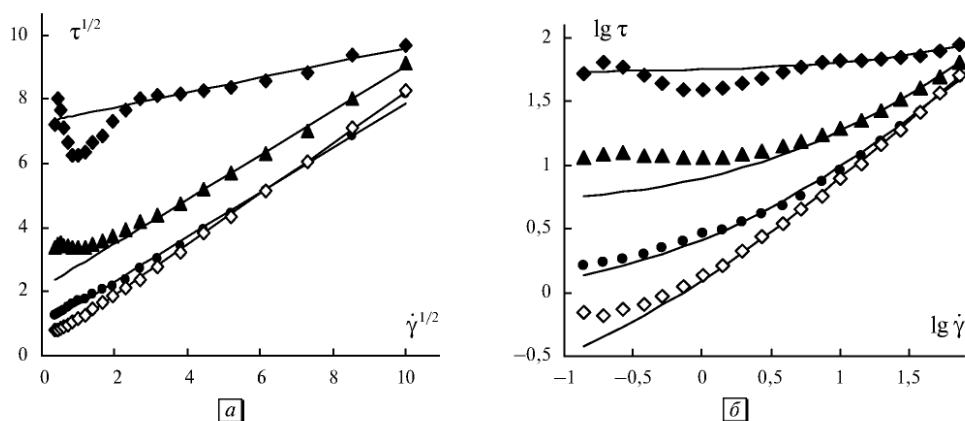


Рис. 6.38. Кривые течения суспензии кремния (1 мкм) в силиконовом масле (0,5 Па·с), представленные в корневых координатах (а); в двойных логарифмических координатах (б). Объемная концентрация (доля) дисперсной фазы равна 0,107. Пояснения в табл. 6.21

Таблица 6.21. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для образца суспензии кремния в силиконовом масле

Напряженность поля E , кВ/мм	2	1	0,5	0,25
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	7,29	2,14	0,91	0,33
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,23	0,69	0,70	0,79
χ , с ^{-1/2}	0	0	0	0
Символ	ромб	треугол	Точка	откр. ромб



поля размеры агрегатов настолько велики, что система при низких скоростях сдвига не успевает за время опыта достичь состояния равновесия.

Действительно, смещение от равновесного распределения агрегатов по размерам в сторону больших агрегатов приводит к увеличению $\tau_c^{1/2}$ и уменьшению $\eta_c^{1/2}$ по сравнению с равновесными значениями. В общем, в области низких скоростей экспериментальные напряжения сдвига превышают теоретические равновесные значения, поскольку медленное разрушение агрегатов не позволяет сформировать равновесное распределение по размерам за время измерения.

Аналогичные результаты можно получить, используя экспериментальные данные [221, 239], причем при низких скоростях сдвига наблюдаются признаки неравновесного течения (рис. 6.39). Максимум или плато в районе низких скоростей сдвига обусловлены неравновесным состоянием течения, вообще, снижение напряжения сдвига при повышении скорости сдвига связано с быстрым разрушением больших агрегатов до размеров, соответствующих равновесному течению. Игнорирование тиксотропных свойств электрореологической жидкости и возможных дилатантных эффектов приводит к существенным затруднениям при анализе кривых течения. Приведенные ниже экспериментальные данные были аппроксимированы авторами статьи [239] с помощью уравнения Бингама на всем интервале напряжений сдвига.

Однако при этом наблюдались большие отклонения от теоретической кривой течения. Покажем, что эти данные хорошо описываются обобщенным уравнением течения или уравнением Кэссона как его частным случаем.

Для аппроксимации следует выбирать только участки высоких скоростей сдвига, одновременно учитывая при этом вероятность сдвигового затвердевания. Результаты приведены на рис. 6.40 и в табл. 6.22.

Традиционно результаты представляют в координатах $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$. Явный участок плато при низких скоростях сдвига не может описываться ни уравнением Бингама, ни уравнением Кэссона. При использовании координат $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ легко

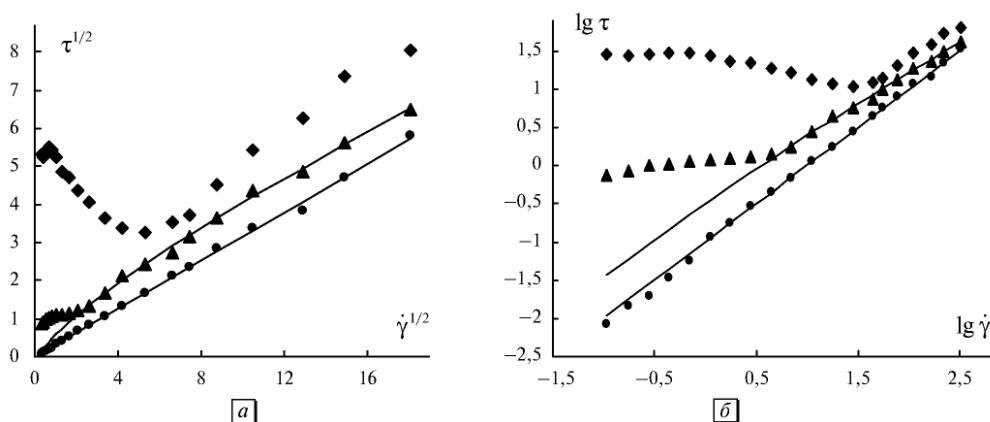


Рис. 6.39. Кривые течения 10%-ной суспензии частиц полиэтилена с покрытием полупроводящего полимера полипиррола в минеральном масле в корневых координатах (а); в двойных логарифмических координатах (б) при напряженностях поля 2 кВ/мм (ромб), 0,5 кВ/мм (треугольник), в отсутствие поля (точка). Данные из [221]

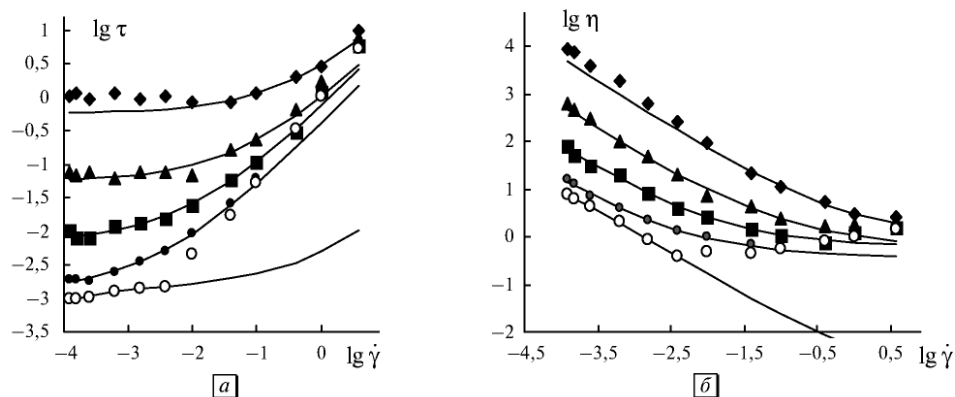


Рис. 6.40. Кривые течения суспензии в масле, представленные в двойных логарифмических координатах напряжение сдвига — скорость сдвига (а); в двойных логарифмических координатах вязкость — скорость сдвига (б) при различных напряженностях поля. Пояснения в табл. 6.22. Данные из [239]

Таблица 6.22. Коэффициенты ОУТ для образца суспензии в масле

Напряженность поля E , В/мм	400	200	100	50	0
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	0,758	0,234	0,083	0,035	0,038
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,99	0,79	0,78	0,61	0,03
χ , с ^{-1/2}	0	0	0	0	0,003
Символ	ромб	треуг.	квадрат	точка	круг
Число точек	4	7	8	7	6

видны участки в районе высоких скоростей сдвига, где вязкость увеличивается с ростом скорости сдвига; ясно, что такие дилатантные участки не могут описываться вышеупомянутыми уравнениями. Соответствующие данные должны исключаться из аппроксимации.

6.19. Течение эмульсий

Эмульсии представляют собой дисперсные системы, образованные двумя взаимно нерастворимыми жидкостями. Система термодинамически неустойчива, и капли сливаются при контакте. Для создания высокодисперсных и устойчивых эмульсий в систему добавляют стабилизаторы (эмульгаторы). Стабилизаторами являются ПАВ или полимеры, которые адсорбируются на поверхности капли и модифицируют ее, предотвращая слипание. При концентрациях до 0,1 % (об.) эмульсии называют разбавленными; при концентрациях ниже 74 % (об.) эмульсия считается концентрированной. При 74 % (об.) и выше сферические капли образуют плотную упаковку, при более высоких концентрациях

ях капли существенно деформированы; дисперсионная среда приобретает вид тонких прослоек (высококонцентрированная эмульсия).

Разбавленные эмульсии демонстрируют ньютоновское течение с постоянной вязкостью η_N , при увеличении объемной концентрации Φ течение становится неньютоновским. Изложим основные представления о реологии эмульсий, следуя работам [129, 199, 230, 231, 232].

Принципиальным отличием эмульсий от суспензий является возможность диссипации энергии внутри капель. Отсюда следует необходимость учета вязкости непрерывной фазы (дисперсионной среды) η_0 и вязкости жидкой дисперсной фазы η_d . В ранней работе Тейлора получено уравнение

$$\eta_r = 1 + \frac{(5\kappa + 2)}{(2\kappa + 2)}\Phi,$$

где $\eta_r = \eta/\eta_0$, $\kappa = \eta_d/\eta_0$. В этом уравнении не учтены возможное гидродинамическое взаимодействие между соседними каплями и изменение формы капель в сдвиговом течении.

Расширение модели Тейлора привело к уравнению [230]

$$\eta_r^{2/5} \left[\frac{2\eta_r + 5\kappa}{2\kappa + 2} \right]^{3/5} = (1 - \Phi)^{-1},$$

которое достаточно хорошо описывает зависимость эффективной вязкости от концентрации для некоторых эмульсий. Более хорошее описание получается, если ввести дополнительный коэффициент k , увеличивающий объем дисперсной фазы (вместо Φ вводят $k\Phi$).

Неньютоновское течение эмульсий можно приближенно описать [231], используя число Рейнольдса для частиц $N_{Re,P} = \rho_0 \dot{\gamma} r^2 / \eta_0$, где ρ_0 — плотность дисперсной среды, r — средний радиус капель.

В приведенных координатах $\eta_r(N_{Re,P})$ системы с различными размерами капель, но с одинаковой концентрацией Φ демонстрируют серии точек, которые укладываются на одну универсальную кривую.

Различные ячеечные модели использовались [199] для описания зависимости $\eta(\Phi)$ при фиксированном напряжении сдвига. Эти модели учитывают то обстоятельство, что капли способны деформироваться даже при достаточно низких концентрациях. В общем, капли подвержены двум противоположным воздействиям: вязкое напряжение $\eta\dot{\gamma}$ приводит к удлинению капли; напряжение вида σ/r , связанное с поверхностным натяжением σ , стремится возвратить каплю к сферической форме.

Ячеечные модели для концентрированных эмульсий должны объяснять сдвиговое разжижение и появление нормальных напряжений при сдвиговом течении [199]. Теоретические кривые, построенные для различных объемных концентраций, демонстрируют качественное сходство с экспериментом. Модель Чои и Шовальтера для стационарного сдвигового течения приводит к уравнениям вида

$$\eta = \frac{\eta_a(1 + h_1 h_2 \dot{\gamma}^2)}{1 + h_1^2 \dot{\gamma}^2}, \quad \tau_{11} - \tau_{22} = \frac{2\eta_a(h_1 - h_2)\dot{\gamma}^2}{1 + h_1^2 \dot{\gamma}^2},$$

где $\eta_a = \eta_a(\kappa, \Phi)$, $\eta_1 = \eta_1(\kappa, \Phi, \eta_0 r/\sigma)$, $\eta_2 = \eta_2(\kappa, \Phi, \eta_0 r/\sigma)$. Эта модель учитывает как деформацию каплей (через капиллярное число $N_{ca} = \eta_0 \dot{\gamma}/(\sigma/r)$), так и гидродинамическое взаимодействие между соседними каплями. Поскольку h_1 и h_2 пропорциональны величине $\eta_0 r/\sigma$, то сдвиговое разжижение и возникновение первой разности нормальных напряжений объясняются только изменением формы каплей в процессе сдвигового течения. Отметим, что описанная выше ячеечная модель является феноменологической и не учитывает возможности агрегирования достаточно стабильных каплей, то есть образования агрегатов или кластеров.

Недавно [230] было установлено, что даже при низких концентрациях дисперсной фазы капли образуют агрегаты. Было получено уравнение

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^{2/5} \left[\frac{2\eta + 5\eta_d}{2\eta_0 + 5\eta_d}\right]^{3/5} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-1},$$

где η_d — эффективная вязкость жидкости внутри кластеров, $\phi_m(\Phi, \dot{\gamma})$ — усредненная упаковочная плотность внутри кластеров. Введение этих двух параметров (η_d и ϕ_m) позволяет объяснить отклонение экспериментальных данных от теоретических кривых известных ячеечных моделей.

В заключение остановимся на обзоре Барнеса [232], в котором течение эмульсий описано на качественном уровне. Отмечается, что сдвиговое разжижение более ярко выражено для эмульсий высокой концентрации, вязкость увеличивается при уменьшении размеров каплей. Барнес полагает, что реология эмульсий очень близка к реологии суспензий сферических частиц и предлагает использовать уравнение Кригера — Догерти в виде $\eta = \eta_0(1 - \Phi/\Phi_m)^{-2}$, где Φ_m снижается при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига τ .

Уменьшение Φ_m в свою очередь связывают с упорядочиванием системы в сдвиговом течении или с разрушением агрегатов. Далее мы покажем, что обобщенное уравнение течения хорошо описывает экспериментальные результаты, если предположить наличие двух различных режимов течения на полном интервале скоростей сдвига.

Течение концентрированной эмульсии амилацетата (АА) в глицерине (G) описано в работе [199]. Экспериментальные данные представлены на рис. 6.41.

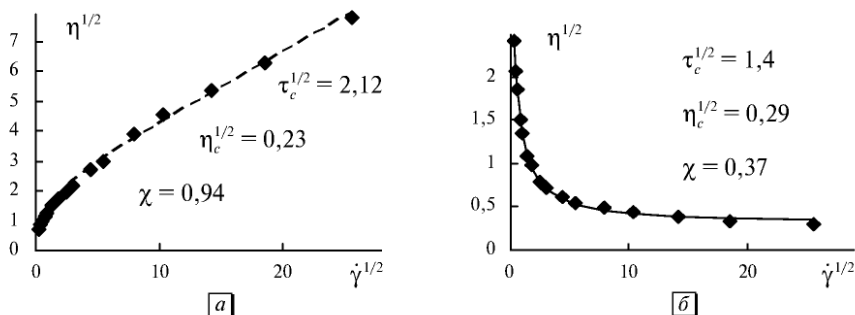


Рис. 6.41. Реологическое поведение эмульсии 70 об. % амилацетата в глицерине (средний размер каплей 2 мкм): *a* — аппроксимация по уравнению $\tau(\dot{\gamma})$; *б* — аппроксимация по уравнению $\eta(\dot{\gamma})$

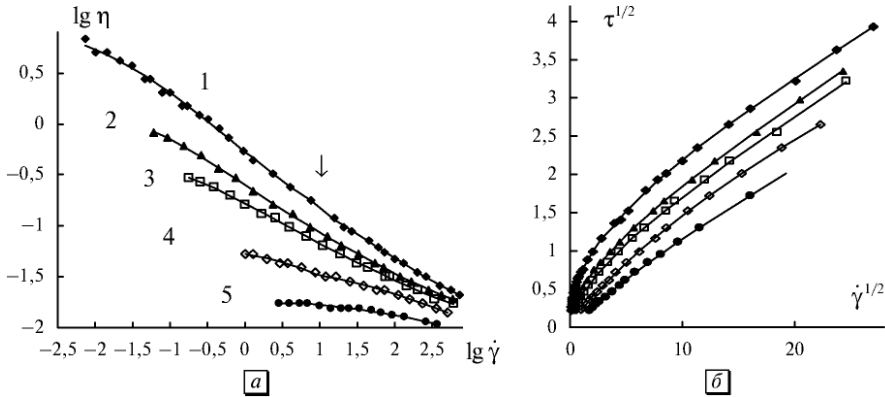


Рис. 6.42. Эмульсия масло в воде, стабилизированное Triton X-100(SET-1) с размером капель 21,4 мкм: *a* — кривые вязкости; *б* — кривые течения в корневых координатах. Стрелка указывает границу ($\dot{\gamma}_p \sim 10 \text{ с}^{-1}$) двух разных интервалов аппроксимации с помощью уравнения $\tau(\dot{\gamma})$. Коэффициенты приведены в табл. 6.23

Таблица 6.23. Коэффициенты реологического уравнения для эмульсии масла в воде (SET-1) со средним диаметром капель 21,4 мкм. Звездочками отмечены значения, полученные при аппроксимации в интервале низких скоростей сдвига

Кривая	1		2		3		4		5
Φ	0,7223		0,693		0,668		0,6284		0,5604
$\tau_c^{1/2}$	1,62	0,62*	1,04	0,46*	0,95	0,41*	1,64	0,47*	1,24
$\eta_c^{1/2}$	0,09	0,21*	0,10	0,16*	0,095	0,15*	0,071	0,104	0,071
χ	2,61	0,19*	2,27	0,37*	2,76	0,63*	11,7	2,71*	18,4

Для аппроксимации экспериментальных данных нами выбраны два варианта обобщенного уравнения течения $\tau(\dot{\gamma})$ и $\eta(\dot{\gamma})$:

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

Первое уравнение обеспечивает лучшую аппроксимацию в области высоких скоростей сдвига, второе уравнение лучше описывает участок низких скоростей сдвига. Для расчета выбирались суммы квадратов разностей вида

$$f_2 = \sum (\eta^{1/2} - \eta_{cabc}^{1/2})^2 \quad \text{и} \quad f_1 = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{cabc}^{1/2})^2.$$

Видим, что значения коэффициентов отличаются существенно, что может указывать на возможность существования двух режимов течения.

Исследованная эмульсия [231] состоит из капель нефтяного масла EDM ($\eta_d = 0,00552 \text{ Па} \cdot \text{с}$) в деионизированной воде. Капли стабилизированы с помощью поверхностно-активного вещества Triton X-100, имеющего ГЛБ величи-

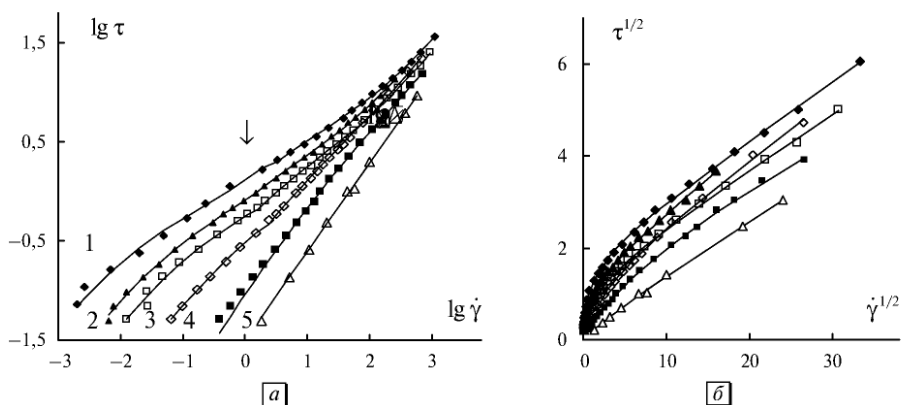


Рис. 6.43. Эмульсия масло в воде, стабилизированное Triton X-100 (SET-2) с размерами капель 9,12 мкм: *a* — кривые «напряжение—скорость сдвига»; *б* — кривые течения в корневых координатах. Стрелка указывает границу ($\dot{\gamma}_p \sim 1 \text{ с}^{-1}$) двух разных интервалов аппроксимации с помощью уравнения $\tau(\dot{\gamma})$. Коэффициенты в табл. 6.24

Таблица 6.24. Коэффициенты реологического уравнения для эмульсии масла в воде (SET-2) со средним диаметром капель 9,12 мкм. Звездочками отмечены значения, полученные при аппроксимации в интервале низких скоростей

Кривая	1		2		3		4		5	6
Φ	0,7223		0,7005		0,6893		0,6755		0,649	0,5972
$\tau_c^{1/2}$	1,86	0,781	1,31	0,709*	1,33	0,736*	1,38	0,54*	1,84	0,352
$\eta_c^{1/2}$	0,127	0,424	0,15	0,311*	0,12	0,176*	0,13	0,20*	0,1	0,115
χ	1,03	0,10*	0,79	0,19*	1,3	0,29*	3,0	0,52*	8,0	5,1

ной 13,5. При низких концентрациях наблюдается ньютоновское течение, при высоких — сдвиговое разжижение (рис. 6.42, 6.43).

Экспериментальные точки зависимости коэффициента вязкости Кэссона от объемной концентрации для SET-1 (рис. 6.44) описаны с помощью уравнения $\eta_\infty = \eta_0(1 - k\Phi)^{-A^*}$, где $k = 0,9033$; $A^* = 3,524$; для серии SET-2 коэффициенты имеют величину $k = 1,238$; $A^* = 2,29$.

Течение микроэмульсий также можно описать структурной реологической моделью. Микроэмульсии представляют собой прозрачные или слегка опалесцирующие однородные жидкости, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, причем капли стабилизированы с помощью ПАВ и имеют крайне малые размеры. Микроэмульсии термодинамически стабильны, их относят к лиофильным системам.

Реологические свойства микроэмульсии для производства геля были измерены [233] на вискозиметре Anton Paar Rheolab QC методом коаксиальных цилиндров. Скорость сдвига увеличивалась непрерывно, измерения производились через каждые шесть секунд. Экспериментальные данные приведены на рис. 6.45, *a*.

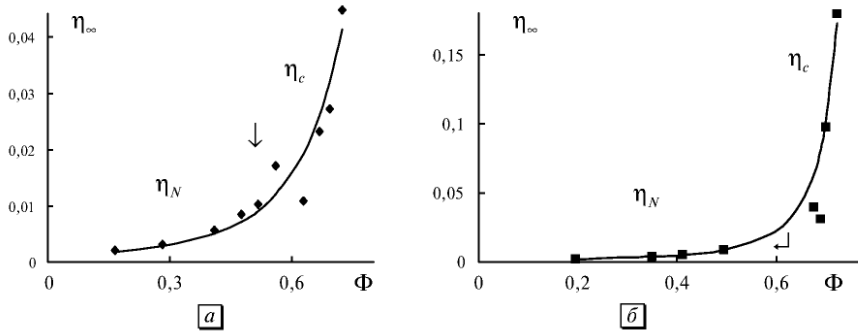


Рис. 6.44. Зависимость предельной вязкости от концентрации: *а* — для эмульсии (SET-1), *б* — для эмульсии (SET-2). Стрелка отделяет район коэффициента вязкости Ньютона от района коэффициента вязкости Кэссона

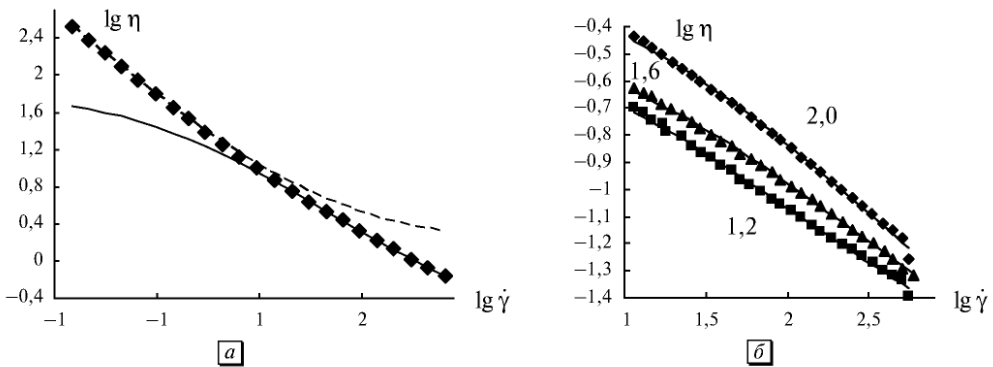


Рис. 6.45. Кривые вязкости: *а* — для микроэмульсии фирмы «Антон Паар»; *б* — для эмульсии масла в воде с объемной концентрацией масла 0,3 и различной концентрацией полисахарида (EPS), указанной на рисунке

Авторы [233] проводили аппроксимацию этих данных по уравнению Гершеля — Балкли ($\tau_H = 47,8$ Па) и по уравнению Кэссона ($\tau_c = 59,0$ Па).

Судя по графику (рис. 6.45, *а*), кривую вязкости следует разделить на две части. Участок низких скоростей сдвига описывается обычным уравнением Кэссона ($\tau_c^{1/2} = 6,7$; $\eta_c^{1/2} = 1,2$; $\chi = 0$). Участок высоких скоростей сдвига описывается обобщенным уравнением течения ($\tau_c^{1/2} = 12,1$; $\eta_c^{1/2} = 0,39$; $\chi = 1,48$).

Представляет интерес течение эмульсий, в которые добавлен полисахарид (EPS) в качестве загустителя [234]. При высоких концентрациях EPS сетка частиц настолько существенна, что образуется гель. При низких концентрациях масла в воде весь исследованный диапазон скоростей сдвига описывается обобщенным уравнением течения (рис. 6.45, *б*), коэффициенты которого представлены в табл. 6.25.

Представленный в этой главе материал позволяет заключить, что обобщенное уравнение течения (ОУТ) описывает разнообразные суспензии от коллоидных размеров до десятков микрометров, частицы круглой формы, удлиненные или плоские, с различным характером стабилизации суспензии, моодисперсные или полидисперсные системы, макрокопические волокна или нанотрубки в ньютоновских

Таблица 6.25. Коэффициенты обобщенного уравнения Кэссона для эмульсии масла в воде при различной концентрации загустителя EPS и объемной концентрации масла $\Phi = 0,3$

C_p	2	1,6	1,2
$\tau_c^{1/2}$	4,77	3,54	2,45
$\eta_c^{1/2}$	0,084	0,104	0,121
χ	5,98	6,06	4,3

или неньютоновских жидкостях, электрореологические жидкости и эмульсии. В ряде случаев наблюдается сложное реологическое поведение, когда на полном интервале скоростей сдвига имеются два режима течения.

Анализ кривых течения и кривых вязкости, проведенный в гл. 5 и 6, основан на использовании обобщенного уравнения течения как ключевого для выделения на полном интервале измерений участков пластичного и псевдопластичного течения. Наличие отдельных режимов течения и переходных участков между ними следует из самой концепции структурной реологической модели. Вязкость постоянна, когда агрегаты не изменяются, уменьшается при разрушении агрегатов, увеличивается при увеличении числа и размеров агрегатов в системе.

Заключение

Обобщенное уравнение течения хорошо описывает пластичное и псевдопластичное течение независимо от происхождения дисперсных систем, способа стабилизации дисперсии и характера дисперсионной среды, размеров и формы частиц. Структурная реологическая модель объясняет реологическое поведение многих практически важных систем, в частности, красок, минеральных и пищевых паст, синтетических латексов, человеческой крови, синтетических волокон, углеродных нанотрубок, различных эмульсий и электрореологических жидкостей.

ГЛАВА 7

НЕФТЬ И БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ

Две причины обусловили выделение этих текучих систем в отдельную главу. Во-первых, знание особенностей течения нефти важно для ее добычи и транспортировки так же, как необходимо понимание реологического поведения буровых растворов, используемых при добыче нефти. Во-вторых, здесь приводятся некоторые экспериментальные результаты, полученные непосредственно авторами при изучении высокопарафинистой нефти и некоторых парафинсодержащих систем. В целом, реологическое поведение нефти вполне объяснимо в рамках структурной реологической модели при обязательном учете значительных тиксотропных эффектов.

7.1. Особенности течения нефти

Высокопарафинистая нефть относится к аномальным нефтям, которые демонстрируют неньютоновское поведение течения [110–114]. Известно, что при достаточно сильном нагревании парафин полностью плавится и растворяется в окружающей углеводородной среде. Поэтому высокопарафинистую нефть можно рассматривать как пересыщенный раствор углеводородов, в котором находятся кристаллы твердого парафина. Считается, что кристаллы состоят из высокоплавкого ядра (центральной части) и периферийных слоев низкоплавких углеводородов. При уменьшении температуры толщина периферийных слоев увеличивается за счет дополнительной кристаллизации низкоплавкой фракции.

Обязательным условием проведения технологических расчетов трубопроводов является предварительное изучение реологических характеристик перемещаемой нефти. Наиболее полную картину поведения высоковязких нефтей дают кривые течения [110], полученные на капиллярных или ротационных вискозиметрах. Обобщающей моделью всех этих кривых является уравнение Гершеля—Балкли, описывающее нелинейно-вязкопластичную жидкость. При определенных фиксированных значениях коэффициентов реологического уравнения оно переходит в реологическое уравнение Шведова—Бингама или описывает степенную жидкость Оствальда. В реальных условиях трубопровода свойства нефти могут меняться от ньютоновского поведения при высоких температурах до неньютоновского поведения при низких температурах. При больших скоростях сдвига поведение нефти обычно описывают уравне-

нием Бингама, а при низких — степенным законом Оствальда или уравнением Гершеля — Балкли.

Отметим сразу, что уравнение Бингама не аппроксимирует весь интервал скоростей в подавляющем большинстве случаев. Несмотря на это уравнение Бингама остается основным уравнением, которое используется для описания аномальных нефтей [111]. В целом, все исследователи сходятся во мнении, что неньютоновские свойства нефтей связаны с наличием некоторой структурированной дисперсной системы. Высокопарафинистые нефти [112] всегда имеют предельное напряжение сдвига τ_0 и относятся к нелинейным вязкопластичным системам. Эти аномалии наблюдаются, как правило, ниже температуры кристаллизации парафина в нефти, и потому парафин считается основной твердой дисперсной фазой в таких системах.

В монографии [113] приведены табличные данные для течения по капилляру, которые были интерпретированы в рамках модели Бингама, а также в рамках модели Шульмана: $\tau^{1/m} = \tau_c^{1/m} + (\eta_0 \dot{\gamma})^{1/m}$. Было показано, что предпочтение можно отдать модели Шульмана при $m \approx 1,80 \div 1,92$. Кривая течения в корневых координатах приведена на рис. 7.1. Хорошо видно, что экспериментальные данные достаточно хорошо описываются уравнением Кэссона, а более точно их можно описать обобщенным уравнением течения.

Монография [114] охватывает широкий круг вопросов стационарного и нестационарного течения аномальных нефтей. Для высокопарафинистой нефти статическое предельное напряжение τ_s значительно превышает динамическое напряжение τ_b , полученное при экстраполяции прямолинейного участка из области высоких скоростей. Некоторые высоковязкие нефти хорошо описывает уравнение Гершеля — Балкли.

Обычно в высокопарафинистых нефтях наблюдается гистерезис кривых течения, когда кривые, полученные при прямом (\uparrow) и обратном (\downarrow) ходе измерений, не совпадают. Нефти с большим содержанием парафина показывают значительный гистерезис течения [115], который уменьшается до нуля при полном плавлении парафина в нефти. Неоднократно сообщалось [112, 115], что значительные отклонения от ньютоновского поведения проявляются при температурах, где существуют твердые кристаллы парафина. Зависимость вязкости от температуры нефти является важной практической характеристикой, но не вносит существенного вклада в понимание механизма течения. Для аналитического описания обычно используют положения активационной теории вязкости, в частности, уравнение Френкеля — Андраде $\eta = A \exp(\Delta G/RT)$, где

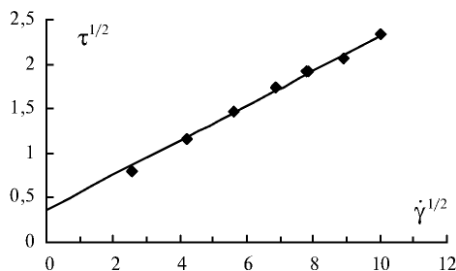


Рис. 7.1. Кривая течения высокопарафинистой нефти, рассчитанная по реологическим данным течения по капилляру [113]

ΔG — энергия активации вязкого течения. На кривых зависимости $\eta(T)$ в координатах $\lg \eta - T^{-1}$ наблюдаются изломы, согласованные с температурой фазовых переходов в нефти [116]. Простой перенос модели вязкого течения обычной жидкости на гетерогенную систему не позволяет дать точное описание течения, но помогает оценить вклад структурной вязкости через дополнительную структурную энергию активации [104].

Хорошо известно [111], что нефть восстанавливает первоначально разрушенную структуру, находясь в состоянии покоя достаточно долгое время (от нескольких часов до нескольких суток).

Поэтому было предложено рассматривать высокопарафинистую нефть как дисперсную систему с коагуляционными контактами, обладающую тиксотропными свойствами, которая может образовывать сплошной структурный каркас. Важно отметить, что при стационарном течении высокопарафинистой нефти отсутствует эффект Вейссенберга, то есть вязкоупругие свойства не проявляются.

7.2. Выбор реологического уравнения

В настоящее время не существует общепринятой реологической модели для описания высокопарафинистой нефти. Две основные трудности мешают выбору правильной модели течения. Первая — тиксотропные свойства нефти, проявляющиеся в изменении ее свойств в ходе измерений, в изменении свойств после механической обработки и при экспозиции в покое, в гистерезисе кривых течения. Вторая трудность — отсутствие неизменной функциональной зависимости на большом интервале скоростей сдвига. В области низких скоростей сдвига наблюдаются обычно плохо воспроизводящиеся аномалии, вплоть до сверханомалии вязкости.

Поэтому для выбора адекватной модели течения необходимо:

- а) выделить участки с возможным различным механизмом течения, как предложил П.А. Ребиндер для анализа полной кривой течения;
- б) выделить участки на кривой течения, наиболее близкие к равновесному состоянию, и участки, где наблюдаются систематические отклонения от предполагаемого механизма течения;
- в) оценить точность аппроксимации для различных уравнений течения;
- г) оценить характер изменений коэффициентов реологического уравнения и определить их физический смысл.

Чтобы учесть влияние термической и механической предыстории образца нефти, необходимо проводить многократные измерения одного и того же образца нефти по определенной схеме эксперимента.

Эксперименты проведены нами с образцами высокопарафинистой нефти месторождения Харьга (Республика Коми, РФ). Исходная нефть содержит 23 % парафина, 0,7 % асфальтенов, 3,5 % смол. Реологические характеристики были измерены с помощью вискозиметра «Реотест-2» с двенадцатью фиксированными скоростями методом коаксиальных цилиндров ($R = 20$ мм, $r = 19,6$ мм). Для калибровки был использован глицерин и водно-глицериновые смеси. Нефть нагревалась до 60 °С и помещалась в объем вискозиметра. После

охлаждения до комнатной температуры (23 °С) проводилась серия измерений кривых течения при увеличении (\uparrow) и уменьшении (\downarrow) скорости сдвига. Запись данных (напряжения сдвига τ) производилась через 1 мин после переключения скорости сдвига $\dot{\gamma}$ на следующую ступень.

Измерения проводились при стандартной серии скоростей сдвига $\dot{\gamma}$:

3, 5.4, 9, 16.2, 27, 48.6, 81, 145.8, 243, 437.4, 729, 1312.

Серия опытов А-1 проводилась по следующей схеме: сразу после охлаждения $1\uparrow$, $2\downarrow$, $3\uparrow$, $4\downarrow$, $5\uparrow$, $6\uparrow$, $7\uparrow$, $8\uparrow$; затем после экспозиции в состоянии покоя (16, 5 ч) проводились опыты $9\uparrow$, $10\downarrow$, $11\uparrow$, $12\uparrow$, $13\uparrow$. После этого образец интенсивно перемешивался (15 мин при $\dot{\gamma} = 1312 \text{ с}^{-1}$) и производились измерения $14\uparrow$, $15\downarrow$.

Микрофотография образца нефти в скрещенных поляроидах показана на рис. 7.2, участки просветления соответствуют кристаллитам парафина.

Размеры частиц парафина можно также определить методом многократного рассеяния света на оптически плотном образце. Математическая обработка кривой рассеяния показала, что кристаллы парафина в нефти обладают ярко выраженными анизометрическими свойствами. Так, среднестатистические характеристики ансамбля хаотически расположенных и хаотически ориентированных в пространстве микрокристаллов парафина убеждают в существовании двух характерных масштабов: $a = 2,5 \pm 0,2 \text{ мкм}$ $b = 3,0 \pm 0,2 \text{ мкм}$. Это свидетельствует о небольшой анизометрии кристаллов парафина в нефти, что, в общем, подтверждается оптической микроскопией.

Типичные экспериментальные кривые течения представлены на рис. 7.3 в двойных логарифмических координатах. Отчетливо видно, что в области низких скоростей ($\dot{\gamma} < 27 \text{ с}^{-1}$) существуют аномалии. В области высоких скоростей сдвига все кривые имеют сходную форму. Поэтому для анализа механизма течения нефти нами была выбрана область высоких скоростей сдвига. Нужно отметить, что на графиках $\eta(\dot{\gamma})$ выделить аномальные участки практически невозможно.

Кривые $\tau(\dot{\gamma})$ не линейны как в обычных, так и в логарифмических координатах и, в первом приближении, не могут быть экстраполированы к началу координат, то есть к нулевому напряжению сдвига. Поэтому при первоначальном анализе используются те уравнения течения, где присутствует предельное

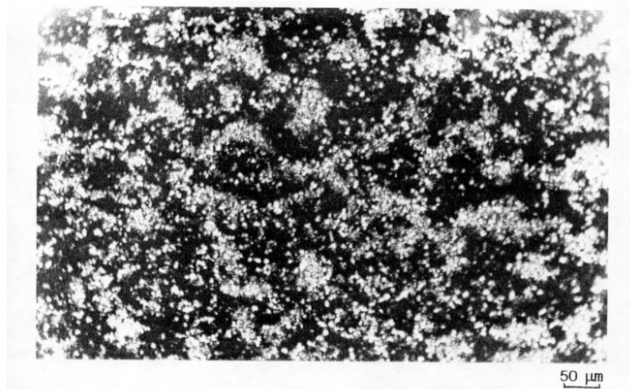


Рис. 7.2. Образец высокопарафинистой нефти между скрещенными поляроидами

динамическое напряжение сдвига. Наконец отметим, что для любой пары кривых течения (\uparrow) и (\downarrow) имеет место гистерезис.

Для аппроксимации кривых течения выбраны интервал скоростей сдвига от 145,8 до 1312 с^{-1} и два уравнения течения: Гершеля — Балкли: $\tau = \tau_n + \eta_n \dot{\gamma}^n$, Кэссона: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$. Именно эти уравнения обычно используются при

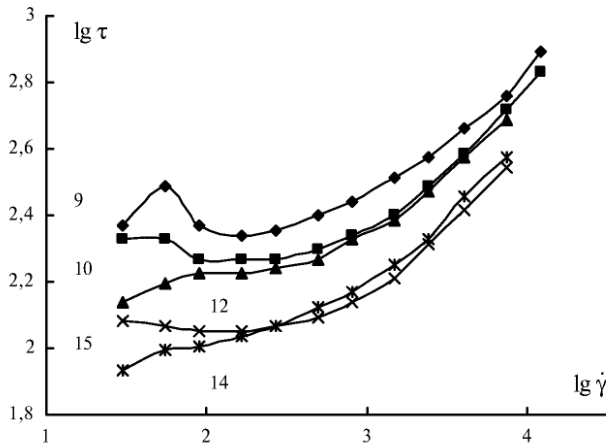


Рис. 7.3. Типичные экспериментальные данные для различных опытов с высокопарафинистой нефтью. Номера опытов указаны на графике

Таблица 7.1. Реологические коэффициенты для уравнений течения нефти (серия А)

N_{ex}	Кэссон			Гершель — Балкли			
	τ_c Па	η_c мПа·с	S_n	τ_n	η_n	n	S_n
1	10	20,4	0,12	14,6	0,18	0,8	0,12
2	7	21,7	0,17	14	0,04	1,02	0,05
3	10,2	17,3	0,07	13,9	0,19	0,78	0,07
4	6,8	19,5	0,11	12,2	0,06	0,93	0,01
5	9,2	16,8	0,14	15,3	0,07	0,9	0,01
6	7,2	17,7	0,04	10,3	0,16	0,79	0,04
7	6,4	17,8	0,03	9,5	0,15	0,8	0,01
8	4,2	20,6	0,08	6,8	0,12	0,82	0,07
9	17,1	17,5	0,11	19,6	0,43	0,69	0,1
10	11	20,6	0,03	14,3	0,27	0,75	0,02
11	12,4	19,9	0,08	15	0,34	0,72	0,07
12	10,9	19,6	0,06	15,2	0,2	0,78	0,06
13	10,2	18,3	0,02	13,4	0,23	0,75	0,03
14	7,5	15,8	0,05	10,1	0,18	0,76	0,04
15	6,6	16	0,09	8,3	0,22	0,73	0,1

анализе течения нефти [111–114]. Результаты аппроксимации показаны в табл. 7.1 и иллюстрированы кривыми на рис. 7.4.

Примечание: стандартная ошибка измерения рассчитана по формуле $S_n = \left(\sum_i^n (\tau_{ip} - \tau_i)^2 / (n-2)n \right)^{1/2}$ где τ_{ip} — рассчитанное значение, τ_i — экспериментальное значение, n — число измерений в интервале аппроксимации.

Значения стандартных ошибок S_n практически одинаковы в большинстве случаев для этих двух формул. В опытах (↑) экспериментальные точки находятся на теоретической кривой как в области высоких скоростей, так и в области низких скоростей ($\dot{\gamma} < 100 \text{ с}^{-1}$). В опытах (↓) в области низких скоростей сдвига наблюдается характерное превышение экспериментальных данных над теоретической кривой. Визуально две теоретические кривые совпадают в интервале от 100 до 1300 с^{-1} (рис. 7.4). Создается впечатление, что точность аппроксимации не является решающим доводом в пользу той или иной формулы.

Более того, даже при использовании уравнения Бингама в области больших скоростей $\dot{\gamma} > 100 \text{ с}^{-1}$ значение S_n возрастает незначительно. Так, для опытов 14↑ и 15↓ были рассчитаны бингамовские коэффициенты, соответственно: $\tau_b = 14,2$ и $12,2 \text{ Па}$, $\eta_b = 31,1$ и $33,1 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, $S_n = 0,1$ и $0,16$. Эти коэффициенты и стандартные ошибки измерения не намного превышают значения, приведенные в табл. 7.1, хотя нелинейность экспериментальных кривых течения очевидна.

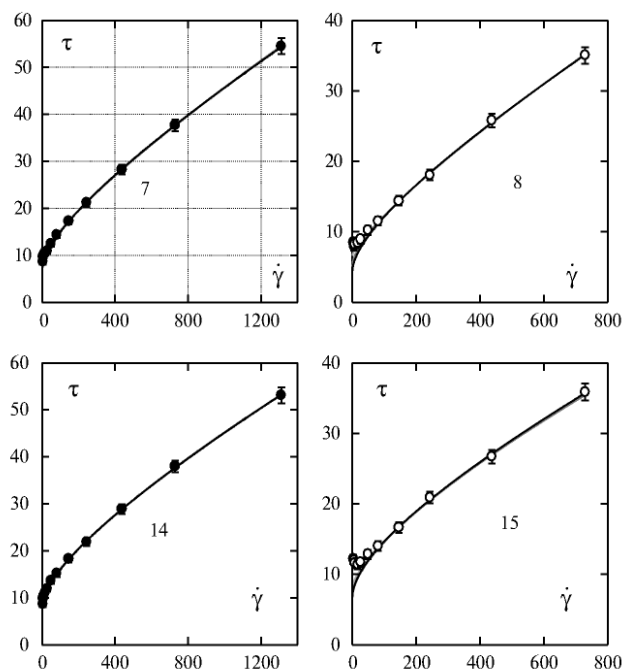


Рис. 7.4. Экспериментальные данные и теоретические кривые, построенные по уравнению Кэссона и уравнению Гершеля—Балкли для опытов с увеличением скорости (7), (14) и с уменьшением скорости (8), (15). Номера опытов указаны на графиках. Графически расчетные кривые неразличимы. Область аппроксимации $200\text{--}1300 \text{ с}^{-1}$

Ясно, что, только пренебрегая нелинейностью и находясь в интервале очень высоких скоростей сдвига, можно использовать уравнение Бингама.

Даже после статистической обработки данных трудно отдать предпочтение какой-либо формуле. Уже отмечалось [66], что хотя трехпараметрические формулы точнее аппроксимируют экспериментальные данные, но графически трудно заметить различие между теоретическими кривыми. В ряде случаев

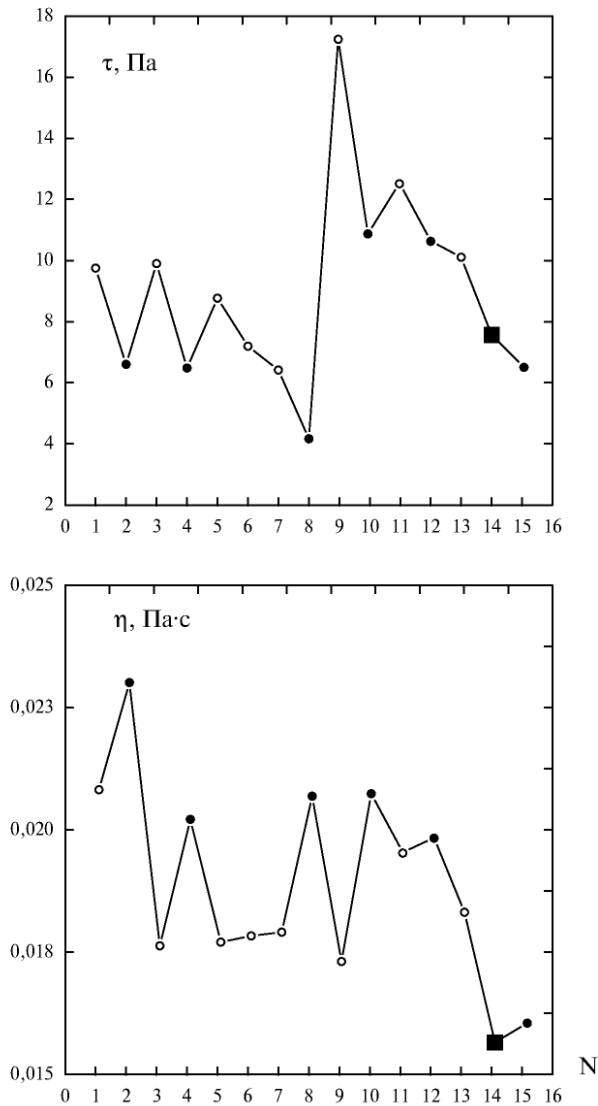


Рис. 7.5. Диаграммы для коэффициентов уравнения Кэссона при возрастании и убывании скорости сдвига в опытах, номера которых отложены на горизонтальной оси. Квадрат соответствует опыту 14 после предварительного размешивания образца при высокой скорости в течение 15 мин

использование уравнений Оствальда, Гершеля — Балкли и Кэссона приводило к примерно одинаковым статистическим погрешностям.

Согласно критериям Кросса и Ченга [46, 65] следует выбрать двухпараметрическую модель, коэффициенты которой имеют ясный физический смысл. Таким уравнением в данном случае является уравнение Кэссона.

Изменение коэффициентов Кэссона в серии опытов показано на рис. 7.5.

Видно, что в опытах ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) изменения τ_c и η_c являются антибатными, в то время как в опытах ($\uparrow\uparrow\uparrow$) τ_c и η_c уменьшаются одновременно.

Другими словами, в опытах с гистерезисом выполняется условие: $\tau_c\uparrow > \tau_c\downarrow$, $\eta_c\uparrow < \eta_c\downarrow$. Подобной регулярности не наблюдается в изменениях реологических параметров уравнения Гершеля — Балкли.

Вид кривых течения в системе корневых координат ($\tau^{1/2}$, $\dot{\gamma}^{1/2}$) ясно показывает, что по мере увеличения числа опытов (\uparrow) все большее число точек приближается к прямой, то есть действие уравнения Кэссона распространяется на все более низкие скорости (рис. 7.6), где отклонения от равновесия наиболее возможны.

Необходимо отметить особенности изменений параметров в уравнении Кэссона, которые, очевидно, отражают происходящие в системе структурные изменения. После длительного пребывания нефти в состоянии покоя (опыт 9 \uparrow) величина τ_c резко возрастает (до 17,1 Па), а значение η_c уменьшается (до 17,5 мПа·с), по сравнению с предыдущим опытом. Длительное

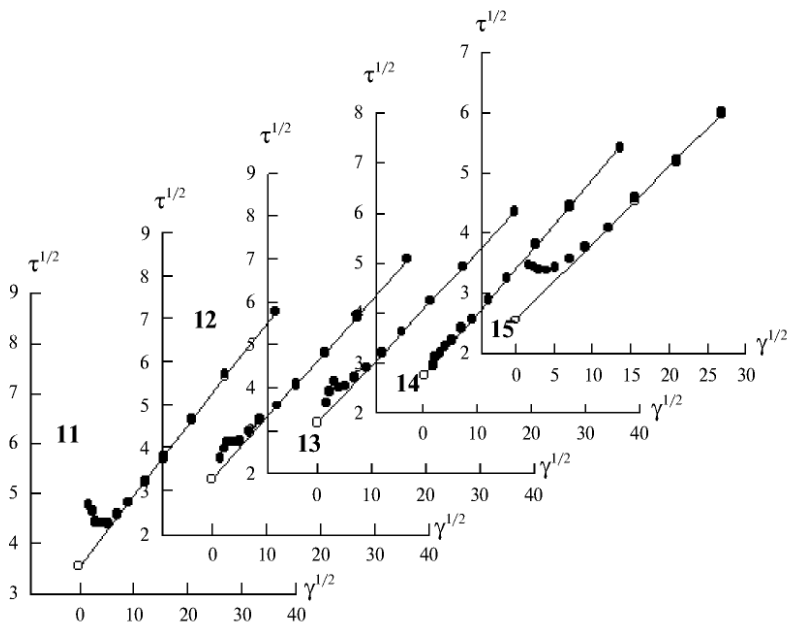


Рис. 7.6. Приближение кривых течения в опытах с увеличением скорости 11–14 к прямолинейной зависимости Кэссона. Кривая 15 получена при уменьшении скорости и показывает постепенный переход от квазиравновесного течения к исходному равновесному при низких скоростях сдвига

предварительное размешивание образца при высокой скорости ($14\uparrow$) приводит к некоторому уменьшению величины η_c (до 15,8 мПа·с) и заметному снижению величины τ_c (до 7,5 Па).

Дальнейшие опыты с высокопарафинистой нефтью и модельными системами, содержащими парафин, подтвердили правильность выбора уравнения Кэссона для описания течения этих систем.

7.3. Гистерезис кривых течения

Для того чтобы выявить влияние механической предыстории образца и объяснить гистерезис течения высокопарафинистой нефти, были сделаны серии опытов на одном образце нефти (Харьяга, 23 % парафина). Нефть нагревалась до 60 °С и помещалась в объем вискозиметра. После охлаждения до 18 °С проводилась серия измерений кривых течения при увеличении (\uparrow) и уменьшении (\downarrow)

Таблица 7.2. Реологические параметры Кэссона и стандартная ошибка измерения для нефти (серия В)

N_{ex}	Серия В-1			Серия В-2			Серия В-3		
	τ_c Па	η_c мПа·с	S_n	τ_c Па	η_c мПа·с	S_n	τ_c Па	η_c мПа·с	S_n
1	6,2	17,2	0,04	13,1	17,4	0,33	9,5	17,3	0,24
2	4,5	18,7	0,08	3,6	28,8	0,06	3,9	22,6	0,04
3	6,3	17,4	0,04	5,6	26	1	4	20,6	0,02
4	4,1	19,5	0,14	3,6	26,4	0,06	3,9	19,7	0,08
5	6,3	16,9	0,12	6	23,4	0,21	3,4	20,1	0,02
6	3,3	20,7	0,07	3,8	24	0,22	3,1	19,9	0,03
7	5,6	17,7	0,03	5,9	22,2	0,1	3,1	19,4	0,04
8	3,5	20,4	0,1	3,9	22,8	0,07	3	19	0,04
9	6,2	15,6	0,05	5,5	21,1	0,16	2,7	19,2	0,03
10	2,9	19,8	0,08	3	23,7	0,07	2,7	18,7	0,05
11	4,7	17,3	0,03	4,9	21,2	0,05	2,3	18,6	0,02
12	2,4	20,6	0,09	2,9	22,1	0,18	2,2	18,6	0,03
13	4,7	17	0,08	5	18,3	0,06	2,1	18,7	0,02
14	1,9	21,5	0,08	1,8	23,4	0,14	2	18,5	0,02
15	3,8	18,1	0,02	4,5	17	0,03	2	18,7	0,03
16	1,6	22,7	0,06	1,6	22,2	0,01	2	18,2	0,04
17	3,6	17,9	0,05	3,2	19	0,04	1,8	18,5	0,02
18	1,8	20,4	0,07	1,4	21,7	0,07	1,8	18,4	0,02
19	3,8	17,2	0,04	3	18	0,08	1,7	18	0,01
20				1,2	21,9	0,06	1,6	18,1	0,04

скорости сдвига. Каждое измерение производилось через 1 мин после переключения скорости ($t_m = 1$ мин).

Серия В-1 проводилась следующим образом: интенсивное перемешивание при 1312 с^{-1} в течение 40 мин, затем $1\uparrow, 2\downarrow, 3\uparrow, 4\downarrow \dots 18\downarrow, 19\uparrow$. После экспозиции в покое (24 ч) проводилась серия В-2: $1\uparrow, 2\downarrow, 3\uparrow, 4\downarrow \dots 19\uparrow, 20\downarrow$. После экспозиции в покое (19 ч) проводилась серия В-3: $1\uparrow, 2\uparrow, 3\uparrow \dots 19\uparrow, 20\uparrow$.

Типичные кривые течения показаны на рис. 7.7–7.9, коэффициенты Кэссона приведены в табл. 7.2.

Кривые течения в корневых координатах имеют следующие особенности. В опытах с увеличением скорости (\uparrow) экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Кэссона в диапазоне высоких скоростей сдвига при некоторых отклонениях в области низких скоростей (рис. 7.7, а, кривая $9\uparrow$).

После длительной экспозиции образца в покое (рис. 7.8, а, кривая $1\uparrow$) происходит резкое завышение значений τ над теоретическими кривыми (прямыми Кэссона) при низких $\dot{\gamma}$, но по мере увеличения числа опытов экспериментальные точки в этой области постепенно приближаются к прямой Кэссона (рис. 7.8, а, кривая $3\uparrow$).

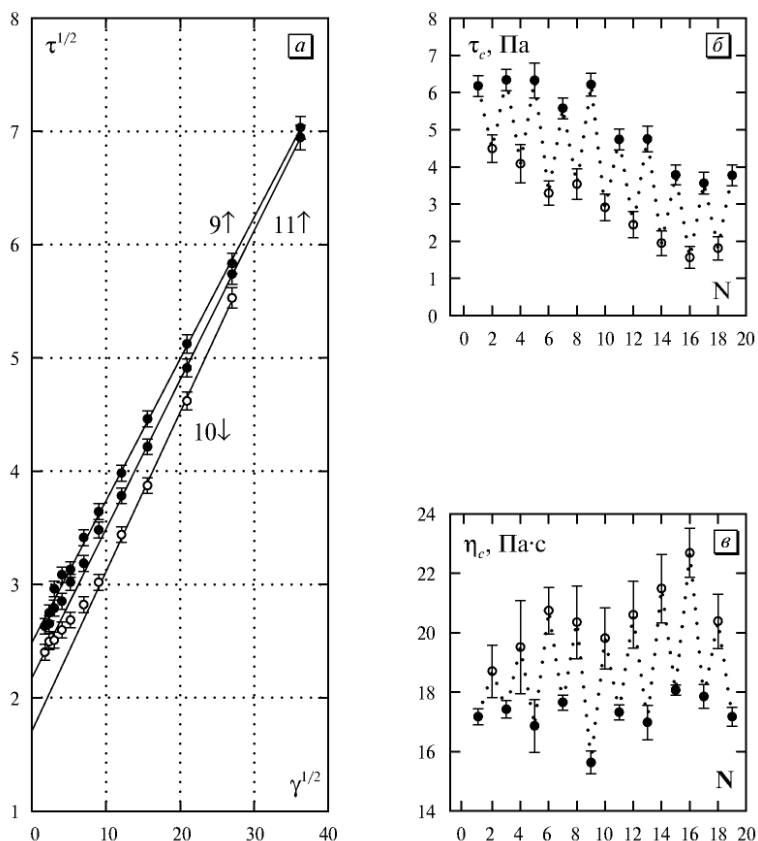


Рис. 7.7. Типичные кривые течения и диаграммы коэффициентов Кэссона в опытах ($\uparrow\downarrow\downarrow$) для серии В-1

В опытах с уменьшением скорости (\downarrow) экспериментальные данные также хорошо описываются уравнением Кэссона в интервале высоких скоростей сдвига, при этом всегда (независимо от числа опытов) имеет место завышение экспериментальных значений τ над теоретическими прямыми Кэссона в области низких скоростей сдвига (кривая $10\downarrow$ на рис. 7.7, а, кривая $2\downarrow$ на рис. 7.8, а).

Значения параметров уравнения Кэссона (τ_c и η_c) для серии последовательных опытов показаны на рис. 7.7–7.9, б, в. Каждая точка соответствует одной кривой течения. По оси абсцисс отложены номера опытов (N).

Для каждой пары последовательных кривых (\uparrow) и (\downarrow) наблюдается антибатность изменений коэффициентов τ_c и η_c , при этом имеет место условие: $\tau_c\uparrow > \tau_c\downarrow$ и $\eta_c\uparrow < \eta_c\downarrow$. Необходимо отметить резкое увеличение предельного напряжения $\tau_c\uparrow$ в опыте ($1\uparrow$) второй серии и соответствующее уменьшение коэффициента вязкости ($\eta_c\uparrow$). Это явление наблюдается после экспозиции образца в покое в течение 24 ч.

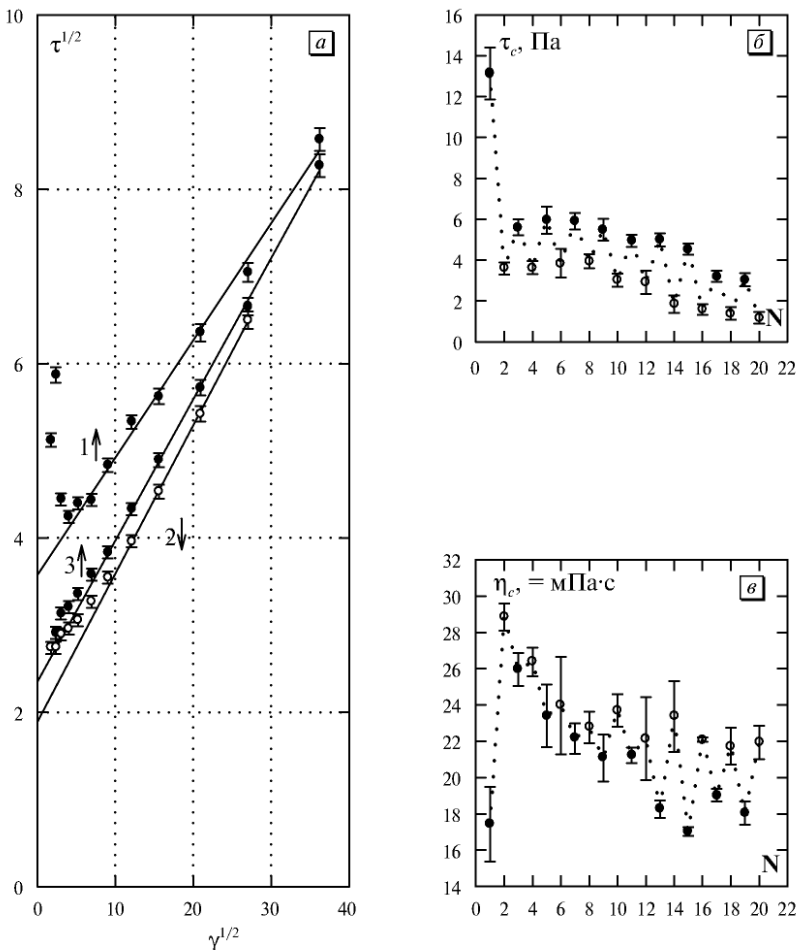


Рис. 7.8. Типичные кривые течения и диаграммы коэффициентов Кэссона в опытах ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) для серии В-2. Кривая 1 получена после экспозиции образца в состоянии покоя в течение 24 ч

Измерения серии В-3 привели к следующим результатам (рис. 7.9).

Предельное динамическое напряжение сдвига $\tau_c \uparrow$ постепенно уменьшается с увеличением числа опытов. Первое значение $\tau_c \uparrow$, соответствующее опыту после длительной экспозиции в покое, резко завышено (рис. 7.9, б). Величина $\eta_c \uparrow$, соответственно, низка.

В дальнейшем, антибатное поведение коэффициентов $\tau_c \uparrow$ и $\eta_c \uparrow$ практически исчезает, и при $N \geq 7$ можно говорить об одновременном небольшом снижении коэффициентов $\tau_c \uparrow$ и $\eta_c \uparrow$ в последовательных опытах ($\uparrow \uparrow \dots$).

Наличие гистерезисных явлений можно объяснить запаздыванием объединения более мелких агрегатов в более крупные в опыте (\downarrow). При прямом ходе измерений (\uparrow) устанавливаются равновесные размеры агрегатов. При обратном ходе (\downarrow) равновесное состояние не достигается, и при более низкой скорости $\dot{\gamma}$ сохраняются следы предшествующего состояния. Соответственно, средний размер агрегата в опыте (\downarrow) меньше, чем в опыте (\uparrow) при той же скорости $\dot{\gamma}$ (для соответствующей модельной системы цилиндров осевое отношение $J \downarrow < J \uparrow$). Отсюда следует неравенство $\tau_c \uparrow > \tau_c \downarrow$, характеризующее гистерезис кривых течения.

Наши эксперименты показали, что в широком диапазоне скоростей кривые (\uparrow) хорошо описываются уравнением Кэссона и, соответственно, фиксированное время измерения (t_m) достаточно велико для перехода к равновесию.

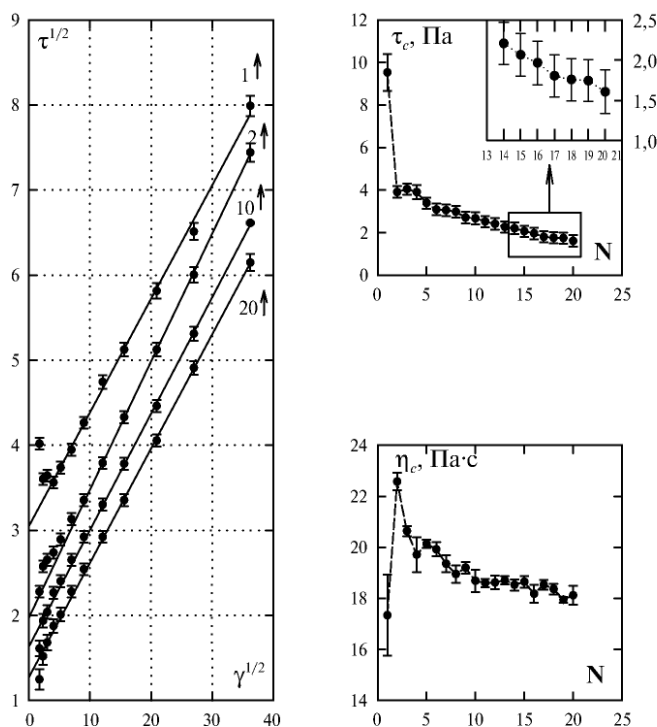


Рис. 7.9. Типичные кривые течения и диаграммы коэффициентов Кэссона в опытах ($\uparrow \uparrow$) для серии В-3. Кривая 1 получена после экспозиции образца в состоянии покоя в течение 19 ч

Когда происходит снижение скорости сдвига в опыте (\downarrow), то функция распределения агрегатов по размерам становится асимметричной, поскольку фракция более мелких агрегатов возрастает благодаря запаздыванию в объединении агрегатов. Для описания отклонения от равновесного распределения мы вводили специальный ξ параметр: $\tau_c = \xi^2 \tau_c^*$, где звездочкой отмечено равновесное состояние течения. Ясно, что прямые Кэссона будут наблюдаться в опыте (\downarrow), только если ξ является постоянной величиной для каждого отдельного измерения на рассмотренном интервале скоростей сдвига.

Мы считаем, что уравнение Кэссона справедливо для равновесных условий течения ($\xi = 1$, опыт (\uparrow) при высоких скоростях сдвига) и для определенного состояния течения в опыте (\downarrow) только на участке высоких скоростей сдвига ($\xi \neq 1$, но $\xi = \text{const}$).

Соотношение между парой кривых течения может быть записано как

$$\tau_c \downarrow = \xi^2 \tau_c^*, \tau_c \uparrow = \tau_c^*, \xi = \left(\frac{\tau_c \downarrow}{\tau_c \uparrow} \right)^{1/2}.$$

Табл. 7.3 показывает ξ коэффициенты, рассчитанные с использованием значений $\tau_c \downarrow$ и $\tau_c \uparrow$.

Примечание: стандартное отклонение $S(\xi)$ определяется по формуле

$$s(\xi) = \left[\frac{(\tau_c \uparrow s(\tau_c \downarrow))^2 + (\tau_c \downarrow s(\tau_c \uparrow))^2}{4 \tau_c \downarrow \tau_c \uparrow^3} \right]^{1/2}.$$

Рассмотрим некоторые типичные особенности кривых течения. Анализируя три последовательных опыта ($\uparrow \downarrow \uparrow$), можно видеть, что каждая последующая прямая (\uparrow) не всегда совпадает с первоначальной прямой (\uparrow), так что $\tau_c \uparrow$ уменьшается. Согласно обобщенной модели течения τ_c^* зависит от F_A , Φ , η_0 .

Разумно полагать, что концентрация Φ и вязкость дисперсионной среды η_0 остаются постоянными в последовательных опытах ($\uparrow \downarrow \uparrow$), в то время как сила

Таблица 7.3. Параметр ξ , описывающий гистерезис кривых течения при использовании обобщенной модели течения

Пары прямых Кэссона	Серия В-1		Серия В-2	
	ξ	$S(\xi)^*$	ξ	$S(\xi)^*$
2 \downarrow -3 \uparrow	0,84	0,03	0,80	0,03
4 \downarrow -5 \uparrow	0,80	0,05	0,78	0,04
6 \downarrow -7 \uparrow	0,77	0,02	0,81	0,07
8 \downarrow -9 \uparrow	0,75	0,04	0,85	0,04
10 \downarrow -11 \uparrow	0,78	0,03	0,78	0,03
12 \downarrow -13 \uparrow	0,72	0,04	0,76	0,07
14 \downarrow -15 \uparrow	0,72	0,04	0,64	0,06
16 \downarrow -17 \uparrow	0,66	0,03	0,70	0,01
18 \downarrow -19 \uparrow	0,69	0,03	0,67	0,05

сцепления F_A может уменьшаться благодаря формированию новых контактов между частицами в опыте (↓). Этот эффект может отвечать за некоторое уменьшение величины τ_c ↑ в большой серии опытов.

Для объяснения отклонений экспериментальных точек от прямых Кэссона можно использовать вид функций распределения агрегатов по размерам, которые соответствуют функциям распределения модельных цилиндров по осевому отношению. Равновесное распределение соответствует прямой (↑) в корневых координатах. Прямая (↓) на отдельном участке скоростей сдвига соответствует функции распределения с преобладанием агрегатов малых размеров. Такое состояние течения можно назвать квазиравновесным ($\xi = \text{const}$). Объединение частиц в агрегаты начинает заметно возрастать в области низких скоростей, тогда величина ξ увеличивается в этой области вплоть до равновесной величины ($\xi = 1$). Эти изменения кривой течения приводят к замыканию петли гистерезиса снизу, то есть при низкой скорости сдвига.

Наконец, рассмотрим дополнительно характер течения после длительной экспозиции образца в покое (рис. 7.8, а). Здесь всегда наблюдается район, где напряжение сдвига резко уменьшается при увеличении скорости сдвига.

Виноградов и Малкин (1966) описали сходное явление в пластичных смазках и назвали его «сверханомалия вязкости». Они объяснили этот эффект как следствие необратимого разрушения структуры. Мы предполагаем, что после экспозиции в покое размер агрегатов становится много больше равновесного (для соответствующей модельной системы цилиндров $J_f > J_f^*$), отсюда следует $\xi > 1$. Большие размеры агрегатов приводят к экстремально высокой вязкости.

В этом случае фиксированное время измерения t_m слишком мало по сравнению со временем, необходимым для достижения равновесия, так что система явно не равновесна. Степень отклонения от равновесного состояния (параметр ξ) будет уменьшаться, постепенно приближаясь к единице, по мере увеличения скорости.

Таким образом, область с отрицательным наклоном на рис. 7.8, а соответствует постепенному переходу от неравновесной функции распределения, с преобладанием больших агрегатов ($\xi > 1$), к равновесной функции распределения, где $\xi = 1$.

В серии В-3 наблюдается регулярное занижение экспериментальной величины ($\tau^{1/2}$) при малой скорости сдвига ($\dot{\gamma} \leq 10 \text{ с}^{-1}$). Это можно объяснить нарушением равновесия при быстром переходе от высокой скорости 1312 с^{-1} к низкой скорости 3 с^{-1} (рис. 7.9). Преобладание малых агрегатов приводит к условию $\xi < 1$ при низкой скорости сдвига и, соответственно, к понижению вязкости. Но уже при скорости $\dot{\gamma} > 10 \text{ с}^{-1}$ за счет столкновения агрегатов равновесие восстанавливается и становится справедливым уравнение Кэссона (при $\xi = 1$).

Течение нефти описывается уравнением Кэссона во всем интервале температур, где существует твердая фаза парафина. Переход к ньютоновскому течению совпадает с плавлением и полным растворением кристаллов парафина.

Сходные кривые течения получены другими исследователями [172] для течения высокопарафинистой нефти (рис. 7.10).

Кривая, полученная сразу после достижения термического равновесия, имеет гистерезис, характерную сверханомалию вязкости в опыте (1↑) и характерный изгиб в опыте (2↓). В области высоких скоростей сдвига наблюдается

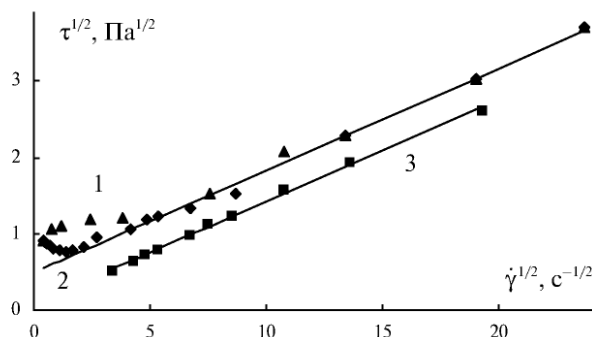


Рис. 7.10. Кривые течения в корневых координатах для высокопарафинистой нефти месторождения Джексон — Хаттон (Австралия). 1 и 3 — увеличение, 2 — уменьшение скорости сдвига

прямая Кэссона. После достижения механического равновесия, то есть после установления постоянства напряжения сдвига, гистерезис исчезает и все экспериментальные точки располагаются на прямой Кэссона (нижняя прямая 3 на рис. 7.10).

Таким образом, четкое разделение кривой течения на равновесные и неравновесные участки и использование корневых координат для анализа кривых течения позволяют определить характер течения высокопарафинистой нефти.

7.4. Особенности течения медицинского вазелина

Сравним течение высокопарафинистой нефти с другим известным высокопарафинистым веществом. Медицинский вазелин является широко распространенным и доступным для исследования объектом. С одной стороны, он представляет собой типичную парафинсодержащую дисперсную систему; с другой стороны, его можно отнести к углеводородным пластичным смазкам. Часто используется как дисперсионная среда для моделирования нефти с различным содержанием дисперсной фазы. Действительно, вазелин содержит дисперсную фазу парафинов и церезинов в вазелиновом масле. Например, промышленная углеводородная смазка ГОИ-54 содержит до 24 % церезина в масле, а также дополнительные компоненты, улучшающие действие смазки.

При комнатной температуре (23 °С) медицинский вазелин имеет чрезвычайно высокую вязкость. Чтобы достичь устойчивого течения, необходимо длительное время подвергать образец сдвиговому течению при низкой скорости сдвига. После этого были определены кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ в опытах $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\ldots$. Опыты $5\uparrow$ и $6\downarrow$ демонстрируют достаточно малый разброс экспериментальных точек, что позволяет аппроксимировать кривые течения с помощью обобщенного уравнения течения (рис. 7.11). Характеристики кривой $5\uparrow$: $\tau_c^{1/2} = 43,3$; $\eta_c^{1/2} = 0,115$; $\chi = 6,7$; $S_{n-2} = 0,407$. Характеристики кривой $6\downarrow$: $\tau_c^{1/2} = 40,9$; $\eta_c^{1/2} = 0,197$; $\chi = 6,3$; $S_{n-2} = 0,407$.

Стандартное отклонение S_{n-2} определяется формулой

$$S_{n-2} = \sqrt{\sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2 / (n - 2)}.$$

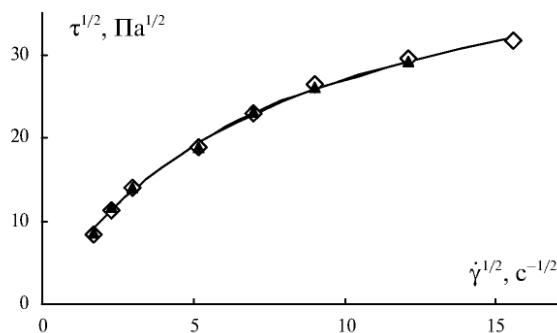
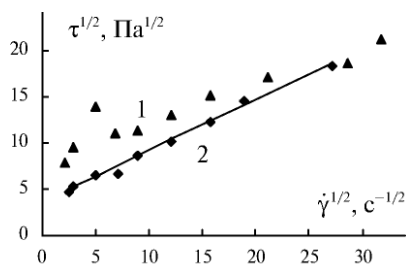
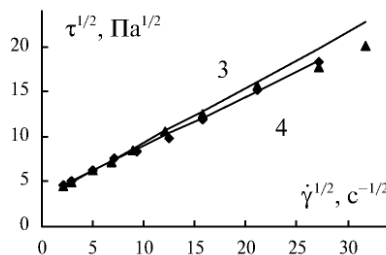


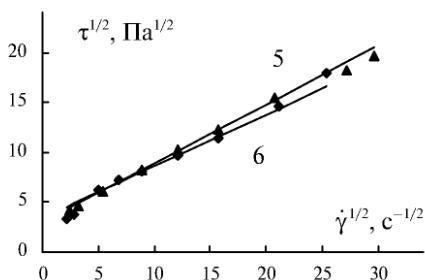
Рис. 7.11. Кривые течения медицинского вазелина при комнатной температуре. Ромбы соответствуют опыту при увеличении скорости сдвига, треугольники — при уменьшении



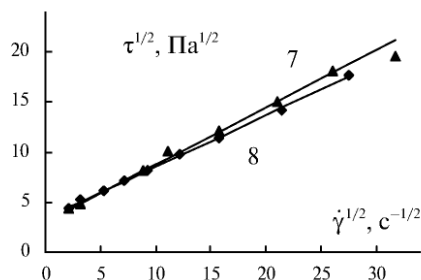
a



б



в



г

Рис. 7.12. Кривые течения медицинского вазелина при температуре 30°C для серии последовательных опытов в корневых координатах: а — первоначальная кривая 1 при увеличении скорости и кривая 2↓ при уменьшении скорости сдвига; б — кривые 3↑ и 4↓; в — кривые 5↑ и 6↓; г — кривые 7↑ и 8↓. Характерное снижение экспериментальных точек в области высоких скоростей сдвига в опыте ↑ приводит к замыканию петли гистерезиса сверху

Таблица 7.4. Реологические характеристики медицинского вазелина при 30 °С

N крив.	2↓	3↑	4↓	5↑	6↓	7↑	8↓
τ_c	13,29	10,22	12,11	9,08	11,59	9,07	11,45
η_c	0,304	0,378	0,303	0,349	0,27	0,329	265
S_{n-2}	0,335	0,119	0,29	0,134	0,337	0,207	0,37

При нагревании до 30 °С часть твердой углеводородной фазы переходит в раствор, значение объемной концентрации Φ уменьшается. Образец медицинского вазелина при 30 °С демонстрирует реологическое поведение (рис. 7.12), очень сходное с поведением нефти после длительной экспозиции образца.

Кривая 1↑ показывает сверханомалию вязкости, типичную для первого опыта после некоторого пребывания образца в состоянии покоя.

Во всех опытах (↑) наблюдаются небольшие отклонения (вниз) значений τ от теоретической прямой Кэссона в области высоких скоростей; во всех опытах (↓) имеется прямая Кэссона во всем интервале скоростей сдвига (рис. 7.12). Снижение значений τ в опыте (↑) в районе высоких скоростей можно объяснить смещением равновесия в сторону малых агрегатов (в модельной системе цилиндров это соответствует уменьшению величины коэффициента отклонения, то есть уменьшением коэффициента ξ ↑ и его приближением к коэффициенту ξ ↓).

Характерные изменения в форме кривых течения парафинсодержащих систем появляются при увеличении числа экспериментов с конкретным образцом в течение длительного времени или с увеличением температуры этого образца. Реологические характеристики приведены в табл. 7.4.

7.5. Буровые растворы

Буровые растворы, используемые при бурении нефтяных скважин, демонстрируют неньютоновское поведение: как сдвиговое разжижение, так и сдвиговое затвердевание. Обычно полагают, что в таких растворах имеется предельное напряжение сдвига и присутствуют тиксотропные эффекты. Для приготовления буровых растворов [268] использовалась глинистая суспензия (бентонит), в некоторых случаях с добавками лигнита. Аппроксимация реологических данных проводилась по уравнению Гершеля — Балкли: $\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n$. В статье имеются таблицы реологических данных, некоторые данные представлены здесь. Они использованы при построении графиков на рис. 7.13–7.14. Обозначения образцов взяты из статьи [268].

Применение стандартной методики расчета, а именно нелинейной регрессии, приводит во многих случаях к отрицательной величине предельного напряжения сдвига τ_y , что не имеет физического смысла. В то же время расчет по обобщенному уравнению течения показывает положительные значения всех трех коэффициентов, которые изменяются закономерно с увеличением концентрации дисперсной фазы. Коэффициент агрегации τ_c и коэффициент вязкости Кэссона η_c увеличиваются с концентрацией, коэффициент компактности χ

Таблица 7.5. Реологические данные для буровых растворов при различной концентрации бентонита в воде (Blick, 1992)

Номер образца	S19 бентонит 10 %	S20 бентонит 12 %	S21 бентонит 28 %
$\dot{\gamma}$, c^{-1}	τ , Па	τ , Па	τ , Па
1020,80	23,46	46,44	78,52
765,60	21,07	42,61	72,78
510,40	17,72	37,35	63,20
340,27	14,84	32,56	55,06
238,19	12,93	28,25	47,40
153,12	10,05	23,46	40,22
119,09	8,62	21,55	36,39
85,07	8,14	18,67	32,56
51,04	5,75	14,84	25,86
17,01	4,31	10,53	17,72
$\tau_c^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$	2,82	4,94	6,46
$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{c})^{1/2}$	0,073	0,075	0,096
χ , $\text{c}^{-1/2}$	2,84	3,10	3,07
Символы	ромб	треугольник	квадрат
τ_y , Па	-0,1	-3,7	-6,1

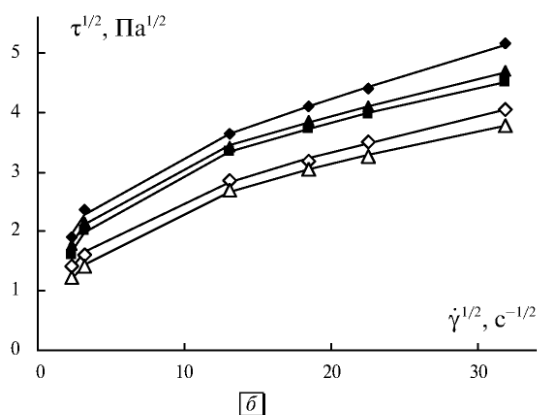
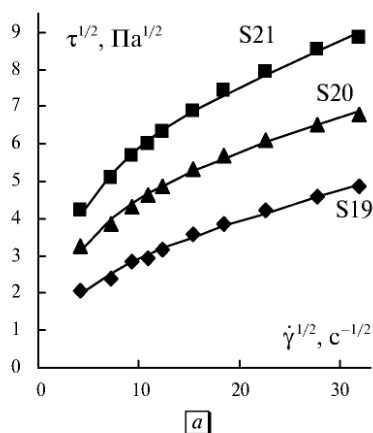
**Рис. 7.13.** Кривые течения в корневых координатах буровых растворов: *а* — суспензии бентонита (Blick, 1992); *б* — буровые растворы при различных давлениях и температурах (Merlo, 1995). Пояснения в табл. 7.5 и 7.6

Таблица 7.6. Реологические данные для буровых растворов при различной температуре и давлении (Merlo, 1995)

Номер образца	S13 20 °C 0,1 МПа	S14 30 °C 0,1 МПа	S15 45 °C 0,2 МПа	S16 85 °C 0,5 МПа	S17 100 °C 1 МПа
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	τ , Па	τ , Па	τ , Па	τ , Па	τ , Па
1021,32	26,6	22,0	20,4	16,4	14,3
510,66	19,4	16,9	15,8	12,3	10,7
340,44	16,9	14,8	13,8	10,2	9,2
170,22	13,3	11,8	11,2	8,2	7,2
10,21	5,6	4,6	4,1	2,6	2,0
5,11	3,6	3,1	2,6	2,0	1,5
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	3,10	3,18	3,26	2,51	2,58
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,068	0,053	0,046	0,053	0,045
χ , с ^{-1/2}	1,60	2,05	2,49	2,23	3,10
Символы	ромб	треугольник	квадрат	откр. ромб	откр. треугольник
τ_y , Па		-0,1	-1,2		-0,6

не показывает регулярного изменения, что свидетельствует о небольшом различии в строении агрегатов частиц глины (табл. 7.5).

Аналогичные трудности возникают при аппроксимации уравнением Гершеля — Балкли [268] других буровых растворов, которые исследовались на ротационном вискозиметре при различных температурах и давлениях (табл. 7.6, рис. 7.13, б).

Коэффициенты ОУТ имеют правдоподобные положительные значения, которые незначительно изменяются при изменении условий измерения.

Водно-бентонитовые суспензии (6,42 w/v%) с добавками лигнита были приготовлены [268] разными способами, измерения проводились при температуре 25 °C или 65 °C. Суспензия либо гидратировалась в течение 24 ч при комнатной температуре, либо подвергалась термической обработке в специальной ячейке при 177 °C в течение 16 ч. Различные виды лигнитов из разных месторождений Греции добавлялись в суспензию в соотношении 0,5 w/v% или 3 w/v%.

Важно отметить, что образцы интенсивно размешивали в течение 5 мин до тестирования на вискозиметре с 12 скоростями сдвига. Результаты расчета по обобщенному уравнению течения показаны на рис. 7.14 и в табл. 7.7. Аппроксимация проводилась по всем экспериментальным точкам несмотря на их большой разброс.

Добавка лигнита уменьшает структурную составляющую вязкости, но по данным этой таблицы трудно установить закономерности в изменении коэффициентов.

Наибольшие трудности при аппроксимации кривых течения буровых растворов возникают из-за значительной тиксотропии образцов. В качестве

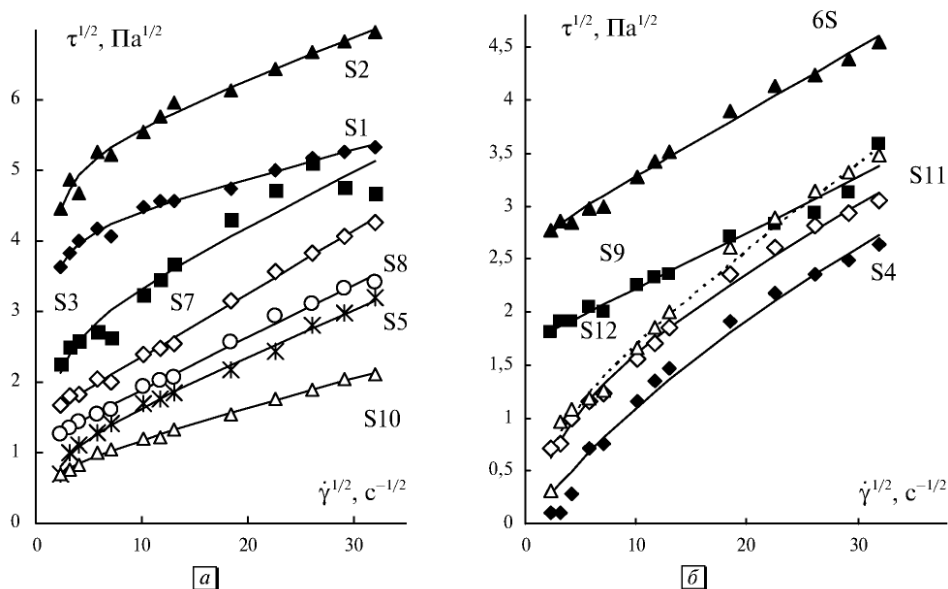


Рис. 7.14. Кривые течения водной суспензии бентонита с добавлением лигнита в корневых координатах (Kelessidis, 2005). Пояснения в табл. 7.7

Таблица 7.7. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для водной суспензии бентонита (6,42 w/v%) с добавлением лигнита 0,5 или 3 w/v% (Kelessidis, 2005). Указаны наличие термической обработки образца (т/о), предварительной гидратации образца (гидр), наличие добавки лигнита в образец (%) и температура измерения (°C)

Номер образца	S2 т/о 25 °C	S1 гидр 25 °C	S3 3 % т/о 25 °C	S7 3 % т/о 25 °C	S8 0,5 % гидр 25 °C	S5 3 % т/о 25 °C
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	5,29	4,21	2,82	1,47	1,18	1,18
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,056	0,038	0,076	0,090	0,074	0,064
χ , с ^{-1/2}	0,51	0,43	0,97	0	0,18	1,81
Номер образца	S10 гидр 3 % 65 °C	S6 3 % т/о 25 °C	S9 гидр 0,5 % 65 °C	S12 3 % т/о 25 °C	S11 0,5 % гидр 25 °C	S4 3 % т/о 25 °C
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	0,83	2,71	1,70	2,16	1,55	4,28
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,042	0,060	0,052	0,058	0,056	0,033
χ , с ^{-1/2}	0,89	0,087	0	9,01	4,86	45

примера приведем кривые вязкости и течения для двух растворов [269], полученные на вискозиметре с контролируемым напряжением сдвига. Кривые вязкости не позволяют выделить характерные детали реологической кривой. В корневых координатах хорошо видны отклонения от прямых Кэссона, связанные с изытком крупных агрегатов при низких скоростях сдвига.

Можно заключить, что обобщенное уравнение течения вполне пригодно для описания реологического поведения высокопарафинистой нефти и буровых

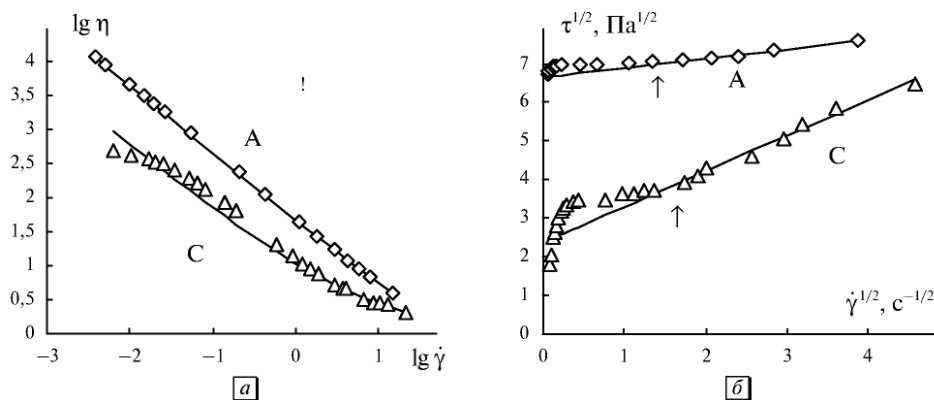


Рис. 7.15. Кривые течения двух буровых растворов (drilling muds) в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Стрелка показывает границу области аппроксимации. Пояснения в табл. 7.8

Таблица 7.8. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для двух буровых растворов. Указано число точек, использованных при аппроксимации

Образец	$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	$\chi, \text{с}^{-1/2}$	Число точек
А	6,58	0,263	0	5
С	2,38	0,915	0	8

растворов, однако при выборе интервала аппроксимации необходимо учитывать тиксотропные эффекты, обусловленные неравновесным состоянием при низких скоростях сдвига.

Заключение

Знание реологических характеристик нефти и буровых растворов необходимо для управления процессами добычи и транспортировки нефти. Высокопарафинистая нефть обладает значительными тиксотропными свойствами: сверханомалия вязкости при низких скоростях сдвига, гистерезис кривых течения. Сравнение обычно применяемой модели Гершеля—Балкли и модели Кэссона позволяет сделать выбор в пользу двухпараметрического уравнения Кэссона, которое является частным случаем обобщенного уравнения течения (ОУТ). Сходное реологическое поведение демонстрируют другие парафинсодержащие системы, например, медицинский вазелин.

Кривые течения буровых растворов обычно аппроксимируют уравнением Гершеля—Балкли, однако более правдоподобные значения коэффициентов получены при использовании ОУТ.

ГЛАВА 8

ТЕЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ И ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

8.1. От агрегатов частиц к ассоциатам макромолекул

Применение обобщенной модели течения допустимо в том случае, если макромолекулы ведут себя в потоке подобно твердым частицам, способным объединяться на некоторое время в группы и двигаться при этом как единое целое. Группировки (ассоциаты) макромолекул не должны существенно менять свою структуру в процессе течения, но при увеличении скорости течения размеры таких группировок должны уменьшаться. Единственным источником диссипации энергии является обтекание единиц течения сплошной вязкой дисперсионной средой.

Наиболее простым объектом исследования становятся тогда жесткоцепные полимеры, макромолекулы которых моделируют жестким стержнем. Молекулы-стержни способны объединяться в группировки за счет броуновского движения и столкновений при сдвиговом течении. Вязкие силы Стокса способны ориентировать молекулы или их группировки и в определенных условиях приводить к разрушению больших группировок. Предельным случаем группировки макромолекул будет сплошная сетка, соответствующая состоянию геля.

В жидкокристаллическом состоянии группировки должны частично состоять из параллельно ориентированных стержнеобразных макромолекул. Обычно такие группировки называют доменами.

Обобщенное уравнение течения (ОУТ) приобретает следующий смысл: слагаемое $\eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ соответствует потерям энергии при движении отдельных макромолекул; слагаемое $\tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2})$ соответствует диссипации энергии при обтекании агрегатов макромолекул. Аппроксимация обобщенным уравнением течения приводит к разумным результатам, если форма макромолекул и строение группировки не изменяются существенно на определенном конечном интервале скоростей сдвига. Эти условия, в общем, трудно представить для растворов гибких макромолекул, но они могут выполняться для систем с достаточно жесткими макромолекулами.

8.2. Течение водорастворимых производных целлюлозы

Водорастворимые производные целлюлозы образуют при достаточно большой концентрации анизотропные фазы. Течение таких растворов является неньютоновским, кроме того, они демонстрируют вязкоупругие свойства, в частности первую разность нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$.

Наиболее изучено сдвиговое течение гидроксипропилцеллюлозы. Ее молекула имеет спиральную конформацию, которая стабилизирована внутримолекулярными водородными связями. Именно для этого лиотропного жидкого кристалла была предложена [143] схема трех режимов течения (см. гл. 1). Однако в оригинальной работе [143] разброс точек на графике $\eta(\dot{\gamma})$ настолько велик, что позволяет строить любые предположения о форме кривой. Висбрюн [142] попытался распространить «модель трех участков» на течение различных лиотропных полимерных кристаллов, полагая, что 1-й или 3-й участки могут по разным причинам не реализоваться в эксперименте.

За последнее время проведены детальные реологические исследования водных растворов гидроксипропилцеллюлозы (НРС). Покажем, что экспериментальные данные различных исследователей [181–184] представляют, в общем, сходную картину течения, в которой отсутствует участок 2 с предполагаемым ньютоновским течением.

Результаты работы [181] уже были представлены в гл. 3. Сходное реологическое поведение описано в более поздней публикации [182] для растворов НРС с концентрацией 55 масс.%, а также в работах [183, 184].

Воспроизведем здесь некоторые экспериментальные результаты, а также опишем уже существующие модели такого реологического поведения, следуя работе [184]. Первая гипотеза описывает зависимость реологических свойств полимерных лиотропных жидких кристаллов от скорости сдвига. Теория [144, 145] предсказывает, что вектор «директор», описывающий среднюю локальную ориентацию молекул-стержней, ведет себя по-разному в сдвиговом течении. При низких скоростях происходит опрокидывание вектора «директора», то есть имеется пространственный поворот молекул. При высоких скоростях сдвига течение упорядочивает молекулы так, что «директор» устойчиво ориентирован под некоторым углом к направлению течения.

Альтернативная интерпретация основана на явлении «полосчатой текстуры». Известно [142], что в ходе релаксации после остановки сдвигового течения формируется переходная полосчатая структура, где полосы перпендикулярны направлению течения. Полосы хорошо видны при скрещенных поляроидах, что указывает на зигзагообразное расположение молекул-стержней в образце.

Все вышеупомянутые авторы уверены в существовании трех районов течения, причем их существование связывают со структурными изменениями системы. Возможные объяснения основаны на «режиме опрокидывания директора», который преобладает при низкой скорости сдвига, и на режиме ориентационной упорядоченности молекул при высокой скорости. Отметим, что в упомянутых статьях отсутствует прямое сравнение экспериментальной зависимости вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ с какой-либо теоретической формулой.

Анализ кривых течения показывает, что обобщенное уравнения течения пригодно для описания кривых течения раствора НРС, находящегося в жидкокристаллической фазе. Для правильной интерпретации реологического поведения НРС необходимо сравнить характер течения в анизотропной фазе и в изотропной фазе.

Соответствующие экспериментальные данные приведены в [185]. Два раствора были приготовлены для исследования: *A* (50 масс.%, анизотропный) и *I* (30 масс.%, изотропный). Экспериментальные данные представлены на рис. 8.1. Хорошо заметны два участка, которые описываются обобщенным уравнением течения с разными значениями реологических коэффициентов. Их величина указана в табл. 8.1.

Характерное пересечение кривых течения указывает на структурные изменения в системе при изменении концентрации полимера. В частности, в изотропной фазе имеется тенденция к существованию малых агрегатов макромолекул при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (псевдопластичное поведение). В анизотропной фазе (режим 1) величина χ ($=0,62 \text{ с}^{-1/2}$) достаточно мала и тем самым проявляется тенденция к образованию больших агрегатов или сетки-геля при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Таблица 8.1. Реологические характеристики полимерных растворов и лиотропных жидких кристаллов на основе водорастворимых производных целлюлозы

Система	Массовая концентрация, % (или температура)	$\tau_c^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	χ , $\text{с}^{-1/2}$	$\eta^{1/2}(0)$
Водный раствор На-карбоксиметилцеллюлозы [46]	5 %	25,36	0,052	28	0,96
Водный раствор метилцеллюлозы [34]	18 °C	12,67	0,046	14,1	0,951
Гидроксипропилцеллюлоза в воде (холестерическая фаза) [184]	52,8 %	16,5	8,7	1,0	25,2
Гидроксипропилцеллюлоза в воде (холестерическая фаза) [181]	50 %	2,829	19,79	0	∞
		(33,43)*	(1,06)	(1,63)	(21,57)
Гидроксипропилцеллюлоза в воде (жидкокристаллическая фаза) [182]	55 %	2,47	18,47	0	∞
		(60,4)*	(0,27)	(3,07)	(19,94)
Гидрооксипропилцеллюлоза в воде (жидкокристаллическая фаза) [183]	50 %	1,9 (34,2)	14,5 (1,9)	0 (1,8)	∞ (20,9)
Гидроксипропилцеллюлоза в воде (жидкокристаллическая фаза) [185]	Анизотроп. Изотроп.	28,56 (41,4)	1,22 (0,04)	0,62 (2,12)	47,28 19,57
		63,58	3,89	4,97	16,68

* В скобках даны значения коэффициентов для участка высоких скоростей сдвига.

Отсюда следует, что при низких скоростях сдвига вязкость изотропной фазы меньше, чем вязкость анизотропной. С другой стороны, при высоких скоростях эффективная вязкость η определяется величиной коэффициента вязкости Кэссона η_c , поскольку $\eta_\infty = \eta_c$ при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. Поэтому вязкость анизотропной фазы в области высоких скоростей сдвига много ниже вязкости изотропной фазы.

В общем, на участке низких скоростей сдвига все рассмотренные системы НРС показывают малые или нулевые значения χ , то есть тенденцию к формированию бесконечно больших агрегатов или ассоциатов (сетки макромолекул). Крайне малые значения η_c в области высоких скоростей указывают на малые потери энергии при обтекании отдельных стержнеобразных макромолекул внешней вязкой средой.

Возможность единого описания течения изотропного и анизотропного растворов гидроксипропилцеллюлозы (НРС) указывает на то, что существует общий механизм течения в таких полимерных системах. Изотропные растворы других производных целлюлозы также подчиняются обобщенному уравнению течения.

Это легко проверить, поскольку в соответствующих работах [46, 34] приведены табличные данные. Ранее уже использовались данные Кросса [46] для Нарбоксиметилцеллюлозы.

В книге Хантера [34] приведены табличные данные для водного раствора метилцеллюлозы при 18°C, которые используем для проверки ОУТ (табл. 8.2, рис. 8.2).

Хантер предложил описывать кривую течения с помощью уравнения Эллиса, которое предсказывает нулевую вязкость при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Обобщенное уравнение течения описывает эти экспериментальные точки с хорошей точностью (рис. 8.2) и позволяет получить конечное значение коэффициента вязкости η_∞ .

Лиотропные полимерные системы обладают тиксотропными свойствами и приходят в состояние равновесного сдвигового течения за достаточно долгое время. Поэтому, измерения, проведенные без учета тиксотропии, не являются достоверными, особенно в области низких скоростей сдвига, а особенно в опыте 1↑.

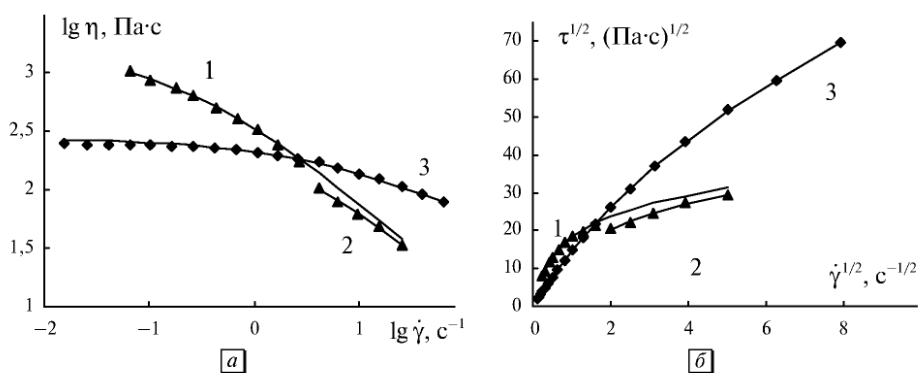
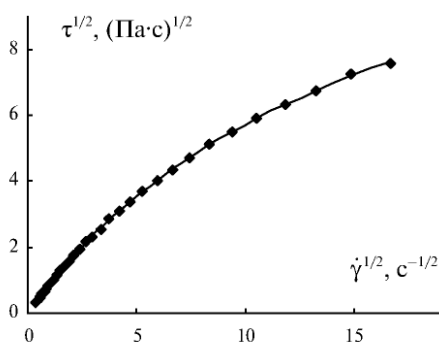


Рис. 8.1. Реологические характеристики гидроксипропилцеллюлозы ($M = 100000$) в изотропном состоянии (3) при 30 масс.%, и анизотропном состоянии (1) и (2) при 50 масс.%; а — кривая вязкости; б — кривые течения в корневых координатах. Данные из работы [185]

Таблица 8.2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига водного раствора метилцеллюлозы при 18 °С [34]

$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	0,1400	0,1762	0,2218	0,2793	0,3516	0,4426	0,5572	0,7015
τ , Па	0,117	0,141	0,169	0,211	0,281	0,352	0,446	0,563
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	0,8831	1,1117	1,400	1,762	2,218	2,793	3,516	4,426
τ , Па	0,687	0,847	1,076	1,305	1,625	2,010	2,53	3,08
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	5,572	7,015	8,831	11,117	14,000	17,620	22,18	27,93
τ , Па	3,79	4,68	5,41	6,53	8,11	9,46	11,49	13,52
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	35,16	44,26	55,72	70,15	88,31	111,17	140,00	176,2
τ , Па	16,22	18,92	22,10	26,13	30,00	34,80	40,0	45,7
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	221,8	279,3						
τ , Па	52,5	57,6						

**Рис. 8.2.** Кривая течения водного раствора метилцеллюлозы в корневых координатах. Аппроксимация по всем экспериментальным данным. Данные из работы [34]

8.3. Течение растворов синтетических полипептидов

Наиболее полно исследовано реологическое поведение поли- γ -бензил-L-глутамата. В определенных растворителях макромолекулы приобретают конфигурацию жесткой α -спирали. Спираль стабилизирована внутримолекулярными водородными связями. В концентрированных растворах PBLG образуются жидкокристаллические системы, что проявляется в оптическом двулучепреломлении и специфических сферолитных структурах. Другим синтетическим полипептидом, существующим в некоторых растворителях в виде α -спирали, является поликарбобензоксизин (PCBZL). Он имеет ту же основную цепь, что PBLG, но другие боковые группы. Эти макромолекулы имеют высокую жесткость и могут описываться как жесткие стержни. Реологические свойства растворов полипептидов рассмотрены в монографии С. П. Папкина и В. Г. Куличихина [5]. Германс [187] измерил зависимость вязкости раствора

PBLG от концентрации и обнаружил максимум в области, где раствор переходит из изотропного в жидкокристаллическое состояние. Он объяснил такое поведение тем, что макромолекулы легче ориентируются в анизотропной фазе, что способствует уменьшению вязкости. Аналогичное реологическое поведение растворов поли- γ -этил-L-глутамата в диоксане объяснил Иизука [188]. Он предложил механизм «агрегатного» течения, когда размеры агрегатов резко возрастают при достижении концентрации C^* , а затем остаются постоянными (или слабо убывают) при последующем увеличении скорости сдвига.

Рацемическая смесь поли-(γ)-бензилглутамат (PBG) была исследована Киссом и Портером [189] в растворе метакрезола. Вязкость η увеличивается с ростом концентрации C , достигает максимума в двухфазном районе, затем резко снижается в анизотропной фазе (рис. 8.3). Маркерами на рисунке отмечены экспериментальные значения из работы [189]; скорость уменьшается, соответствующая вязкость увеличивается: 25 с^{-1} (1), 10 с^{-1} (2), 4 с^{-1} (3), 1 с^{-1} (4), $0,4 \text{ с}^{-1}$ (5). Сплошные линии получены с помощью обобщенной модели течения.

Аппроксимация с помощью обобщенного уравнения течения (рис. 8.3, б) позволяет получить значения реологических коэффициентов $\tau_c^{1/2}$, $\eta_c^{1/2}$, χ . Эти значения были использованы для получения теоретических значений вязкости

по формуле $\eta(\dot{\gamma}) = \left[\eta_c^{1/2} + \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} \right]^2$. Рассчитанные теоретические значения представлены в виде сплошных кривых на рис. 8.3, а. Верхняя теоретическая кривая соответствует предельной скорости $\dot{\gamma} = 0$.

Ларсон и Мид [184] изучили реологические свойства поли- γ -бензил-L-глутамата (PBLG) в метакрезоле. Образец PBLG с молекулярной массой 200000 был растворен в метакрезоле. При температуре 20°C и концентрации 10 масс.% система находится в изотропном состоянии, но уже при 10,2% проявляется двулучепреломление. Система становится полностью анизотропной при 15%

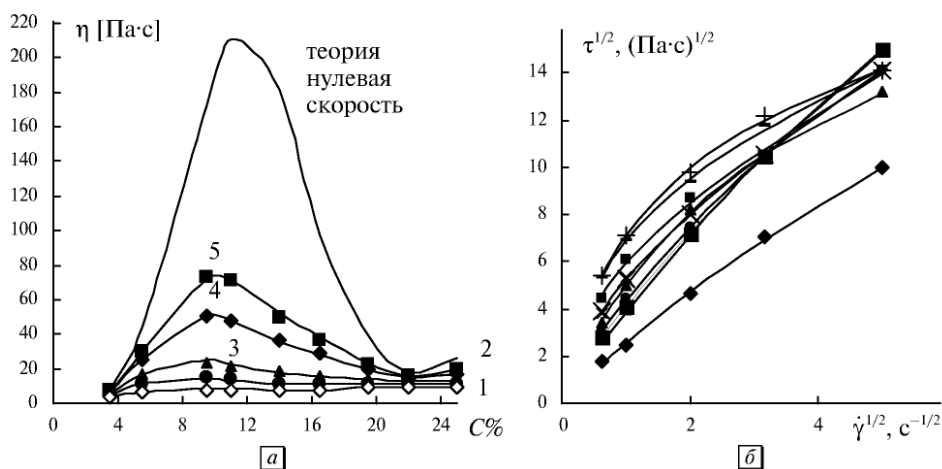


Рис. 8.3. Реологическое поведение раствора полимера PBG в метакрезоле: а — зависимость вязкости от массовой концентрации полимера; б — кривые течения раствора полимера в корневых координатах, построенные по данным рисунка (а). Данные из работы [189]

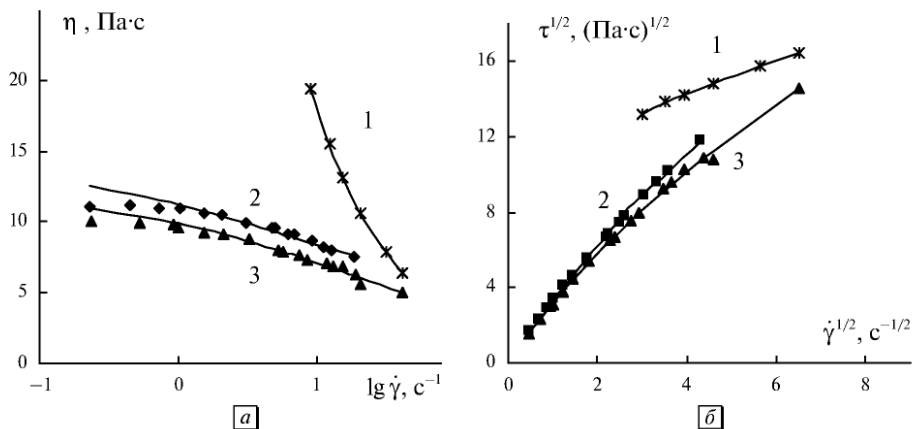


Рис. 8.4. Реологическое поведение раствора полимера PBLG в метакрезоле в изотропной фазе (1) при 10 %, в анизотропной фазе при 30 % (2), при 15 % (3): *a* — зависимость вязкости от скорости сдвига; *б* — кривые течения раствора полимера в корневых координатах. Данные из работы [184]

концентрации. Экспериментальные результаты и теоретические зависимости показаны на рис. 8.4. Результаты представлены в табл. 8.3.

Хотя Ларсон и Мид [184] не представили какого-либо уравнения для кривой течения, они попытались объяснить особенности течения на качественном уровне. Сдвиговое разжижение в изотропной фазе много больше, чем в жидкокристаллической, поскольку ориентированные стержни-молекулы меньше мешают друг другу, и вязкость при нулевом сдвиге $\eta(0)$ сначала увеличивается в изотропной фазе, достигает максимума в двухфазной области перехода, затем резко снижается в анизотропной фазе и снова незначительно увеличивается (по мере роста концентрации полимера C).

В рамках обобщенной модели течения особенности течения прямо следуют из величины коэффициентов реологического уравнения. Действительно, рассчитанная величина $\eta^{1/2}(0)$ максимальна в точке перехода из изотропной фазы в двухфазную область, затем резко падает в ЖК-области (15 %) и слабо возрастает при концентрации 30 %. В то же время, величина вязкости $\eta_c^{1/2}$ при бесконечном сдвиге ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$) равномерно увеличивается при росте концентрации

Таблица 8.3. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для раствора PBLG с молекулярной массой 200000 при 20 °С

Концентрация Φ_w %	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	$\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}$
10	12,77	0,698	0,444	29,8	28,76
15	14,96	1,08	6,20	3,5	2,4
30	6,30	1,95	3,47	3,7	1,8
10*	16,6	0,50	1,2	14,3	13,8

* Обозначены характеристики для участка низких скоростей сдвига.

полимера, не замечая переход из одной фазы в другую. Отсюда следует, что максимум на кривой $\eta(C)$ имеет наибольшую величину при низких скоростях сдвига и практически исчезает при высоких скоростях сдвига (как это и отмечается, например, на рис. 8.3).

Таким образом, специфическое поведение вязкости объясняется характером изменения реологических коэффициентов в обобщенном уравнении течения. Судя по графикам и табл. 8.1–8.3, величина $\eta_c^{1/2}$, в общем, возрастает с ростом концентрации, а величина $\tau_c^{1/2}$ сначала возрастает, а затем резко уменьшается с увеличением доли анизотропной фазы.

Предельная вязкость $\eta(0)$ резко возрастает, образуя максимум в двухфазном участке, а затем также резко уменьшается при переходе в жидкокристаллическую фазу. Это можно объяснить слабым изменением гидродинамического взаимодействия отдельных стержнеобразных макромолекул, но значительным уменьшением диссипации энергии на жидкокристаллических агрегатах — доменах. Более компактная упаковка параллельных макромолекул, действительно, может привести к уменьшению размеров агрегатов — доменов, а, следовательно, к уменьшению диссипации энергии на агрегатах. Более рыхлые агрегаты в изотропной среде рассеивают энергию более интенсивно при том же числе молекул в агрегате.

Представляет определенный интерес реологическое и оптореологическое поведение нематической фазы лиотропного полимерного кристалла. Был исследован [143] рацемический поли- γ -бензилглутамат ($M_w = 15 \cdot 10^4$) в μ -крезоле. Полидоменная анизотропная структура наблюдалась при 20 %, 30 % и 40 % концентрации полимера. Тесная упаковка доменов по мере увеличения скорости переходила в монодоменную структуру, но течение при 20 % и 30 % оставалось ньютоновским. При 40 % концентрации имеется резкое уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига (рис. 8.5, а).

Кривая течения хорошо описывается обобщенным уравнением течения (рис. 8.5, б). Таким образом, как холестерическая, так и нематическая фазы лиотропного полимерного кристалла имеют одинаковый механизм течения. Это означает, что сама по себе спиральная холестерическая структура не определяет anomalously высокую вязкость таких систем.

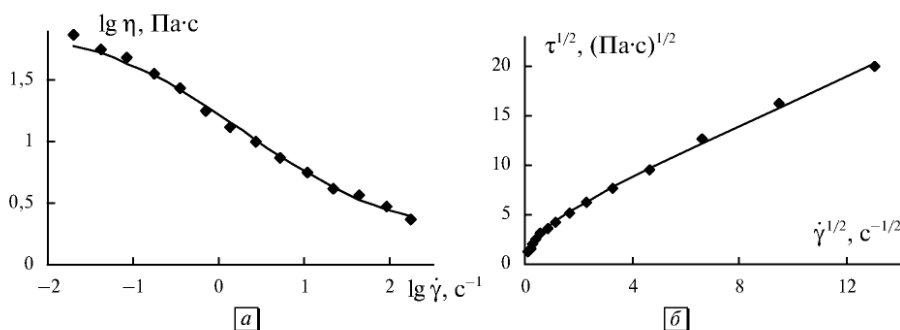


Рис. 8.5. Реологические характеристики рацемического раствора поли- γ -бензилглутамата ($M_w = 15 \cdot 10^4$) в μ -крезоле 40%: а — кривая вязкости; б — кривые течения в корневых координатах. Данные из работы [143]

8.4. Течение лиотропных биополимеров

Биополимеры ксантан и шизофиллан при достаточно высокой концентрации образуют лиотропные фазы в водных растворах [146, 191]. Ксантан представляет собой полимер со стержнеобразной макромолекулой. Жесткость макромолекулы обусловлена двойной спиралью, образованной с помощью водородных связей. Ксантан относится к анионным полисахаридам, и между его макромолекулами имеется электростатическое отталкивание. Шизофиллан имеет тройную спираль, не несет электрического заряда, и его макромолекулу можно моделировать достаточно жестким стержнем. Водные растворы этих полимеров по мере увеличения концентрации переходят от изотропной фазы к двухфазному району, затем к полностью анизотропной системе (лиотропному жидкому кристаллу холестерической фазы).

Покажем, что механизм течения в изотропной и анизотропной фазах одинаков, а изменяется только величина коэффициентов в ОУТ.

Реологическое поведение водного раствора ксантана [191] показано на рис. 8.6. Молекулярная масса $M_w = 7,6 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 1,7$.

Теория хорошо описывает экспериментальные данные, за исключением наиболее высокой концентрации (1 масс.%). В последнем случае область низких скоростей сдвига скорее описывается прямой Кэссона, что указывает на тенденцию к образованию сетки макромолекул при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Значения коэффициентов реологического уравнения приведены в табл. 8.4.

Значения $\eta(\dot{\gamma})$ для более высоких концентраций ксантана ($M_n = 1,6 \cdot 10^6$) приведены в работе [146]. Пересечение кривых течения для растворов с высокой концентрацией типично для случая стержнеобразных молекул полимеров. В корневых координатах эти данные представлены на рис. 8.7, а, коэффициенты реологического уравнения приведены в табл. 8.5.

Очевидно, что пересечение кривых 1 и 2 (рис. 8.7, а) вызвано резким уменьшением коэффициента ($\tau_c^{1/2}$) и увеличением коэффициента ($\eta_c^{1/2}$) для более высокой концентрации полимера.

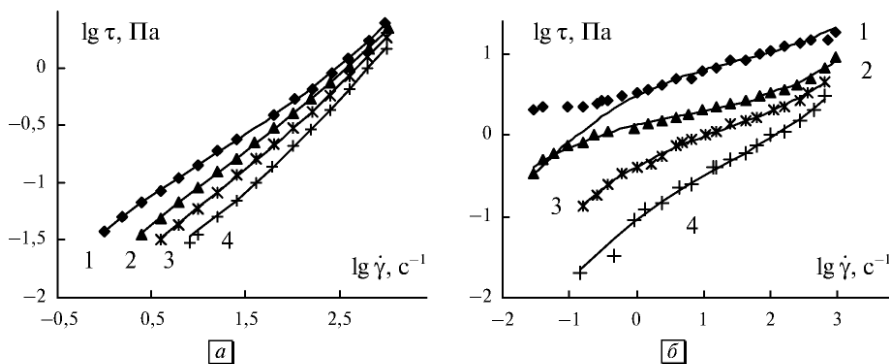


Рис. 8.6. Реологические характеристики биополимера ксантан в водном растворе в изотропной фазе: а — при концентрациях (%) 0,04 (1); 0,03 (2); 0,02 (3); 0,01 (4); б — при концентрациях (%) 1 (1); 0,35 (2); 0,2 (3); 0,1 (4). Данные из работы [191]

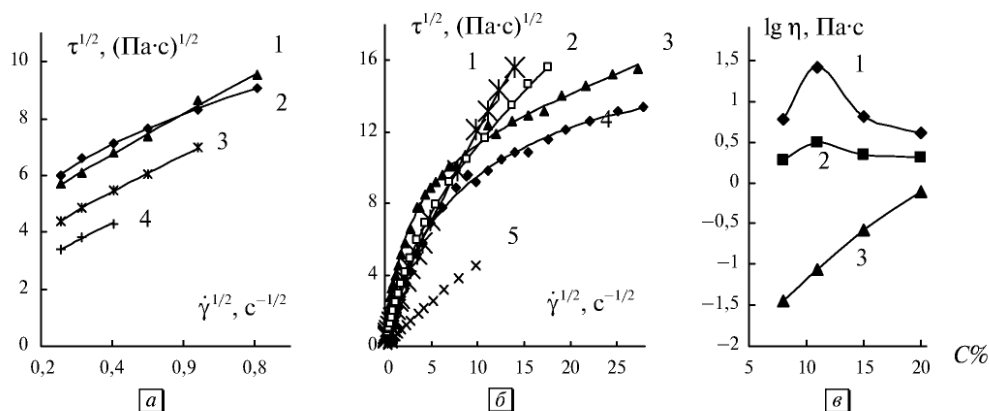


Рис. 8.7. Реологические характеристики биополимеров в водном растворе: *a* — ксантан при массовых концентрациях (%) 9 (1); 6,5 (2); 5 (3); 4 (4); *б* — шизофиллан при концентрациях (%) 20 (1); 15 (2); 11 (3); 8 (4); 4 (5); *в* — зависимость вязкости от концентрации, построенная по рассчитанным значениям коэффициентов ОУТ для шизофиллана для скоростей сдвига 0,05 (1), 5 (2), 100 (3) с⁻¹. Данные из работы [146]

Шизофиллан ($M_w = 335000$) исследован [146] с помощью вискозиметра методом конус-плоскость. Зависимость эффективной вязкости от концентрации имеет максимум в двухфазном районе, где сосуществуют изотропная (*I*) и анизотропная (*A*) фазы. Кривые течения водного раствора шизофиллана имеют значительные участки ньютоновского течения при низких скоростях сдвига, особенно при низких концентрациях.

На графике $\eta(C)$ отложены теоретические значения вязкости, полученные из уравнения $\eta = [\tau_c^{1/2}/(\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2}]^2$. Этот график (рис. 8.7, *в*) иллюстрирует типичные детали экспериментальной зависимости вязкости от концентрации для полимерных лиотропных жидких кристаллов.

Общепринятые взгляды [146] на поведение представленных здесь систем сводятся к концепции эффективного гидродинамического объема. Предполагают, что для полиэлектролита ксантан электростатическое отталкивание цепей приводит к увеличению эффективного диаметра стержня.

Также считают, что при возникновении ЖК-упорядоченности вязкость внутри ЖК-доменов уменьшается, что якобы приводит к описываемым эффектам.

Таблица 8.4. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для водного раствора ксантана при низких концентрациях полимера

Φ_w , %	1	0,35	0,2	0,1	0,04	0,03	0,02	0,01
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	2,80	1,31	1,07	0,61	0,376	0,315	0,207	0,086
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,061	0,052	0,042	0,043	0,038	0,037	0,0365	0,036
χ , с ^{-1/2}	0,67	0,19	0,79	1,35	1,39	2,16	1,77	0,083
$\eta^{1/2}(0)$	4,24	6,947	1,396	0,495	0,308	0,183	0,153	1,072
$\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}$	4,18	6,89	1,35	0,45	0,3	0,146	0,12	1,04

Таблица 8.5. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для водного раствора ксантана при высоких концентрациях полимера. Состояние образца: I — изотропная фаза, A — анизотропная фаза

$\Phi_w, \%$	4	5	6,5	9
фаза	I+A	I+A	A+I	A
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,81	3,48	7,33	4,28
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	6,27	5,81	3,17	6,73
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	0	0,05	0,1	0,02
$\eta^{1/2}(0)$	∞	12,77	76,47	220,73
$\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}$	∞	69,6	73,3	214

Таблица 8.6. Коэффициенты ОУТ для водного раствора биополимера шизофиллан и рассчитанные значения предельной нулевой вязкости

$\Phi_w, \%$	8	11	15	20
$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	14,48	11,75	10,64	5,95
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	0,054	0,18	0,415	0,818
$\chi, \text{с}^{-1/2}$	6,04	2,35	4,91	4,95
$\eta^{1/2}(0)$	2,45	5,18	2,582	2,02
$\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}$	2,4	5	2,17	1,2

Мы опираемся в анализе течения на обобщенную модель течения, поэтому объяснение реологических свойств растворов спиральных макромолекул сводится к описанию уменьшению размеров агрегатов макромолекул при увеличении скорости сдвига, а также при переходе системы из изотропной в жидкокристаллическую фазу.

8.5. Течение ароматических полиамидов

Некоторые общие сведения о реологическом поведении ароматических полиамидов изложим, следуя данным в книге С. П. Папкова и В. Г. Куличихина [5]. Молекулы полимеров с жесткими цепями, а именно поли-*p*-бензамид (ПБА) и поли-*p*-фенилен-терефталамид (ПФТА) в растворах рассматриваются как негибкие стержни. Растворы ПБА в диметилацетамиде (ДМАА) при достаточно высокой концентрации переходят в ЖК-состояние, что проявляется в двулучепреломлении и сферолитной текстуре образца. Зависимость $\eta(\tau)$ для раствора ПБА в ДМАА описана в работе [5]. Критическая концентрация Φ_w перехода в жидкокристаллическое состояние близка к 5 %. Кривые $\eta(\tau)$ при высоких концентрациях демонстрируют наличие предела текучести τ_y (пластичное поведение раствора).

Обычно наличие τ_y связывают с существованием сетки связей между макромолекулами, которые имеют определенную прочность. Неньютоновское

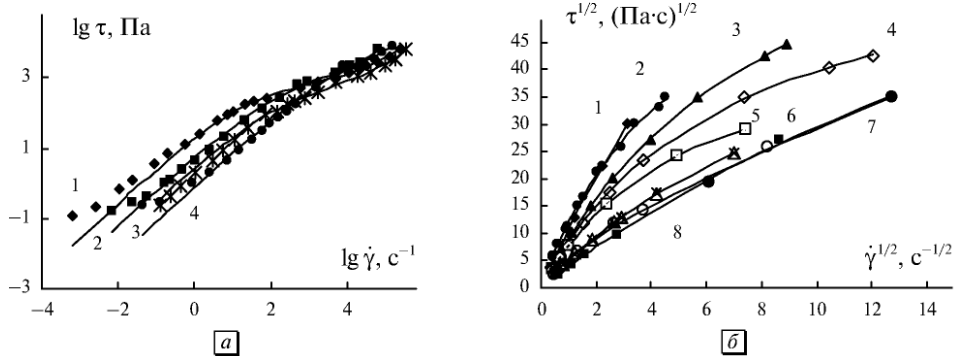


Рис. 8.8. Реологические характеристики растворов полимеров: *a* — ПБА в ДМАА при массовых концентрациях (%) 5 (1); 7 (2); 3 (3); 9,5 (4); *б* — раствор ПФТА в серной кислоте при температурах 20 °С (1); 80 (2); 30 (3); 40 (4); 50 (5); 70 (6); 60 (7); 65 (8). Данные из работы [5]

поведение анизотропных полимерных растворов связывают тогда с изменением размеров агрегатов под влиянием сдвига (дробление анизотропных структур).

Экспериментальные данные [5] представлены нами в двойных логарифмических координатах и в корневых координатах (рис. 8.8, *a*).

Сплошные линии получены при аппроксимации обобщенным уравнением течения экспериментальных точек на участке средних и высоких скоростей сдвига ($\dot{\gamma} > 1$ с⁻¹).

Отклонение экспериментальных данных (завышение значений τ) от теоретической кривой при $\dot{\gamma} < 1$ с⁻¹ можно объяснить отклонением системы от равновесия в результате преобладания агрегатов больших размеров.

Другие исследования растворов ПФТА в серной кислоте [192] показали некоторые интересные особенности течения этих жесткоцепных полимеров. Авторы статьи [192] приписывают особые свойства анизотропной фазы наличию

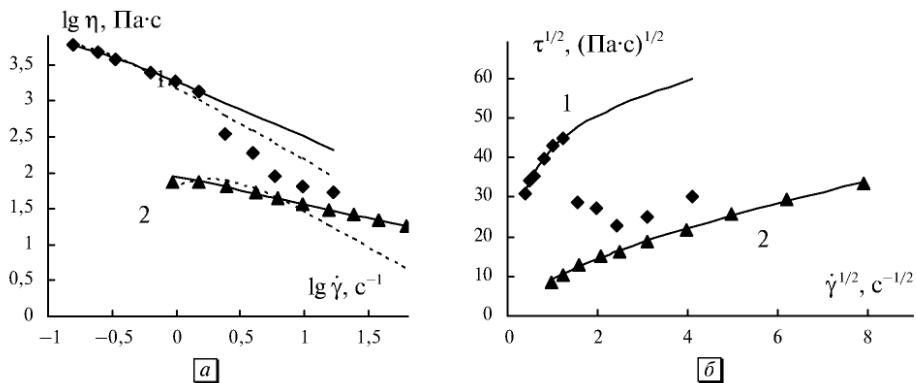


Рис. 8.9. Реологические характеристики анизотропной фазы ПФТА ($M = 40100$) в серной кислоте при концентрации (%) 10 (1); 15 (2); *a* — зависимость вязкости от скорости сдвига; *б* — кривая течения в корневых координатах. Данные из [192]

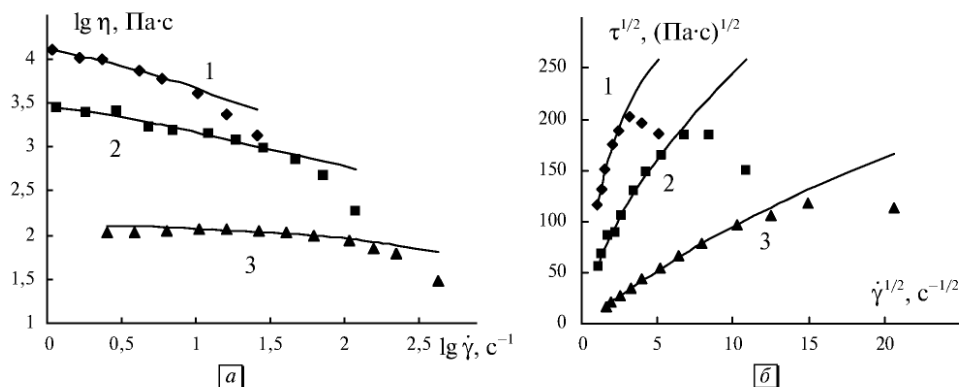


Рис. 8.10. Реологические характеристики изотропной фазы ПФТА ($M = 40100$) в серной кислоте при концентрации (%) 8 (1); 16 (2); 4 (3); *a* — зависимость вязкости от скорости сдвига; *б* — кривая течения в корневых координатах. Данные из [192]

высокоупорядоченных анизотропных районов в матрице изотропной жидкости. Реологические характеристики раствора ПФТА показаны на рис. 8.9, 8.10.

Берд [192] попытался описать экспериментальные данные с помощью двух моделей, развитых для вязкоупругих жидкостей, а именно: Карро и Хенда. На рис. 8.9, *a* сплошная линия соответствует ОУТ, штриховая — двухпараметрическому уравнению Карро.

Аномальное снижение напряжения сдвига в области высоких скоростей свидетельствует об изменении режима течения, о возможном переходе к явлению срыва течения. Отметим, что эта аномалия практически не заметна на графиках $\eta(\dot{\gamma})$.

Можно констатировать, что для растворов ПФТА обобщенная модель течения дает удовлетворительные результаты только до момента аномального падения напряжения сдвига, причина которого недостаточно ясна. Возможно, причиной этого эффекта является изменение формы макромолекул и их агрегатов при высокой скорости течения.

Существует другое объяснение аномальному уменьшению напряжения сдвига при увеличении скорости сдвига. Оно дано в монографии Г. Шрамма [8]. Эффект связывают с нарушением режима измерения вязкости, то есть с неверным измерением самой величины вязкости. Для вязкоупругих образцов нормальные напряжения способны вытягивать элементы объема испытуемого образца из углового зазора в системе конус — плоскость. Когда часть образца выдавлена из зазора, происходит расщепление оставшейся массы в середине углового зазора. Нарушения, обусловленные нормальными силами, могут быть определены по кривой течения. Выше некоторого критического значения скорости сдвига $\dot{\gamma}_{кр}$ кривая вязкоупругой жидкости отходит от истинной кривой и резко понижается (см. рис. 33 из работы [8]). Не имеет смысла оценивать результаты измерений, проведенных выше критического уровня скорости сдвига $\dot{\gamma}_{кр}$. Аналогичный эффект снижения τ с ростом $\dot{\gamma}$ связывают [8] с нарушением однородности образца вязкопластичной жидкости, например, смеси глины с водой при высокой концентрации частиц наполнителя. Линейное возрастание

скорости сдвига от нулевого значения обычно дает начальное скачкообразное возрастание τ (указывающее на существование предела текучести). Затем происходит постепенный рост напряжения сдвига. При некотором критическом значении скорости $\dot{\gamma}_{кр}$ кривая отклоняется от первоначального направления, идет вниз и значение напряжения сдвига резко падает. Если продолжить измерение с линейным снижением скорости сдвига, то вторая кривая течения пройдет ниже первой, приближаясь к нулевому значению. Участок кривой течения за $\dot{\gamma}_{кр}$ должен рассматриваться как ошибочный. Можно допустить, что в этом случае при данной критической скорости сдвига испытываемая паста разделяется на две фазы, образуя тонкий жидкий слой у поверхности ротора. В общем, резкое отклонение кривой течения $\tau(\dot{\gamma})$ от монотонного возрастания дает основания считать измерения ошибочными, в особенности выше критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_{кр}$.

Представленное на рис. 8.9, б и 8.10, б аномальное снижение τ можно приписать описанным выше эффектам. В то же время, участок низких скоростей сдвига (до $\dot{\gamma}_{кр}$) хорошо описывается с помощью ОУТ как в анизотропном, так и в изотропном состоянии образца.

8.6. Сравнение реологических характеристик растворов полимеров со стержнеобразными молекулами и с гибкими молекулами

В растворах полимеров часто наблюдается снижение вязкости с увеличением напряжения сдвига, которое обычно объясняют разворачиванием клубков макромолекул и их взаимной ориентацией в потоке. Чем больше напряжение сдвига, тем в большей степени происходит разворачивание макромолекул и их ориентирование и тем меньше вязкость раствора. Стержнеобразные молекулы не изменяют свою форму в процессе течения, то есть могут рассматриваться как отдельные частицы.

Вальтерс [194] сравнил вязкоупругие системы с разной микроструктурой. Были изучены водные растворы полиакриламида и водные растворы ксантана. Первая система образована гибкими макромолекулами, вторая — полужесткими макромолекулами. Концентрации (2 % для полиакриламида и 3 % для ксантана) были выбраны таким образом, чтобы сдвиговые вязкости η были близки по величине на разумном интервале скорости сдвига. Реологическое поведение показано на рис. 8.11, коэффициенты обобщенного уравнения течения (ОУТ) представлены в табл. 8.7.

Таблица 8.7. Сравнение коэффициентов ОУТ для растворов полимеров с гибкими и жесткими цепями (единицы системы СИ)

Система	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	$\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}$
Полиакриламид 2 %	5,64	0,176	0,341	16,72	16,54
Ксантан 3 %	5,76	0,118	0,229	25,27	25,15

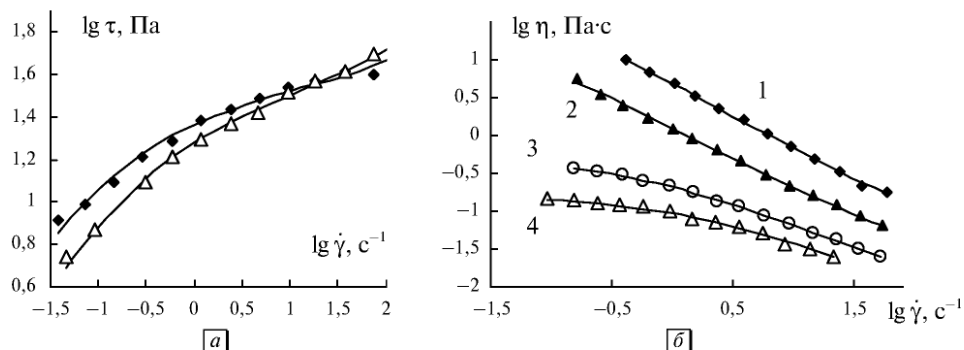


Рис. 8.11. Реологические характеристики водных растворов: *a* — 2% полиакриламид (треугольники) и 3% ксантан (ромбы); *б* — ксантан в дистиллированной воде и растворе электролита 0,5 % NaCl

Таблица 8.8. Реологические коэффициенты обобщенного уравнения течения для водного раствора ксанта́на при различной конформации макромолекулы

Конформация	гибкая		жесткая (α -спираль)	
Концентрация электролита NaCl	0	0	0,5 %	0,5 %
Концентрация полимера $C_{\text{мас}}$	0,1	0,5	0,1	0,5
$\tau_c^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$	0,85	1,14	0,91	2,33
$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	0,056	0,10	0,023	0,11
χ , $\text{с}^{-1/2}$	1,16	0,14	2,27	0,13
Номер кривой	4	2	3	1

Известно [195], что при низкой концентрации полимера добавка соли в водный раствор ксанта́на будет приводить к переходу от состояния статистического клубка в состояние α -спирали. Зацепление гибких молекул и зацепление жестких стержнеобразных молекул происходят различным образом, поэтому считают, что характер течения будет различным.

Мы использовали данные [196] для сравнительной оценки течения этих растворов (рис. 8.11, б). Можно сделать вывод, что механизм течения одинаков как при высокой, так и при низкой концентрации полимера и практически не зависит от наличия или отсутствия электролита (то есть от конформации молекул). Различается только величина реологических коэффициентов ОУТ, которые представлены в табл. 8.8.

8.7. Растворы полимеров с гибкими цепями

Рассмотрим реологические характеристики некоторых растворов полимеров с гибкими цепями. Обычно полагают, что течение таких растворов определяется двумя факторами: зацеплениями макромолекул и ориентацией макромолекул

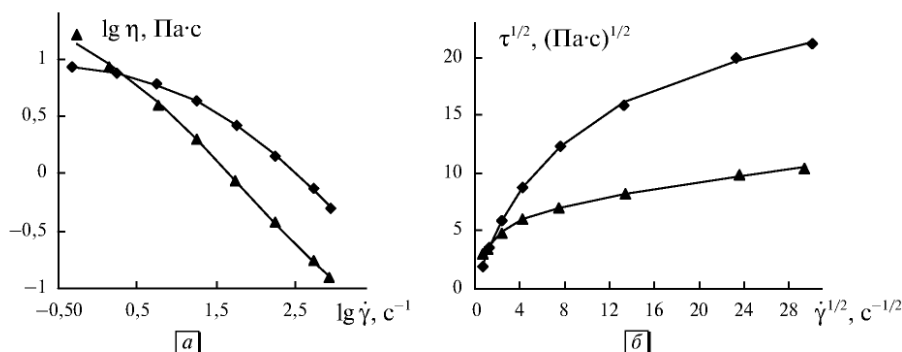


Рис. 8.12. Реологические характеристики раствора 6 % полиизобутилена в декалине (ромбы) и 2 % полиакриламида в воде (треугольники): *a* — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривые течения в корневых координатах

в сдвиговом течении. Кроме того, иногда предлагается учитывать деформацию макромолекул.

Реологические характеристики [199] полиизобутилена в декалине (PIB) и полиакриламида в воде (Separan AP30) показаны на рис. 8.12 и в табл. 8.9. Теоретические кривые (сплошные линии) вполне удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Аппроксимация производится на всем диапазоне скоростей с помощью уравнения $\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$, то есть с наибольшей точностью в области высоких скоростей сдвига.

Результаты [200] для раствора полиизобутилена в декагидронафталине (Orpanol В 200) приведены на рис. 8.13, значения коэффициентов ОУТ — в табл. 8.9. Большой разброс экспериментальных точек также позволяет использовать для описания эмпирический степенной закон.

Поливинилацетат в бензиловом спирте (PVAc-B) был исследован [202] в широком диапазоне скоростей сдвига с помощью двух устройств: конус—плоскость в интервале низких скоростей и коаксиальные цилиндры в интервале высоких скоростей сдвига. Эти отдельные диапазоны измерений хорошо видны на рис. 8.14 (кривые 1 и 2). Аппроксимация проводилась на всем диапазоне скоростей сдвига. Несмотря на применение различных измерительных ячеек, и, следовательно, нескольких отличающихся образцов, экспериментальные точки достаточно хорошо описываются одной теоретической кривой.

Таблица 8.9. Реологические характеристики растворов гибкоцепных полимеров

Система	Концентрация масс. %	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
Полиизобутилен в декалине (PIB) [199]	6 %	23,2	0,093	7,5
Полиакриламид в воде (Separan AP30) [199]	2 %	7,1	0,13	1,3
Полиизобутилен в декагидронафталине (Orpanol В 200) [200]	1,1 %	1,48	0,13	1,6

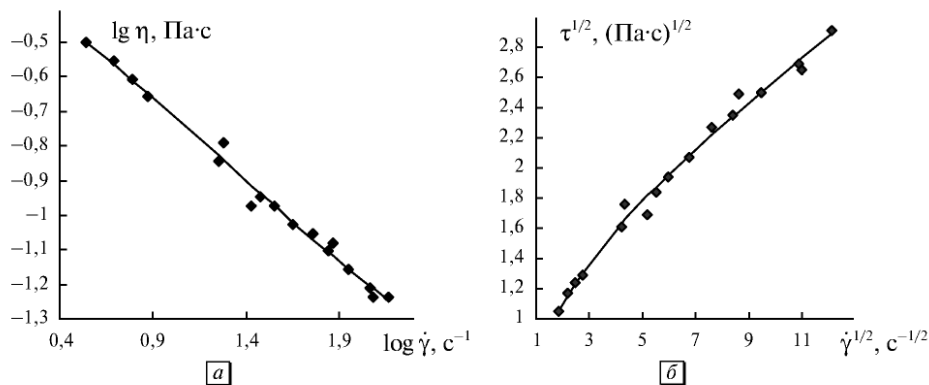


Рис. 8.13. Реологические характеристики раствора 1,1 % полиизобутилена в декагидронафталине: *a* — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривые течения в корневых координатах. Данные из работы [200]

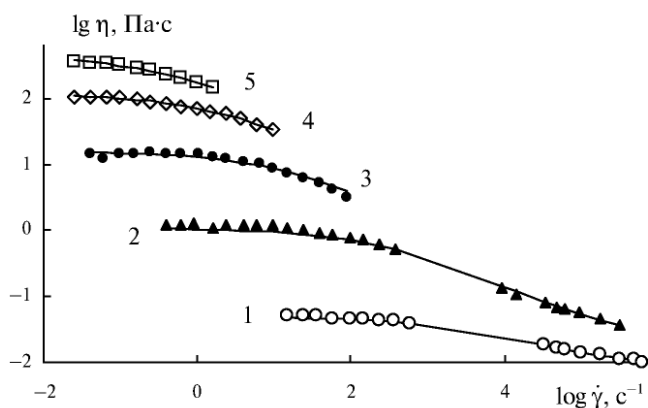


Рис. 8.14. Зависимость вязкости от скорости сдвига раствора поливинилацетата в бензиловом спирте (PVAc-B) в двойных логарифмических координатах. Данные из работы [202]. Пояснения в табл. 8.10

Таблица 8.10. Реологические характеристики раствора поливинилацетата в бензиловом спирте (PVAc-B) при 25 °С

Ф масс г/мл	0,01	0,05	0,1	0,15	0,2
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	14,1	31,8	32	33,1	19,3
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,086	0,14	0,2	0,439	3,97
χ , с ^{-1/2}	102,9	35,2	8,5	3,16	1,09
Номер кривой	1	2	3	4	5

Нужно отметить, что раствор полимера при концентрации 0,1 г/мл (кривая 3) очень плохо поддается аппроксимации обобщенным уравнением течения. Коэффициенты реологического уравнения представлены в табл. 8.10.

В общем, прослеживается тенденция к увеличению коэффициентов $\tau_c^{1/2}$, $\eta_c^{1/2}$ и уменьшению коэффициента χ при увеличении концентрации полимера, за исключением высокой концентрации 0,2 г/мл, где интервал измерений довольно мал, что снижает точность аппроксимации.

8.8. Тиксотропные свойства лиотропных жидких кристаллов

В большинстве работ по реологии растворов полимеров не ставится вопрос о возможных тиксотропных свойствах. Крайне редко упоминается о гистерезисе кривых течения. Однако уже А. Тагер [141] пишет, что равновесие в растворах полимеров достигается очень медленно. Тем более тиксотропия должна проявляться в концентрированных растворах, где имеется пространственная флуктуационная сетка, образованная агрегатами (или ассоциатами) макромолекул.

Таким образом, при достаточно большом времени установления равновесия неизбежно проявляются тиксотропные свойства. В жидкокристаллическом состоянии высококонцентрированных растворов полимеров тиксотропия выражена достаточно ярко. В качестве примера рассмотрим раствор синтетического полипептида поли- β -бензил-аспартата (РВА) с молекулярной массой 60000 и массовой концентрацией 33,2% в *m*-крезоле. Он находится в жидкокристаллическом состоянии, демонстрируя характерную текстуру в скрещенных поляроидах [277]. Реологические измерения в системе конус—плоскость показали существенные тиксотропные свойства образца (рис. 8.15, *a*). Их объяснили наличием некоторой структуры ЖК-системы, которая постепенно разрушается по мере увеличения скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и спонтанно восстанавливается при уменьшении $\dot{\gamma}$ или в состоянии покоя. Такого обычного объяснения петли гистерезиса кривых вязкости, не подкрепленное конкретными представлениями о структуре системы и о механизме течения.

Покажем, что неньютоновское поведение жидкокристаллической фазы РВА согласуется с обобщенной моделью течения. Для этого представим экспериментальные данные [278] в корневых координатах (рис. 8.15, *b*) и проведем аппроксимацию обобщенным уравнением течения. Отметим, что точки при наиболее высокой скорости сдвига (625 с^{-1}) исключены из аппроксимации, поскольку при этой скорости осуществлялся продолжительный сдвиг до достижения низкой постоянной вязкости. Остальные значения вязкости получены пошаговым увеличением скорости сдвига (5 шагов на декаду), к сожалению, без указания скорости сканирования или времени единичного измерения.

Коэффициенты обобщенного уравнения течения показаны в табл. 8.11.

В опыте 1 \uparrow уменьшается вязкость исходного образца РВА, и кривая течения описывается обобщенным уравнением течения несмотря на то, что состояние течения явно отклоняется от равновесного состояния. Ранее мы называли такое состояние течения квазиравновесным (гл. 4). После длительного

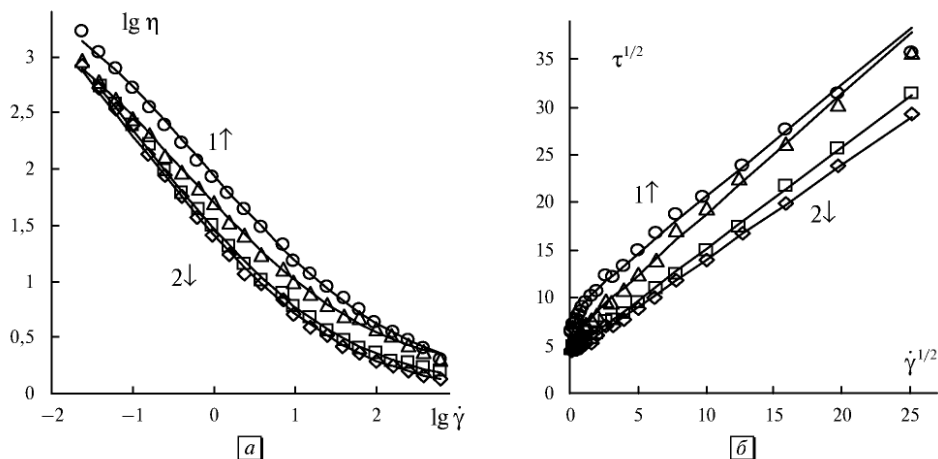


Рис. 8.15. Реологические характеристики раствора РВА в *m*-крезоле ($M = 60000$) в ЖК-фазе при массовой концентрации 33,2% в опытах с увеличением скорости сдвига $1\uparrow$ (круги), с уменьшением скорости сдвига $2\downarrow$ (ромбы), $3\uparrow$ (треугольники), $4\downarrow$ (квадраты): а) зависимость вязкости от скорости сдвига; б) кривые течения в корневых координатах. Данные из [277]

сдвига на скорости 625 с^{-1} измерения производятся при уменьшении скорости (опыт $2\downarrow$). Результаты описываются прямой в корневых координатах, что соответствует пластичному поведению образца.

Сразу после этого повторяется опыт с увеличением скорости $3\uparrow$, в котором восстановления структуры не происходит полностью. После нового продолжительного сдвига устанавливается низкая вязкость и проводится опыт $4\downarrow$, по завершении которого система возвращается в состояние, по-видимому, соответствующее равновесию между процессами разрушения и восстановления агрегатов. Может быть, в дальнейших опытах $5\uparrow$ и $6\downarrow$ гистерезис кривых течения существенно уменьшится, но эти опыты не проводились.

Можно предположить, что в опытах с уменьшением скорости после продолжительного сдвига достигается состояние течения, достаточно близкое к равновесному. Различие между парами кривых 1,2 и 3,4 можно объяснить тем, что процесс разрушения-восстановления структуры в опытах $\uparrow\downarrow$ не является полностью обратимым, а жидкокристаллическая система не является гомогенной.

Неориентированные жидкие кристаллы являются структурированными системами, роль агрегатов в которых играют отдельные холестерические

Таблица 8.11. Коэффициенты ОУТ образца РВА в *m*-крезоле

Кривая	$1\uparrow$	$2\downarrow$	$3\uparrow$	$4\downarrow$
$\tau_c^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$	9,0	4,1	6,3	4,4
$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	1,17	0,992	1,26	1,07
χ , $\text{с}^{-1/2}$	0,0950	0	0,077	0
Символ	кружок	ромб	треугольник	квадрат

домены. Поэтому они обладают некоторыми тиксотропными свойствами, что необходимо учитывать при проведении измерений. Реологические свойства описываются обобщенным уравнением течения как в равновесных условиях течения, так и при отклонении от равновесия. Характерные особенности кривых вязкости лиотропных полимерных жидких кристаллов связаны с изменением величины коэффициентов реологического уравнения при изменении концентрации полимера.

8.9. Особенности аппроксимации реологических кривых полимерных растворов

Реологические кривые разнообразных полимерных растворов демонстрируют большое сходство между собой и хорошо описываются в рамках структурной реологической модели. Представляет интерес реологическое поведение растворов полимеров в некоторых частных случаях. Например, может ли обобщенное уравнение течения полностью описать большой интервал скоростей сдвига (например, 5 порядков величины)? Работает ли модель при очень низких скоростях (до 10^{-4} с^{-1})? Каковы возможности аппроксимации при очень высоких скоростях (до 10^6 с^{-1})? Существуют ли общие правила изменения коэффициентов ОУТ при изменении концентрации и температуры?

На рис. 8.16 представлены реологические характеристики раствора полиакриламида в воде на интервале скоростей от $10^{-2,5}$ до $10^{2,5} \text{ с}^{-1}$. Начиная со скорости $0,01 \text{ с}^{-1}$ экспериментальные данные аппроксимируются обобщенным уравнением течения, причем выше скорости 100 с^{-1} на графике наблюдается прямая Кэссона. В то же время в двойных логарифмических координатах можно приближенно описать данные выше $1,5 \text{ с}^{-1}$ степенной зависимостью. Все экспериментальные точки также совмещаются с кривой пятипараметрического

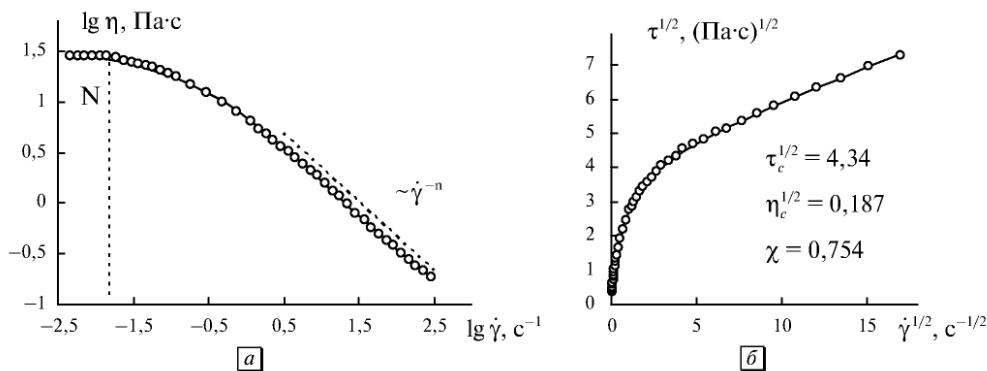


Рис. 8.16. Реологические характеристики раствора 1,62 % полиакриламида в воде (Seragan AP30): *a* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах. Показаны коэффициенты ОУТ, возможный участок ньютоновского течения и интервал применения степенного закона. Данные из работы [130]

уравнения Карро—Яшида. Поскольку весь интервал скоростей сдвига хорошо описывается структурной реологической моделью, то нет необходимости использовать эмпирические уравнения с подгоночными коэффициентами, не имеющими ясного физического смысла.

Водный раствор ксантана был исследован [270] в ротационном вискозиметре с системой конус—плоскость при низких скоростях сдвига (рис. 8.17). Из аппроксимации нами исключены три точки при низких скоростях, показывающие переход к ньютоновскому течению. Режим сдвигового разжижения начинается с низкой скорости $10^{-3,5} \text{ с}^{-1}$ и описывается обобщенным уравнением течения.

В разд. 3.2 уже был представлен раствор нитроцеллюлозы в бутилацетате [29], здесь отметим, что ОУТ справедливо в широком диапазоне измерений, в том числе, для очень высоких скоростей сдвига (рис. 8.18, а).

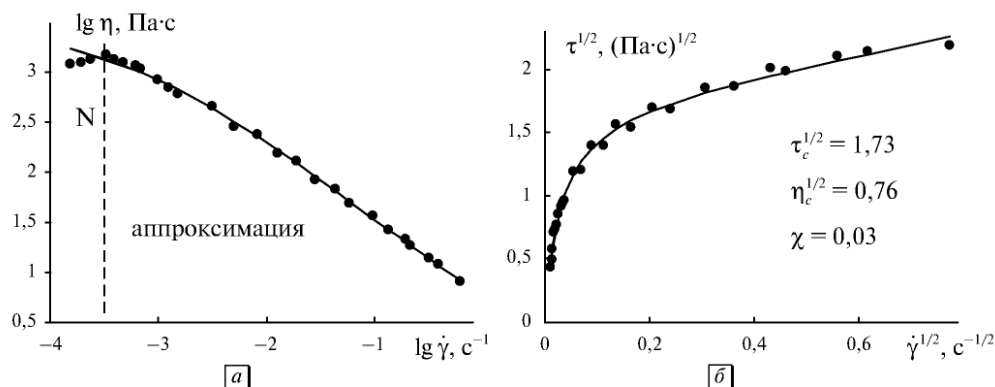


Рис. 8.17. Реологические характеристики 0,5%-ного водного раствора ксантана (0,1 моль/л NaCl) при температуре 294 К: а — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; б — кривые течения в корневых координатах. Показаны коэффициенты ОУТ и возможный участок перехода к ньютоновскому течению. Данные из работы [270]

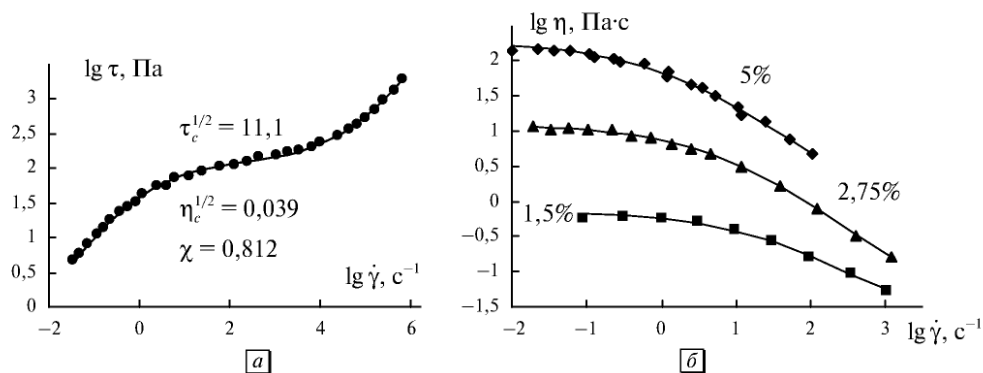


Рис. 8.18. Реологические характеристики растворов полимеров: а — 1% нитроцеллюлозы в бутилацетате; б — λ-каррагинан в воде при различной массовой концентрации

Реологическое поведение раствора λ -каррагинана в воде [271] показано на рис. 8.18, б; рассчитанные значения коэффициентов ОУТ приведены в табл. 8.12. Каррагинан представляет собой линейный сульфатный полисахарид, полученный при переработке морских водорослей. Большие и гибкие макромолекулы способны к образованию гелей.

При аппроксимации ОУТ использовались все экспериментальные точки. При низких скоростях прослеживается тенденция к ньютоновскому поведению. С увеличением концентрации биополимера увеличиваются коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ и коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ и уменьшается коэффициент компактности χ .

Структурная часть вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$ (в пределе нулевой скорости) также увеличивается с концентрацией. Такое поведение коэффициентов ОУТ вполне согласуется со структурной реологической моделью. Уменьшение коэффициента χ с увеличением концентрации полимера свидетельствует об уменьшении вероятности спонтанного разрыва зацеплений.

Несколько отличается поведение водных растворов натрия карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида [272], показанное на рис. 8.19; рассчитанные значения коэффициентов ОУТ приведены в табл. 8.13. При аппроксимации ОУТ использовались только явные участки сдвигового разжижения.

С увеличением концентрации полимера увеличиваются коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ и коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$, коэффициент компактности χ

Таблица 8.12. Реологические характеристики раствора λ -каррагинана в воде

Ф масс %	5	2,75	1,5
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	19,3	11,0	5,04
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,539	0,111	0,104
χ , с ^{-1/2}	1,47	3,19	6,64
$\tau_c^{1/2}/\chi$	13,1	3,45	0,759

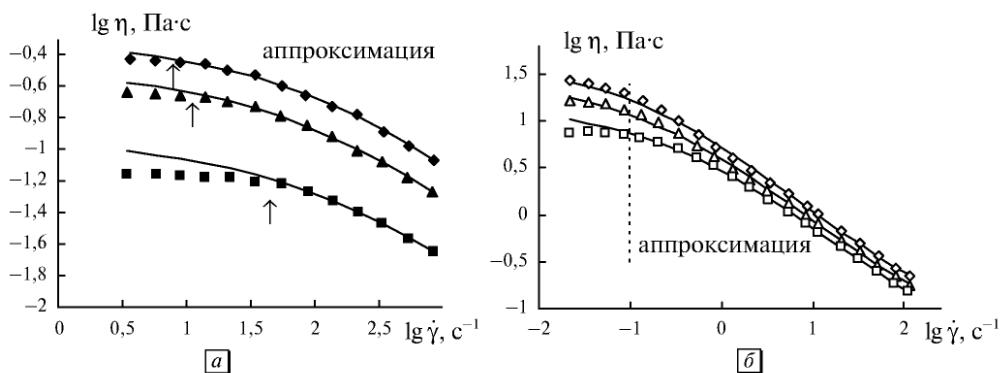


Рис. 8.19. Реологические характеристики водных растворов полимеров при температуре 23,6 °С и различной массовой концентрации: а — натрий карбоксиметилцеллюлозы, стрелки указывают границы аппроксимации; б — полиакриламид, указан район аппроксимации. Пояснения в табл. 8.13. Данные из работы [272]

Таблица 8.13. Реологические характеристики водных растворов натрия карбоксиметилцеллюлозы (Hercules Powder, СМС-7Н) и полиакриламида (Dow Chemicals, Separan MG-700) при различной массовой концентрации

Система	натрий карбоксиметилцеллюлоза			полиакриламид		
Ф масс %	1,0	0,75	0,5	0,7	0,6	0,5
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	10,7	7,66	4,98	3,07	2,80	2,75
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,059	0,057	0,041	0,203	0,177	0,146
χ , с ^{-1/2}	16,6	14,9	16,5	0,473	0,547	0,749
$\tau_c^{1/2}/\chi$	0,642	0,514	0,301	6,49	5,12	3,67
Кривые	1	2	3	1	2	3

уменьшается в растворе полиакриламида; но в растворе натрия карбоксиметилцеллюлозы χ практически не меняется, то есть не изменяется степень компактности ассоциатов макромолекул, связанная с вероятностью спонтанного разрыва зацеплений.

Наиболее затрудняют анализ кривых течения два обстоятельства: неравновесное состояние течения, особенно при низких скоростях; неоднозначность выбора интервалов аппроксимации данных реологическим уравнением. Чтобы уменьшить эти затруднения, желательно представить данные в разных системах координат, как показано на рис. 8.20.

В оригинальной работе [130] приведена таблица реологических данных, взятая из работы [34] (табл. 8.2). Нами эти данные уже использовались для проверки ОУТ при аппроксимации на всем интервале измерений (см. табл. 8.1 и рис. 8.2). В работе [130] график был условно разделен на две части, где два участка кривых аппроксимировались степенным законом (рис. 8.20, а).

Мы использовали ОУТ (рис. 8.20, б) для аппроксимации данных только на участке высоких скоростей (выше 3 с^{-1}); при низких скоростях монотонная зависимость нарушается, что хорошо видно на графике (рис. 8.20, в). Предполагаем, что при низких скоростях в этом опыте не успевает установиться равновесное состояние течения. Поэтому исключение из аппроксимации области низких скоростей приводит к более точным значениям коэффициентов ОУТ.

Рассмотрим реологическое поведение водных растворов полимеров, которые применяются при вытеснении нефти из пластов для улучшения нефтеотдачи, в данном случае гидролизованный полиакриламид (Alcoflood polymer) и биополимер полисахарид ксантан [273]. Экспериментальные результаты, полученные на вискозиметре с системой конус—плоскость, показаны на рис. 8.21 и 8.22. В статье [273] экспериментальные данные аппроксимируются либо степенным законом, либо уравнением Кэссона на всем интервале измерений.

Используя обобщенное уравнение течения, легко увидеть, что раствор ксанта хорошо описывается ОУТ на всем диапазоне скоростей сдвига, а раствор полиакриламида демонстрирует два участка течения (рис. 8.21 и 8.22). Коэффициенты ОУТ приведены в табл. 8.14.

Примечательно, что для раствора полимера AF1285 на участке низких скоростей наблюдается прямая Кэссона, то есть пластичное течение, а при

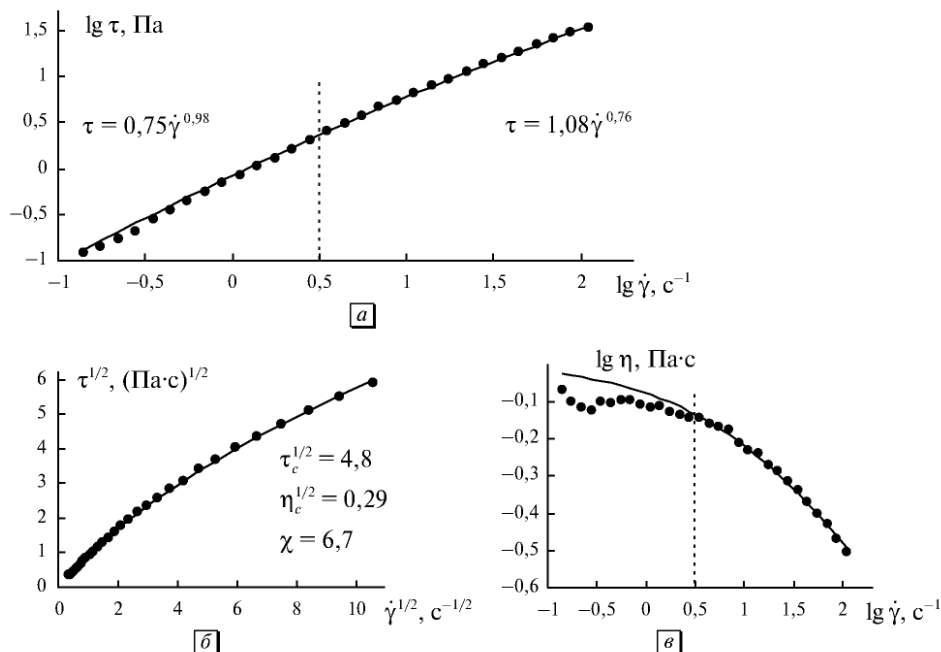


Рис. 8.20. Реологические характеристики водного раствора полимера при температуре 291 К: *a* — кривые течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривые течения в корневых координатах; *в* — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах. Показаны коэффициенты ОУТ и граница раздела между равновесным состоянием псевдопластичного течения и возможным неравновесным участком при низких скоростях. Приведены два уравнения Оствальда, приближенно описывающие участки высоких и низких скоростей сдвига. Данные из работы [130]

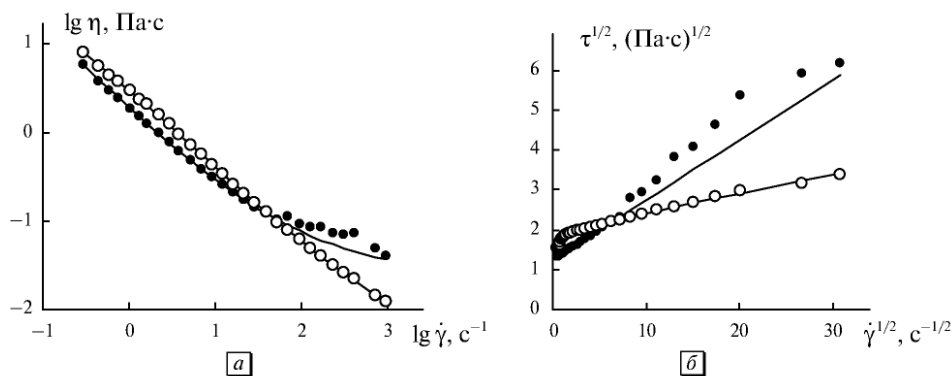


Рис. 8.21. Реологические характеристики при температуре 22°C 0,5%-ного водного раствора ксантана KelzanXanthan (кружки) и 0,5%-ного водного раствора сополимера полиакриламида AF1285 (точки): *a* — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривые течения в корневых координатах. Коэффициенты ОУТ приведены в табл. 8.14. Данные из работы [273]

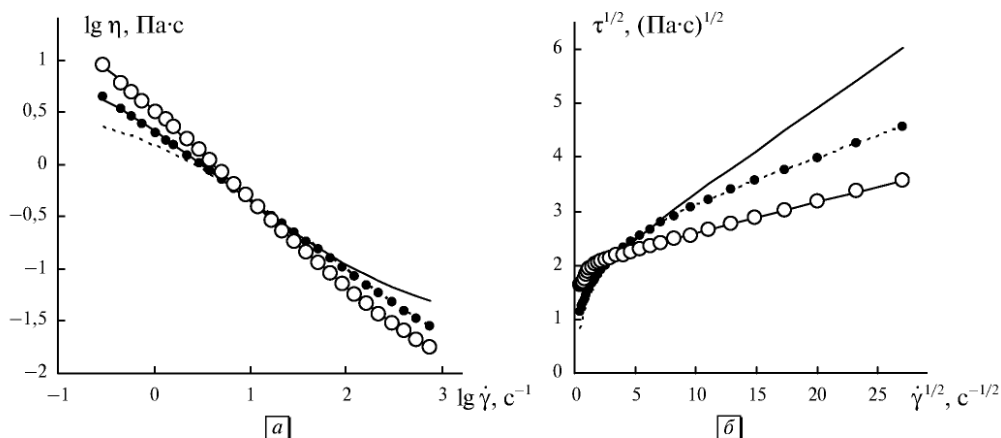


Рис. 8.22. Реологические характеристики при температуре 22 °С 0,5%-ного водного раствора ксантана SigmaXanthan (кружки) и 0,5%-ного водного раствора сополимера полиакриламида AF1235 (точки): *а* — кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* — кривые течения в корневых координатах. Коэффициенты ОУТ приведены в табл. 8.14. Пунктирная линия отображает ОУТ при высоких скоростях сдвига. Данные из работы [273]

повышении скорости появляется тенденция к другому режиму течения. Такой режим с более высоким значением χ наблюдается в растворе полимера AF1235 (рис. 8.22).

Два раствора ксантана, полимер для которых был получен от разных производителей, имеют сходное реологическое поведение с практически одинаковыми коэффициентами ОУТ. Два раствора полиакриламида различной маркировки имеют сходное реологическое поведение на участке низких скоростей сдвига (табл. 8.14).

Трудности при описании кривой течения на большом интервале скоростей сдвига возникают, если отсутствует заметный переходный участок между режимами течения на высоких и низких скоростях сдвига. Покажем возможные способы аппроксимации данных на примере течения 0,25%-ного водного

Таблица 8.14. Реологические характеристики водных растворов: сополимеров полиакриламида (AF1235, AF1285) и биополимера ксантан (KelzanXanthan, SigmaXanthan) с массовой концентрацией 0,5% при 22 °С

Раствор полимера	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\tau_c^{1/2}/\chi$
AF1285 низкие скорости	1,23	0,151	0	∞
AF1235 низкие скорости	1,84	0,156	0,423	4,34
AF1235 высокие скорости	2,68	0,074	1,31	2,03
KelzanXanthan	1,97	0,047	0,170	11,6
SigmaXanthan	2,08	0,056	0,174	11,9

Таблица 8.15. Зависимость вязкости от скорости сдвига 0,25%-ного водного раствора ксантана [132]

$\dot{\gamma}$, с^{-1}	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1
η , Па·с	11,048	10,498	8,3117	6,9935	3,8040	2,6928	1,0591	0,68415
$\dot{\gamma}$, с^{-1}	5	10	50	100	500	1000	5000	
η , Па·с	0,23916	0,15108	0,052236	0,03336	0,012436	0,0084707	0,0040869	

раствора ксантана (табл. 8.15), где интервал скоростей сдвига более шести порядков величины [132].

Ранее (разд. 3.10) уже было отмечено, что различные способы расчета суммы квадратов разностей (СКР) позволяют достичь наибольшего сходства теории и эксперимента или на интервале высоких скоростей, или на интервале низких скоростей, или на всем интервале скоростей сдвига, но с меньшей точностью.

Результаты аппроксимации этих реологических данных показаны на рис. 8.23, коэффициенты ОУТ приведены в табл. 8.16.

Результаты расчета (табл. 8.16) показывают, что точность аппроксимации в данном случае существенно возрастает при разделении интервала измерений на две части.

В этой главе представлены реологические кривые различных полимерных растворов как с гибкими, так и с жесткими макромолекулами, в том числе высококонцентрированных растворов, где образуются лиотропные жидкие кристаллы.

Гораздо чаще, чем в суспензиях, в растворах наблюдается значительное ньютоновское плато при низких скоростях сдвига. Сосуществование этих двух режимов течения (ньютоновское течение и состояние сдвигового разжижения) можно объяснить следующим образом.

Допустим, что в результате теплового движения возникают и разрушаются зацепления макромолекул. При динамическом равновесии существуют

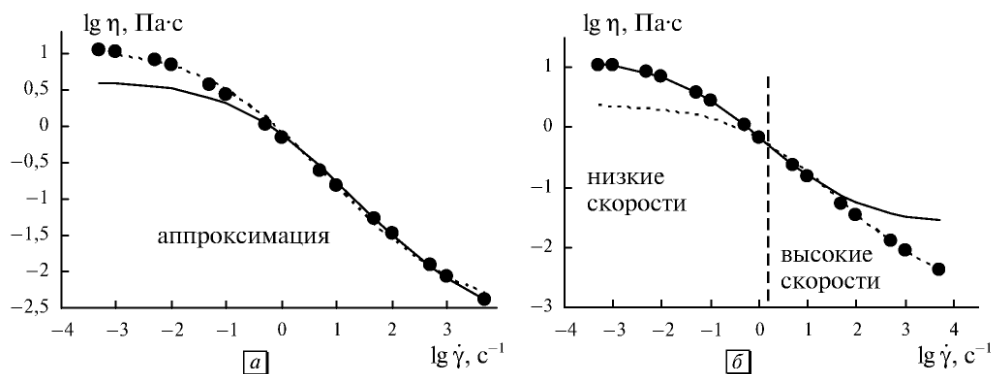


Рис. 8.23. Реологические характеристики 0,25%-ного водного раствора ксантана: *а* — аппроксимация на всем диапазоне скоростей сдвига, сплошная линия для $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$, пунктирная линия для $СКР = \sum (\lg \eta - \lg \eta_{расч})^2$; *б* — отдельные аппроксимации для высоких скоростей (пунктирная) и низких (сплошная линия) при $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$. Пояснения в табл. 8.16. Данные из работы [132]

Таблица 8.16. Результаты аппроксимации экспериментальных данных для 0,25%-ного водного раствора ксантана. Показан способ расчета СКР, и указаны интервалы аппроксимации

Условия аппроксимации	$\sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ по всем точкам	$\sum (\lg \eta - \lg \eta_{расч})^2$ по всем точкам	$\sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ низкие скорости	$\sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ высокие скорости
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	1,44	1,12	0,824	1,54
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,045	0,056	0,156	0,043
χ , с ^{-1/2}	0,718	0,337	0,235	1,04
$\tau_c^{1/2}/\chi$	2,01	3,33	3,51	1,48
СКР	0,069	0,050	0,000041	0,0231

ассоциаты различных размеров; каждый ассоциат можно представить в виде участка сетки сцепленных макромолекул. Эти ассоциаты непрерывно возникают и исчезают, то есть являются мгновенными образованиями. Средний размер ассоциатов остается постоянным при данной скорости; он увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе.

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

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

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

Достаточно часто наблюдается аномальное снижение экспериментальных значений τ (и, соответственно, величины η) при очень высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$, особенно при высоких концентрациях полимера (возможный срыв течения). Если допустить, что аномальное снижение величины τ при очень высоких скоростях не является приборным эффектом, то срыв течения можно объяснить смещением состояния равновесия всей системы при резком уменьшении количества зацеплений между макромолекулами. Действительно, в условиях срыва течения вязкость резко снижается, и ее значения начинают приближаться



к рассчитанной величине коэффициента вязкости Кэссона, то есть к теоретической вязкости полностью разрушенной структуры, где зацепления отсутствуют.

Анализ экспериментальных данных показал, что нет принципиальной разницы в реологическом поведении растворов полимеров с жесткими и гибкими макромолекулами. Особенности течения описываются в рамках обобщенной модели течения. Кривые течения лиотропных полимерных жидких кристаллов также описываются обобщенным уравнением течения (ОУТ). Использование ОУТ при интерпретации кривых течения позволяет выделить на большом интервале измерений участки с различным режимом течения.

Заключение

Обобщенное уравнение течения (ОУТ) описывает потери энергии при обтекании макромолекул и их ассоциатов вязкой средой растворителя. В жидкокристаллическом состоянии роль ассоциатов выполняют группировки взаимно ориентированных макромолекул (жидкокристаллические домены). Снижение вязкости обусловлено постепенным разрушением ассоциатов макромолекул (или доменов). В анизотропном состоянии системы часто наблюдается разделение кривой течения на две части, где коэффициенты ОУТ имеют различные значения. Изменение величины коэффициентов ОУТ при увеличении концентрации полимера приводит к возникновению максимума в области перехода от изотропного к анизотропному состоянию вещества.

Структурная реологическая модель объясняет реологическое поведение растворов полимеров с макромолекулами — жесткими стержнями (производные целлюлозы, полипептиды, ксантан и др.) и поведение полимеров с гибкими макромолекулами (полиакриламид, полиизобутилен, поливинилацетат и др.).

ГЛАВА 9

ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ И ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Расплавы полимеров демонстрируют неньютоновское течение на определенном интервале скоростей сдвига. Ранее было показано (гл. 3 и 5), что вязкое поведение расплавов отдельных полимеров в принципе не отличается от поведения растворов полимеров и многих суспензий. В полном соответствии со структурной моделью кривая течения разделяется на ньютоновский участок, участок сдвигового разжижения (пластичное или псевдопластичное течение) и участок срыва течения.

В этой главе будет рассмотрена вязкость некоторых расплавов полимеров, а также реологическое поведение термотропных жидких кристаллов. Эти вещества объединяет то, что в них трудно выделить дисперсную фазу и окружающую дисперсионную среду. Тем не менее их реологическое поведение описывается структурной реологической моделью.

9.1. Обобщенная модель течения и температурная зависимость вязкости расплавов полимеров

В структурной реологической модели снижение вязкости объясняется разрушением агрегатов частиц, находящихся в непрерывной дисперсионной среде. В расплаве полимера роль агрегата или ассоциата выполняют макромолекулы, связанные зацеплениями. Таким образом, расплав полимера необходимо рассматривать как особую дисперсную систему.

Выделим группу макромолекул, связанных зацеплениями, которая способна некоторое малое время двигаться как единое целое. Будем рассматривать такую группу как ассоциат макромолекул — единицу течения. Окружающие макромолекулы играют роль сплошной внешней среды, суммарное сопротивление которой описывается ньютоновской вязкостью. С увеличением скорости сдвига среднее число зацеплений уменьшается, что соответствует уменьшению числа и размеров ассоциатов.

При этих допущениях становится возможным описывать участок снижения вязкости с помощью обобщенной модели течения. Для расчета будем использовать обобщенное уравнение течения (ОУТ) в виде:

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

Это уравнение справедливо только для участка спада вязкости с ростом скорости сдвига, где одновременно возрастает напряжение сдвига (то есть для случая пластичного или псевдопластичного поведения системы).

Поэтому в интервал аппроксимации нельзя включать участки ньютоновского течения как при низкой, так и при высокой скоростях сдвига. Кроме того, не следует включать участок срыва течения при высокой скорости сдвига, где напряжение сдвига τ перестает монотонно увеличиваться с ростом скорости сдвига, приобретает постоянное значение или даже снижается.

Важной характеристикой, необходимой для осуществления технологических процессов, является температурная зависимость вязкости расплавов полимеров. Ранее (разд. 5.4) было показано, что зависимость коэффициентов $\eta_c^{1/2}$ и χ от абсолютной температуры T является экспоненциальной. Трудности при интерпретации температурной зависимости коэффициентов ОУТ возникают, если имеется большой разброс экспериментальных точек и сложно выделить отдельные режимы течения на полном интервале скоростей сдвига.

В работе [274] приведены табличные данные (табл. 9.1) для вязкости расплава полимера на достаточно широком интервале температур. Эти данные предназначались для расчета обобщенной кривой вязкости расплава полимера и температурно-временной суперпозиции.

Будем использовать эти реологические данные для определения температурной зависимости коэффициентов реологического уравнения, построения обобщенной кривой в приведенных координатах и температурно-инвариантной кривой течения (температурно-временной суперпозиции).

Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения (ОУТ) представлены на рис. 9.1 и в табл. 9.2. Значение минимальной суммы квадратов разностей $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ также приведено в табл. 9.2.

Кривые течения, включающие подгонку по всем трем коэффициентам, представлены на графиках (рис. 9.1) пунктирной линией. Видно, что кривая при температуре 503 К отличается по форме от двух соседних кривых течения. Кроме того, рассчитанные значения коэффициентов реологического уравнения изменяются нерегулярно с ростом температуры, к чему нет видимых оснований.

Таблица 9.1. Экспериментальные данные для расплава образца полимера **P** при различных температурах [274]

	463 К	503 К	543 К
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$
50	1933	1433,4	1128,4
100	1231,6	924,8	723,5
200	771,5	615,3	452
500	400,4	337,5	244,8
1000	245,2	200	151,6
2000	145,2	115,3	90,7
3500	108,9	70,7	58,2

Колебания величины $\tau_c^{1/2}$ скорее всего связаны с особенностями численного расчета; их трудно сопоставить с реальными изменениями в расплаве полимера. Более того, в структурной модели течения коэффициент агрегации τ_c пропорционален силе сцепления между контактирующими частицами или макромолекулами в участках зацепления. Сила сцепления вряд ли будет существенно изменяться при сравнительно небольшом увеличении температуры.

Поэтому, выбирая постоянное значение коэффициента $\tau_c^{1/2}$, рассчитаем скорректированные значения других коэффициентов реологического уравнения (три правые колонки в табл. 9.2). Скорректированные кривые течения представлены сплошной линией на рис. 9.1.

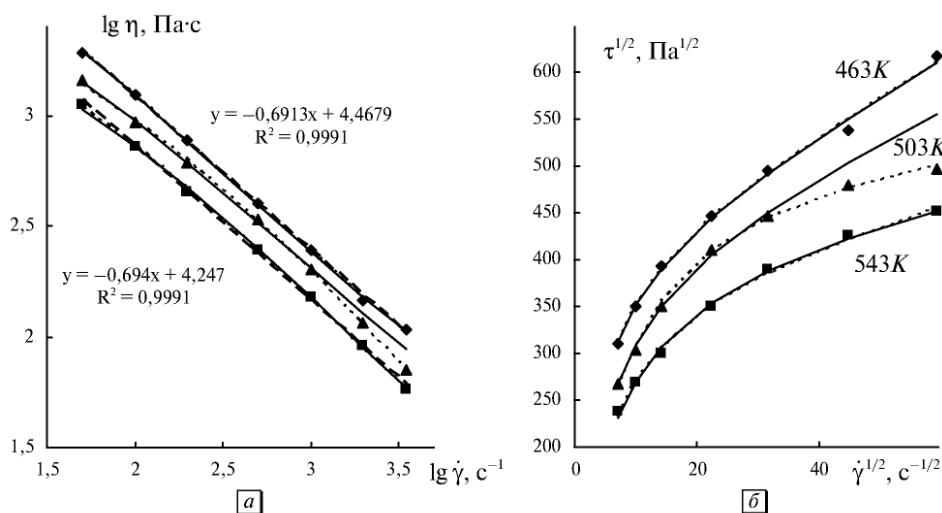


Рис. 9.1. Кривые течения расплава полимера *P*, использованные в дальнейшем для построения температурно-временной суперпозиции. Данные представлены в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Показаны уравнения двух трендов-прямых, соответствующие степенному закону. Экспериментальные данные из [274]

Таблица 9.2. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [274] для расплава полимера *P*

Температура, К	463 К	503 К	543 К	463 К	503 К	543 К
$\tau_c^{1/2}$, $\text{Pa}^{1/2}$	412,6	537,6	391,1	410	410	410
$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Pa}\cdot\text{s})^{1/2}$	3,70	0,40	1,63	3,74	2,98	1,36
χ , $\text{s}^{-1/2}$	3,12	7,63	5,40	3,05	4,72	6,02
$\eta^{1/2}(0)$, $(\text{Pa}\cdot\text{s})^{1/2}$	135,9	70,9	74,0	138,0	89,8	69,5
<i>СКР</i>	216,1	97,9	94,6	216,7	65,7*	111,9

* Сумма квадратов разностей уменьшилась, поскольку две последние точки исключены из повторной аппроксимации. Они предположительно соответствуют началу срыва течения

На рис. 9.1, а штриховой линией показаны линейные зависимости, соответствующие степенному закону: $\lg \eta = n \lg \dot{\gamma} + \lg A$. Величина коэффициентов уравнения Оствальда показана на графике в уравнениях трендов.

Степенной закон имеет ряд достоинств. Он хорошо описывает кривые течения многих систем в достаточно широких диапазонах скоростей, включает в себя только два параметра и переходит в закон Ньютона при $n = 1$.

Степенной закон удобен при расчете течения в трубах и необходим при анализе реологических данных, полученных в капиллярах, а именно: при пересчете экспериментальных данных к простому сдвиговому течению.

Недостатки степенного закона состоят в том, что он является сугубо эмпирическим и приводит к физически нереальным значениям вязкости в предельных случаях. Для псевдопластичной жидкости ($n < 1$) при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ вязкость $\eta(0) \rightarrow \infty$, при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ вязкость $\eta_{\infty} \rightarrow 0$. Кроме того, степенной закон не описывает полностью весь интервал скоростей сдвига, в котором значение вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ уменьшается.

При наблюдающемся разбросе экспериментальных точек трудно говорить о точности определения величины коэффициентов реологического уравнения. Однако очевидна температурная зависимость коэффициентов после коррекции данных; если величина $\tau_c^{1/2}$ постоянна, то χ увеличивается с ростом температуры, а коэффициенты вязкости $\eta_c^{1/2}$ и $\eta^{1/2}(0)$ уменьшаются. Конечно, для определения точной функциональной зависимости требуется большее количество экспериментальных точек.

В рамках обобщенной модели течения объясняется существование обобщенных кривых течения в приведенных координатах и возможность температурно-временной суперпозиции. Как было показано в гл. 5, при условии $\eta_{\infty}^{1/2}/\eta^{1/2}(0) \ll 1$ обобщенное уравнение течения принимает вид

$$\left[\frac{\eta}{\eta(0)} \right]^{1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}$$

При построении кривых вязкости в приведенных координатах $\eta/\eta(0)$ vs $\dot{\gamma}/\chi^2$ все экспериментальные точки окажутся на одной обобщенной кривой при соблюдении условий вывода этого приближенного уравнения. При условии постоянства величины $\tau_c^{1/2}$ используется уравнение

$$\left(\frac{\eta}{\eta(0)} \right)^{1/2} \approx \frac{1}{1 + \frac{\eta^{1/2}(0)}{\tau_c^{1/2}} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}}.$$

Таким образом, величины $\eta/\eta(0)$ и $\eta(0)\dot{\gamma}$ также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты. Уравнение температурно-временной суперпозиции к определенной температуре приведения T_{np} имеет вид:

$$\frac{\eta^{1/2} b_T}{\eta_T^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + a_T \dot{\gamma}^{1/2} / \chi_T}.$$

Здесь имеются факторы сдвига по температуре: $b_T = \eta_T^{1/2}(0)/\eta^{1/2}(0)$, $a_T = \chi_T/\chi$.

В результате значения вязкости $\eta' = \eta b_T^2$ и скорости сдвига $\dot{\gamma}' = \dot{\gamma} a_T^2$, полученные для любой температуры образца, находятся на одной кривой вязкости, которая получена для температуры приведения $T_{пр}$. Геометрически эта операция сводится к смещению кривых вязкости на величину $\lg(a_T^2)$ и $\lg(b_T^2)$ на графике $\lg \dot{\gamma}' - \lg \eta'$. Приведенные значения вязкости η' (при приведенной величине скорости сдвига $\dot{\gamma}'$) можно считать реально существующими, если для всех рассмотренных температур реологическое поведение описывается обобщенным уравнением течения.

Обобщенные кривые вязкости (master curve) и температурно-инвариантная кривая для расплава полиэтилена **P**, описанного в работе [274], представлены на рис. 9.2.

Рассмотрим другой вид полимера — блок-сополимеры бутадиена со стиролом [275]. Идеально блочный сополимер D содержит 24,4% стирола в сополимере и в блоках. Кривые вязкости и кривые течения представлены на рис. 9.3. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения показаны в табл. 9.3 (левые колонки) и штриховыми линиями на рис. 9.3. Небольшие колебания величины $\tau_c^{1/2}$ позволяют установить среднее постоянное значение и провести новую процедуру аппроксимации с двухпараметрическим уравнением (правые колонки табл. 9.3 и сплошные линии на рис. 9.3). Легко видеть, что кривые вязкости и кривые течения, рассчитанные до и после коррекции, практически совпадают.

В случае полимера D имеются четыре значения температуры, которые можно использовать для анализа температурной зависимости коэффициентов. После коррекции коэффициент $\tau_c^{1/2}$, характеризующий силу сцепления между макромолекулами, установлен постоянным. Коэффициент χ , пропорциональный вероятности спонтанного разрыва зацепления, увеличивается по экспоненте с ростом температуры (рис. 9.4, а); коэффициент $\eta_c^{1/2}$, характеризующий вязкость системы без зацеплений макромолекул, уменьшается по экспоненте с ростом температуры (рис. 9.4, б). Структурная часть вязкости τ/χ^2 уменьшается с температурой по экспоненте, отражая соответствующий рост χ (рис. 9.4, в).

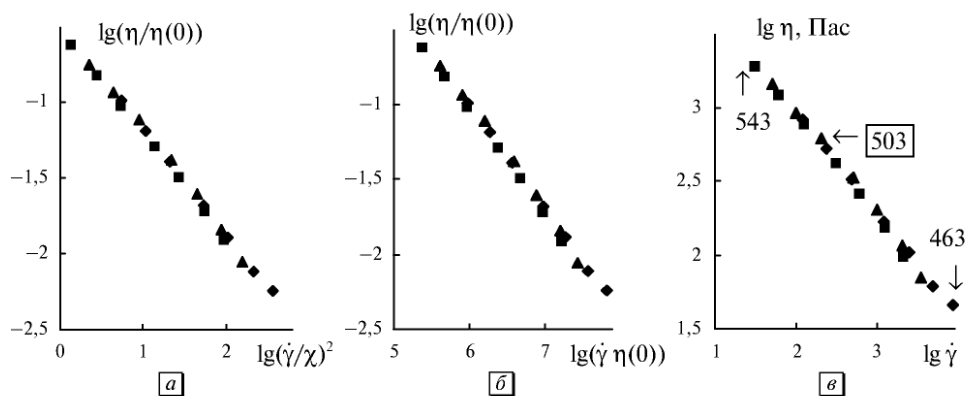


Рис. 9.2. Обобщенные кривые для расплава полимера **P**, представленные в различных приведенных координатах (а, б), и температурно-временная суперпозиция (в). Температура 463 К — ромб, 503 К — треугольник, 543 К — квадрат, выделена температура приведения $T_{пр} = 503$ К

Предельное нулевое значение вязкости $\eta(0)$ изменяется аналогично (рис. 9.4, в). Можно считать, что значение нулевой вязкости $\eta(0)$ фактически определяется структурной частью вязкости τ_c/χ^2 , поскольку величина $\eta_c^{1/2}$ очень мала.

Изотактический полипропилен [276] представлен кривыми вязкости и кривыми течения на рис. 9.5. Результаты расчета приведены в табл. 9.4.

При выборе фиксированного значения $\tau_c^{1/2}$ две экспериментальные точки при самых низких скоростях сдвига исключены из аппроксимации. Ни изменение величины $\tau_c^{1/2}$, ни уменьшение интервала аппроксимации не влияет на характер кривых течения; они практически совпадают на графиках (рис. 9.5). Температурные зависимости коэффициентов уравнения нулевой и структурной вязкости показаны на рис. 9.6. Если согласиться с тем, что коэффициент агрегации τ_c не зависит от температуры в изученных интервалах температур, то

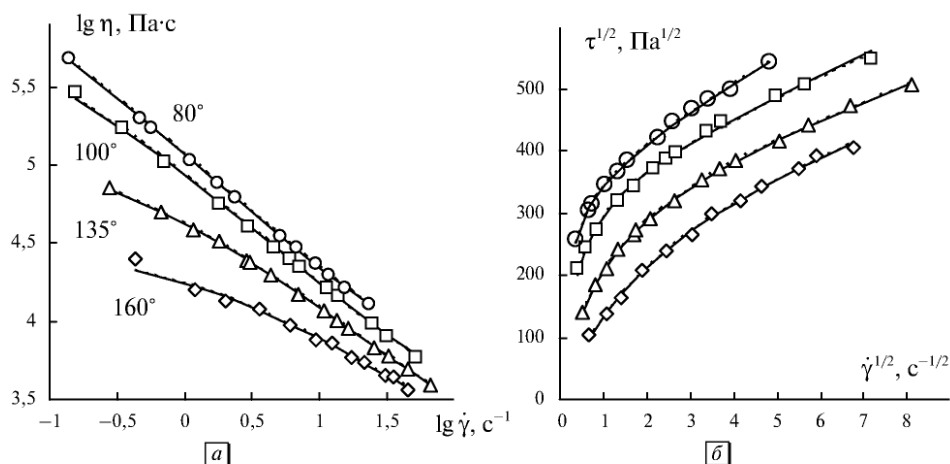


Рис. 9.3. Кривые течения расплава идеально блочного сополимера (образец D) в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Экспериментальные данные из [275]

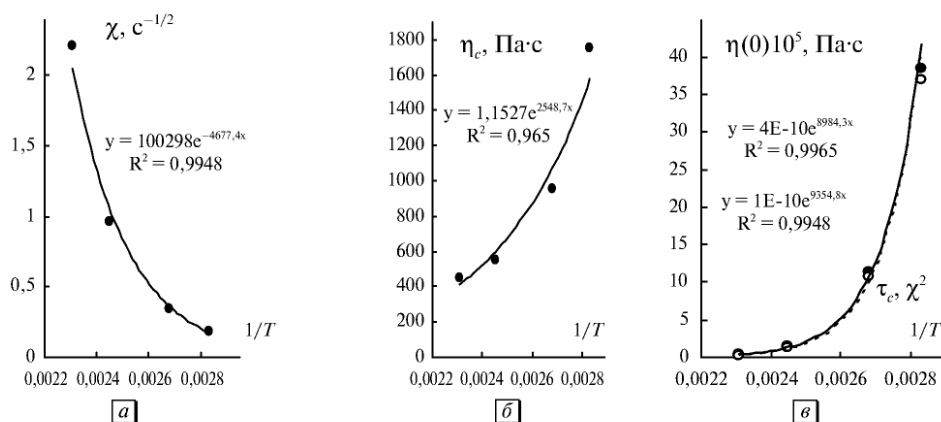


Рис. 9.4. Температурные зависимости коэффициентов обобщенного уравнения течения для полимера D: χ (а), η_c (б); значения нулевой вязкости $\eta(0)$ — сплошная линия и структурной вязкости τ_c/χ^2 — пунктирная линия (в)

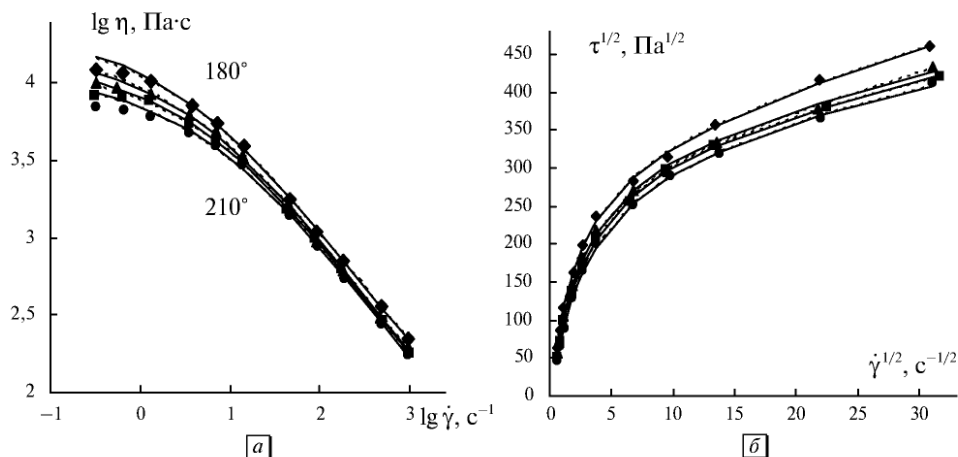


Рис. 9.5. Кривые течения расплава изотактического полипропилена в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Экспериментальные данные из [276]. Кривые получены с помощью обобщенного уравнения течения, использованы коэффициенты из табл. 9.4 при различных значениях $\tau_c^{1/2}$ (пунктирная линия) и при постоянном среднем значении $\tau_c^{1/2}$ (сплошная линия)

Таблица 9.3. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [275] для расплава полимера D

Температура, °C	160	135	100	80	160	135	100	80
$\tau_c^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$	352,7	357,0	356,0	357,0	357	357	357	357
$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	21,7	23,6	30,3	41,8	21,3	23,5	30,8	41,8
χ , $\text{с}^{-1/2}$	2,2	0,96	0,34	0,19	2,2	0,96	0,35	0,19
$\eta^{1/2}(0)$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	183,8	395,0	1086,0	1961,5	183,0	395,2	1063,0	1962,7
СКР	284,5	74,5	374,7	93,3	284,6	48,9	289,8	93,3

Таблица 9.4. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [276] для расплава изотактического полипропилена

Температура, °C	180	190	200	210	180	190	200	210
$\tau_c^{1/2}$, $\text{Па}^{1/2}$	350,4	334,1	359,8	348,8	349	349	349	349
$\eta_c^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	4,43	3,93	2,98	3,01	4,44	3,44	3,27	2,98
χ , $\text{с}^{-1/2}$	2,45	2,60	3,21	3,36	2,39	2,77	3,01	3,32
$\eta^{1/2}(0)$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$	147,4	132,4	114,9	106,8	150,4	129,3	119,1	108,2
СКР	193,4	178,8	87,9	161,1	136,7	181,0	57,3	115,4

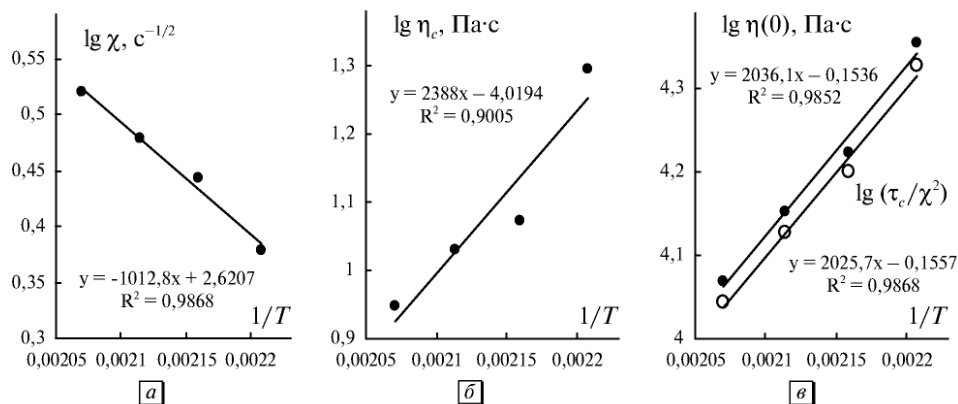


Рис. 9.6. Температурные зависимости коэффициентов обобщенного уравнения течения для расплава полипропилена: χ (а), η_c (б); значений нулевой вязкости $\eta(0)$ и структурной вязкости τ_c/χ^2 (в)

становится понятным, что температурная зависимость структурной вязкости целиком определяется зависимостью коэффициента χ .

В то же время величина χ растет с ростом температуры, поскольку увеличивается вероятность спонтанного разрыва зацеплений, то есть отрыва одной макромолекулы от другой. Экспоненциальные зависимости χ и предельной вязкости η_c соответствуют закону Аррениуса.

9.2. Особенности интерпретации сложного реологического поведения

Структурная реологическая модель предполагает различные режимы течения на большом интервале скоростей сдвига. В этом случае весь интервал измерений нельзя описать одним реологическим уравнением. Рассмотрим ситуацию, когда между режимом ньютоновского течения и режимом псевдопластичного течения имеется большой переходный участок (рис. 9.7). Это обстоятельство резко сужает интервал аппроксимации экспериментальных данных трехпараметрическим обобщенным уравнением течения: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$.

В то же время использование эмпирического уравнения Карро—Яшида с пятью подгоночными коэффициентами $\eta = \tau_y / (\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_\infty$ позволяет распространить аппроксимацию на большой интервал скоростей сдвига, включая явный ньютоновский участок. Возникает вопрос: нужно ли увеличивать число подгоночных параметров, чтобы описать весь интервал измерений одним реологическим уравнением, учитывая, что физический смысл этих подгоночных параметров не определен?

В другом случае псевдопластичное течение начинается с низкой скорости сдвига 1 с^{-1} и занимает интервал скоростей сдвига более четырех порядков величины. В двойных логарифмических координатах, начиная со скорости 10^3 с^{-1} вязкость можно приближенно описать степенным законом (рис. 9.8, а).

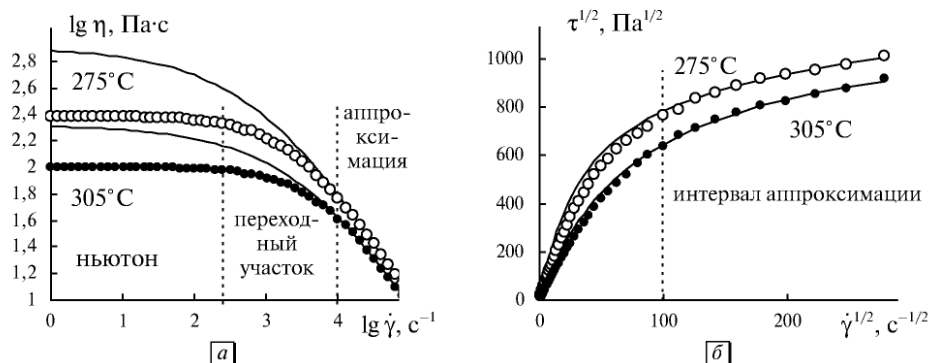


Рис. 9.7. Кривые течения расплава поликарбоната (LEXANSP1010): представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Коэффициенты обобщенного уравнения течения представлены в табл. 3. Экспериментальные данные из работы [135]

В корневых координатах аппроксимация ОУТ справедлива вплоть до скорости сдвига 22000 с⁻¹. При более высоких скоростях в корневых координатах проявляется тенденция к явлению срыва течения (рис. 9.8, б). Однако эта тенденция практически незаметна на графике в двойных логарифмических координатах. Поэтому для анализа характера течения желательно рассматривать реологические кривые в трех различных координатных осях: двойные логарифмические $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$; $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ и корневые координаты $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$. Дополнительным доводом в пользу структурной реологической модели является поведение коэффициентов обобщенного уравнения течения (табл. 9.5).

Легко видеть, что с ростом температуры коэффициент агрегации τ_c практически не изменяется, коэффициент вязкости Кэссона η_c уменьшается, а коэффициент компактности χ увеличивается в соответствии с выводами структурной реологической модели.

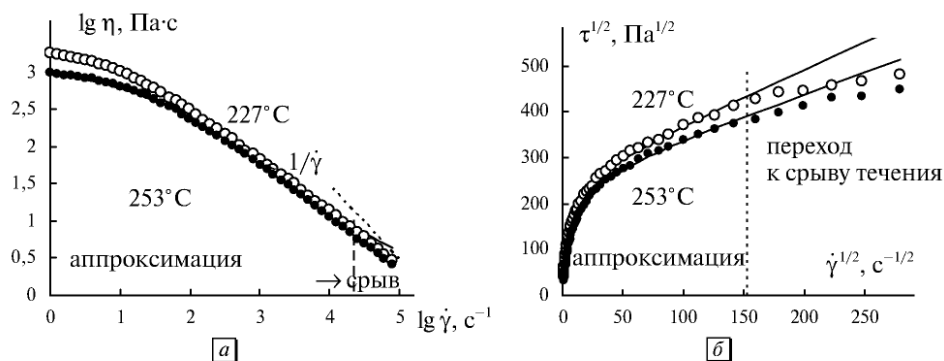


Рис. 9.8. Кривые течения расплава полипропилена (REXFLEX): представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Коэффициенты обобщенного уравнения течения представлены в табл. 9.5. Экспериментальные данные из работы [135]

Таблица 9.5. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для расплавов поликарбоната и полипропилена

Система	Поликарбонат		Полипропилен	
Температура, °C	275	305	227	253
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	1017,2	1152,9	263,1	263,9
$\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2}	0,378	0,047	1,18	0,921
χ , с ^{-1/2}	36,5	80,2	5,60	7,82
$\eta^{1/2}(0)$, (Па с) ^{1/2}	28,3	14,4	48,2	34,7
СКР	138,5	504,4	842,6	285,6

9.3. Течение термотропных жидких кристаллов

Наиболее ярко анизотропные свойства жидких кристаллов проявляются в образцах, ориентированных электрическим и магнитным полями или твердой поверхностью. Вязкость полностью ориентированных жидких кристаллов является тензорной величиной, и ее компоненты измеряются независимо специальными приборами [147]. Насколько нам известно, коэффициенты вязкости в ориентированных образцах не зависят от скорости сдвига. Обычно в литературе сообщают зависимость величины коэффициентов вязкости от температуры.

Обычные реологические исследования в капиллярах или ротационных вискозиметрах проводятся с неориентированными образцами [139]. При этом наблюдается неньютоновское поведение в жидкокристаллической фазе и ньютоновское — в изотропной фазе. Далее будем рассматривать реологическое поведение неориентированных образцов, изученное с помощью обычных реологических приборов.

А. П. Капустин отметил [139, с. 106], что термотропные «жидкокристаллические вещества не подчиняются закону Ньютона, так как их коэффициент вязкости зависит от скорости сдвига».

В холестерической фазе вязкость велика при низких температурах, быстро снижается с ростом температуры, но показывает скачкообразное увеличение при переходе в изотропную фазу с дальнейшим снижением по мере роста температуры. В книге А. С. Сониной [150] неньютоновские свойства холестерической жидкости объясняют наличием слоистой (спиральной) структуры, образованной молекулами холестерического кристалла.

В этой главе течение неориентированных жидких кристаллов (например, в вискозиметре с коаксиальными цилиндрами) будет описано в рамках структурной реологической модели. Мы использовали экспериментальные данные Портера и Джонсона [226] и получили серию кривых течения для холестерилацетата и холестерилпальмитата (рис. 9.9) в жидкокристаллической фазе. В изотропном состоянии поведение этих веществ является ньютоновским. Холестерилацетат в холестерической фазе подчиняется обычному уравнению Кэссона ($\chi = 0$) при температурах от 116 до 100 °C (то есть непосредственно после перехода в мезофазу). При 97 °C необходимо использовать обобщенное уравнение течения. Реологические параметры при различных температурах представлены в табл. 9.6.

Таблица 9.6. Реологические характеристики термотропных холестерических жидких кристаллов

Система	Температура °C	$\tau_c^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	$\eta_c^{1/2} (\text{Па} \cdot \text{с})^{1/2}$	χ
Холестерил ацетат (холестерическая фаза)	116	1,29	0,16	0
	105	1,85	0,21	0
	102	4,35	0,22	0
	100	3,95	0,24	0
	97	23,7	0,22	131
Холестерил пальмитат (холестерическая фаза)	79,4	5,74	0,24	0
	78,6	7,35	0,25	0
	75	20,6	0,25	0
	73,3	63,2	0,23	327

Холестерилпальмитат демонстрирует прямые Кэссона в области температур 75–70 °C, и его реологическая кривая аппроксимируется с помощью обобщенного уравнения течения при 73,3 °C. Нужно отметить, что при оптических наблюдениях ниже 77 °C наблюдается переход в твердую фазу. Поэтому можно предположить, что жидкий кристалл в ходе течения способен переохлаждаться.

Термотропный жидкий кристалл, таким образом, ведет себя как структурированная дисперсная система. Причины этого недостаточно понятны, хотя, по-видимому, можно предположить наличие кластеров, которые движутся и вращаются как единое целое внутри однородной среды индивидуальных жидкокристаллических молекул. Кластеры играют роль частиц дисперсной фазы, образуя агрегаты, размеры которых уменьшаются при увеличении скорости сдвига.

В работе [190] экспериментально исследованы некоторые нематические, холестерические и смектические фазы методом конус—плоскость. Оказалось, что

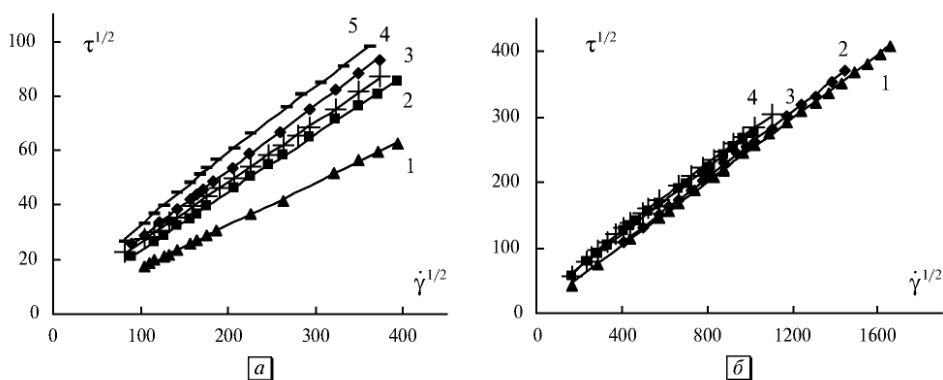


Рис. 9.9. Кривые течения термотропных холестерических жидких кристаллов в корневых координатах: *а*) холестерилацетат при температурах (°C) 116 (1); 105 (2); 102 (3); 100 (4); 97 (5); *б*) холестерилпальмитат при температурах (°C) 79,4 (1); 78,6 (2); 75 (3); 73,3 (4). Экспериментальные данные из [226]

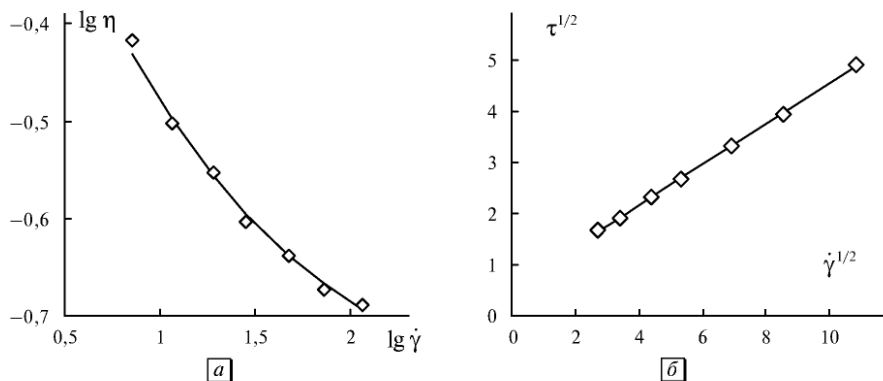


Рис. 9.10. Кривые течения холестерилолеата при 47 °С в холестерической фазе: в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Данные [190]

течение МБА носит ньютоновский характер в использованном интервале скоростей сдвига. Кривая вязкости холестерилолеата, представленная на рис. 9.10, а, в корневых координатах преобразуется в прямую Кэссона (рис. 9.10, б).

Таким образом, неориентированный холестерический кристалл ведет себя подобно суспензии с предельным напряжением сдвига, что указывает на наличие неких агрегатов-доменов, количество и размеры которых уменьшаются с ростом скорости сдвига.

Коэффициенты реологического уравнения имеют вид: $\tau_c^{1/2} = 0,57$; $\eta_c^{1/2} = 0,40$; $\chi = 0$. Здесь, как обычно, все единицы измерения в системе СИ, т. е. $\text{Па}^{1/2}$; $(\text{Па} \cdot \text{с})^{1/2}$; $\text{с}^{-1/2}$.

Поскольку жидкие кристаллы, в общем, представляют собой анизотропные среды, то авторы статьи [190] измеряли напряжение сдвига, вращая конус по часовой стрелке или против часовой стрелки. В холестерической фазе результаты практически совпадают, что связано со сравнительно низкой вязкостью и, соответственно, с быстрым установлением равновесия. В смектической фазе вязкость существенно выше и системы медленно достигают равновесия, особенно при низких скоростях сдвига. Холестерилолеат в смектической фазе (42 °С) описывается уравнением Кэссона с достаточно хорошей точностью ($\tau_c^{1/2} = 1,8$; $\eta_c^{1/2} = 0,99$; $\chi = 0$). Смектическая фаза диэтил-4,4'-азоксидибензоата (DADB) показывает разные результаты для вращения по часовой стрелке (А) и против (В), а также большой разброс экспериментальных значений (рис. 9.11). Коэффициенты обобщенного уравнения течения для образца А равны $\tau_c^{1/2} = 4,4$; $\eta_c^{1/2} = 0,26$; $\chi = 0,82$, для образца В равны $\tau_c^{1/2} = 5,0$; $\eta_c^{1/2} = 0,41$; $\chi = 0,11$.

Таким образом, смектические жидкие кристаллы демонстрируют неньютоновское поведение, которое осложняется тиксотропным характером системы. Нужно отметить, что в оригинальной работе [190] результаты пытаются описать уравнением Бингама.

В области низких скоростей наблюдается сверханомалия вязкости, типичная картина для неравновесных систем, где напряжение сдвига снижается с увеличением скорости сдвига. Кроме того, при высоких скоростях на верхней кривой замечен аномальный участок, где напряжение сдвига выходит на плато,

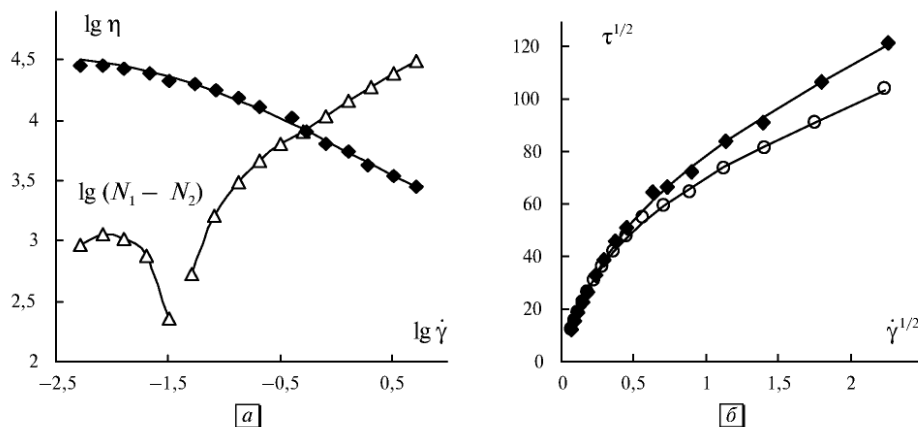


Рис. 9.13. Реологические характеристики расплава полиэтилена высокой плотности (ПЭВП): *a* — зависимость вязкости (ромбы) и зависимость функции нормальных напряжений (треугольники) от скорости сдвига при 240 °С; *б* — кривые течения в корневых координатах для ПЭВП при 240 °С (ромбы) и 250 °С (круги). Данные из работы [180]

к жидкокристаллическим системам. Эти экспериментальные результаты приведены на рис. 9.13.

Кривые вязкости описываются обобщенным уравнением течения, для ПЭВП при 240 °С (образец А) получены значения $\tau_c^{1/2} = 75,9$; $\eta_c^{1/2} = 24,8$; $\chi = 0,42$, для ПЭВП при 250 °С (образец С) — значения $\tau_c^{1/2} = 64,3$; $\eta_c^{1/2} = 20,8$; $\chi = 0,31$. При скорости сдвига $0,02\text{--}0,03\text{ с}^{-1}$ наблюдается минимум на кривой $(N_1 - N_2)(\dot{\gamma})$, который не связан с какой-либо особенностью на кривой $\eta(\dot{\gamma})$. Поэтому можно сделать вывод, что упругие и вязкие свойства этой полимерной системы можно рассматривать независимо.

В этой главе мы рассмотрели стационарное сдвиговое течение расплавов различных полимеров с точки зрения структурной реологической модели. Такой подход является альтернативным традиционным моделям теоретической реологии, которые опираются на механику сплошных сред (где устанавливаются соотношения между компонентами напряжения и деформации в виде материальных функций) или на молекулярные модели (где рассматривается взаимодействие сегментов макромолекулы с окружающей средой).

При достаточно высокой точности измерений и правильном выборе интервала аппроксимации ОУТ можно уверенно говорить об экспоненциальной зависимости коэффициентов χ и η_c от абсолютной температуры T и о крайне малой зависимости коэффициента τ_c от температуры. Подобные закономерности соответствует выводам обобщенной модели течения несмотря на то, что расплавы полимеров, в общем, не относятся к структурированным дисперсным системам. Здесь также показано, что имеется возможность структурного описания реологического поведения термотропных жидких кристаллов, как низкомолекулярных, так и полимерных.

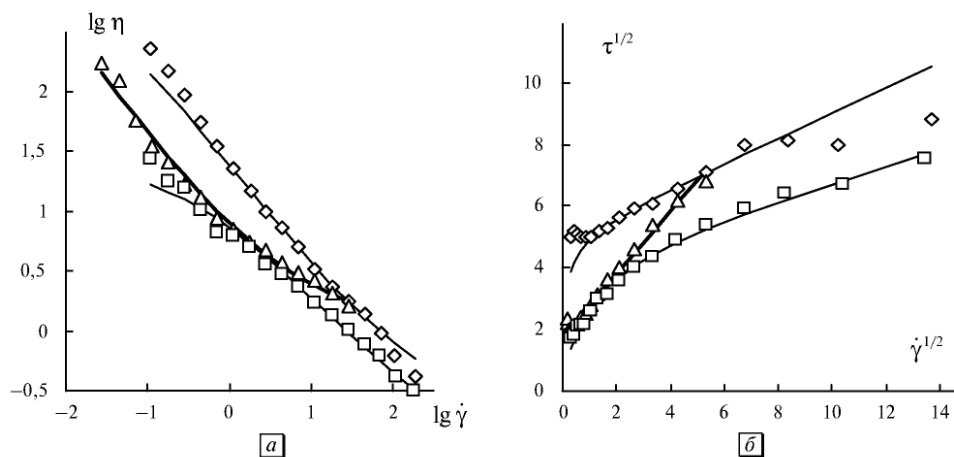


Рис. 9.11. Кривые течения в смектической фазе холестерилолеата (треугольник) при 42 °С, в смектической фазе DADB при 118 °С при вращении против часовой стрелки (ромб) и по часовой стрелке (квадрат): в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Данные [190]

что напоминает явление срыва течения, типичное для полимерных растворов и расплавов в области высоких скоростей сдвига.

Реологическое поведение термотропных жидкокристаллических полимеров сходно с поведением обычных полимерных материалов.

На рис. 9.12 представлены реологические характеристики термотропного жидкокристаллического полимера [205].

Следует упомянуть, что в лиотропных жидких кристаллах иногда наблюдается характерное упругое поведение с минимумом зависимости функции $N_1(\dot{\gamma})$ и зависимости функции $(N_1(\dot{\gamma}) - N_2(\dot{\gamma}))$. Аналогичное поведение нормальных напряжений обнаружено при исследовании расплава полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) [180], который на этом основании пытались отнести

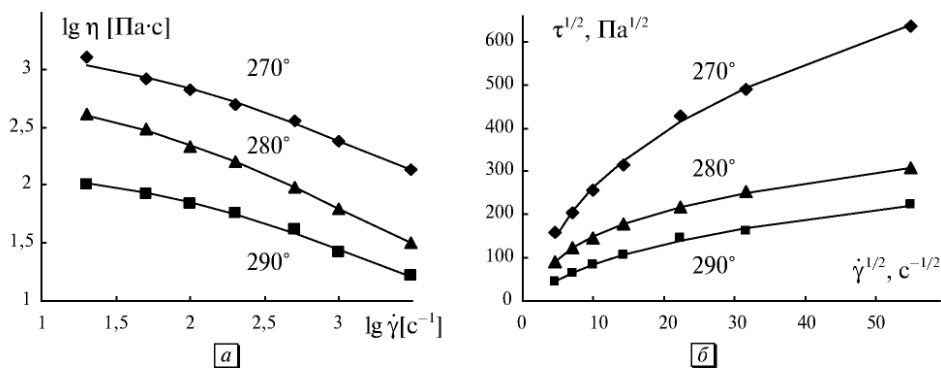


Рис. 9.12. Кривые течения расплава термотропного жидкокристаллического полимера, представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью ОУТ. Экспериментальные данные взяты из работы [205]

Заключение

Расплавы полимеров и термотропные жидкие кристаллы обычно не относят к дисперсным системам. Однако их кривые течения (или вязкости) сходны с кривыми, типичными для растворов полимеров или суспензий. В соответствии со структурной моделью кривые течения разделяются на участок ньютоновского течения, участок сдвигового разжижения (пластичное или псевдопластичное течение), участок срыва течения. Роль агрегатов частиц играют группы макромолекул, связанные зацеплениями (или домены в холестерических или смектических жидких кристаллах).

Для изученных расплавов полимеров построены обобщенные кривые вязкости в приведенных координатах и температурно-временная суперпозиция. Экспоненциальные зависимости коэффициентов χ и η_c от обратной абсолютной температуры и независимость величины коэффициента агрегации τ_c от температуры расплава полимера соответствуют положениям структурной реологической модели.

ГЛАВА 10

УПРУГОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ТЕЧЕНИИ

Упругие свойства при стационарном течении, а именно: первая и вторая разности нормальных напряжений — не являются обязательными для всех структурированных систем, а наблюдаются обычно в растворах и расплавах полимеров, эмульсиях, мицеллярных системах. Поэтому можно допустить, что они связаны с упругими характеристиками самих единиц течения.

Вязкие и упругие свойства при сдвиговых колебаниях определяются в динамических измерениях и выражены модулями вязкости (потерь) и модулями упругости (накопления). Однако остается открытым вопрос: являются ли сдвиговые колебания разновидностью неньютоновского течения?

В предшествующих главах было показано, что вязкость при стационарном течении дисперсных и полимерных систем может быть описана без привлечения упругих характеристик вещества. Здесь мы предлагаем описание упругого поведения в рамках структурной реологической модели.

10.1. Упругие свойства полимерных и дисперсных систем при стационарном течении. Первая разность нормальных напряжений

В настоящее время упругие свойства объясняются преимущественно в рамках теоретической реологии [9, 13, 14], то есть на основе механики сплошных сред. Для описания реологического поведения материалов используют механические модели, для которых составляют дифференциальные уравнения, куда входят различные комбинации упругих и вязких характеристик. В стационарном сдвиговом течении упругие свойства проявляются в виде нормальных напряжений. Обычно рассматривают [13] три материальные функции: вязкость $\eta(\dot{\gamma})$; первый и второй коэффициенты нормальных напряжений $\Psi_1(\dot{\gamma})$ и $\Psi_2(\dot{\gamma})$. Напряжение сдвига и разности нормальных напряжений связаны со скоростью сдвига следующими уравнениями: $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$; $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$; $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} = \Psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$. Различные теории приводят к разнообразным конститутивным уравнениям неньютоновского течения, начиная с классической механической модели Максвелла вплоть до моделей Олдройда, Джиескуса и многих их модификаций. Конститутивные уравнения для вязкости и первой разности нормальных напряжений имеют сходный вид в различных теориях [13]: например, в модели де Витта:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_{01}}{1 + \lambda_1^2 \dot{\gamma}^2}; \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{2\eta_0 \lambda_1}{1 + \lambda_1^2 \dot{\gamma}^2}.$$

В модели Олдройда получено сходное выражение. В качестве примера приведем выражения материальных функций, полученные в теории Бёрда и Карро:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\eta_p}{1 + (\lambda_{1p} \dot{\gamma})^2}; \quad \Psi_1(\dot{\gamma}) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2\eta_p \lambda_{2p}}{1 + (\lambda_{1p} \dot{\gamma})^2}; \quad \Psi_2(\dot{\gamma}) = -\epsilon \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\eta_p \lambda_{2p}}{1 + (\lambda_{1p} \dot{\gamma})^2}.$$

Выбирая достаточное число слагаемых в этих суммах, можно получить достаточно хорошее сходство теории с экспериментом.

Исходя из приведенных выше выражений, можно считать, что обычная форма коэффициента Ψ_1 имеет вид:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \frac{A}{1 + B\dot{\gamma}^2},$$

где A и B представляют собой сочетание некоторых материальных констант.

В этом случае, независимо от характера теории, асимптотическое поведение коэффициента Ψ_1 имеет следующий вид:

$$\text{если } \dot{\gamma} \rightarrow 0, \Psi_1 \rightarrow A, N_1 \approx A\dot{\gamma}^2; \text{ если } \dot{\gamma} \rightarrow \infty, N_1 \rightarrow \approx A/B.$$

Таким образом, при низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ предполагается квадратичная зависимость N_1 от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. При высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ предполагается асимптотическое приближение величины N_1 к некоторой постоянной величине A/B .

Измерение первой разности нормальных напряжений $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ обычно производят в ротационном вискозиметре с системой конус—плоскость. В вязкоупругих жидкостях возникает сила, действующая вдоль оси вращения и стремящаяся увеличить зазор между конусом и плоскостью [14]:

$$F = \frac{\pi a^2}{2} \left[N_1 - \frac{\rho(a\omega)^2}{6} \right], \text{ откуда рассчитывают величину } N_1, \text{ учитывая инерционные силы, связанные с угловой скоростью вращения } \omega. \text{ Здесь } a \text{ — радиус пластины (конуса), } \omega \text{ — угловая скорость вращения конуса, } \rho \text{ — плотность жидкости. Считают, что эта поправка одинакова как для ньютоновской, так и для неньютоновской жидкости.}$$

Было отмечено [201], что при малых значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}$ измерения затруднены, однако теория предполагает для очень малых значений $\dot{\gamma}$ существование квадратичной зависимости $N_1 = \Psi_1(0)\dot{\gamma}^2$, где $\Psi_1(0)$ — постоянная положительная величина.

Эффект Вейссенберга и нормальные напряжения типичны для расплавов полимеров и концентрированных растворов полимеров, где линейные макромолекулы образуют статистические клубки. Экспериментальные графики демонстрируют большое сходство между кривыми функций $\tau(\dot{\gamma})$ и $N_1(\dot{\gamma})$ или кривыми функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $\Psi_1(\dot{\gamma})$. Часто предполагают, что в пределах низких и высоких скоростей $\dot{\gamma}$ имеет место квадратичная зависимость $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$, а промежуточный участок кривой приближенно описывается степенным законом (что наблюдается в логарифмических координатах).

Из модели Олдройда следует, что величина $N_1 = -2\eta(\lambda_1 - \lambda_2)\dot{\gamma}^2$, где λ_1 и λ_2 — характеристические времена. В теории молекулярных зацеплений Грессли предсказано, что уравнение для первой разности нормальных напряжений будет иметь вид: $N_1 = f(M, T, \eta(0))\dot{\gamma}^2$, где $f(M, T, \eta(0))$ есть функция молекулярной массы полимера M , температуры T и наибольшей ньютоновской вязкости $\eta(0)$ в пределе $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Причины вязкоупругости рассмотрены в молекулярных моделях. Например, было сделано предположение, что при установившемся сдвиговом течении макромолекулы вращаются с некоторой угловой скоростью. За полный оборот макромолекула испытывает растяжение и сжатие, то есть подвергается периодической деформации с частотой ω , пропорциональной скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Переплетения макромолекул или их зацепления (то есть образование временных связей между соседними цепями) создают сопротивление течению. Принято считать, что первоначальным результатом сдвига является разрушение межмолекулярного взаимодействия, которое обусловлено переплетением цепей.

В частности, по теории Грессли, снижение вязкости среды в зависимости от скорости сдвига есть следствие уменьшения плотности сетки зацеплений в результате сдвига.

При деформировании молекулы растягиваются в направлении приложенной силы. Например, в модели Рауза — Зимма макромолекула представлена в виде бусинок, соединенных спиралями. Бусинки моделируют центры трения в жидкости (вязкую компоненту), спирали описывают межмолекулярное упругое поведение. Поэтому при сдвиге жидкость проявляет упругие свойства, связанные с деформацией сетки. Таким образом, существует мнение, что упругая сила, перпендикулярная направлению течения и выраженная через первую разность нормальных напряжений, связана с деформацией макромолекул или их ассоциатов (или сетки) под действием сдвигового течения.

Сравнение [194] упругих свойств растворов полимеров с жесткими и гибкими макромолекулами привело к неожиданному результату: при практически одинаковой вязкости резко различаются упругие свойства. Автор статьи [194] выразил это следующими словами: «Тем из нас, кто воспитан на диете механики сплошных сред, можно простить убеждение, что упругая жидкость есть упругая жидкость, как бы отделенная от микроструктуры... Убежденность может поколебаться, только когда фактические реологические эксперименты выполнены на системах, имеющих разную микроструктуру».

Успешное применение обобщенного уравнения течения для описания не-ньютоновской вязкости растворов и расплавов полимеров стимулирует попытку интерпретировать упругие свойства этих систем с помощью структурной реологической модели.

10.2. Структурная модель упругости при стационарном течении

Структурная реологическая модель позволила получить обобщенное уравнение течения в виде

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (10.1)$$

где коэффициент $\tau_c^{1/2}$ характеризует степень агрегации системы, коэффициент $\eta_c^{1/2}$ описывает вязкость при обтекании отдельных частиц вязкой дисперсионной средой, коэффициент χ выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата и скоростью разрушения агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил. В то же время коэффициент χ связан с характером упаковки частиц в отдельном агрегате и стремится к нулю, если возникает сплошная сетка частиц.

Введем уравнение для параметра упругости, а именно для первой разности нормальных напряжений $N_1 = \tau_1 - \tau_2$, предполагая аналогию между N_1 и напряжением сдвига τ . Поскольку уравнение для вязкости в структурной модели (см. гл. 2) можно представить в виде

$$\tau^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} + B N_2 \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (10.2)$$

то, соответственно, для нормальных напряжений запишем

$$N_1^{1/2} = n_1^{1/2}(\infty) \dot{\gamma}^{1/2} + D N_2 \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (10.3)$$

Здесь D и B — постоянные величины, не зависящие от скорости сдвига, N_2 — количество макромолекул, объединенных в ассоциаты, которые обладают упругими свойствами.

Относительное число ассоциированных макромолекул определяется уравнением:

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}, \quad (10.4)$$

где N — полное число макромолекул в единице объема, \tilde{k}_2 — константа скорости формирования ассоциатов, \tilde{k}_0 — константа скорости спонтанного разрушения ассоциатов, \tilde{k}_1 — константа скорости разрушения ассоциатов (разрыва зацеплений) под действием растягивающих гидродинамических сил.

После подстановки (10.4) в (10.3) получим уравнение

$$N_1^{1/2} - n_1^{1/2}(\infty) \dot{\gamma}^{1/2} = D N_2 \dot{\gamma}^{1/2} = \frac{D N \tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (10.5)$$

Учитывая, что $\tau_c^{1/2} = B N (\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1)$, а $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, можно получить уравнение для первой разности нормальных напряжений:

$$N_1^{1/2} = \frac{(D/B) \tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + n_1^{1/2}(\infty) \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (10.6)$$

Первое слагаемое представляет собой структурную часть упругости, обусловленную ассоциатами макромолекул; вторая часть описывает собственную упругость отдельных макромолекул. Величина коэффициента χ указывает на компактность или рыхлость ассоциатов макромолекул и, в общем, должна быть близка к аналогичному коэффициенту в обобщенном уравнении течения.

Для краткости обозначим структурный коэффициент упругости как $n_{ST} = (D/B) \tau_c^{1/2}$ и молекулярный коэффициент упругости как $n_\infty = n_1^{1/2}(\infty)$.

Таким образом, уравнение для нормальных напряжений приобретает вид, сходный с обобщенным уравнением течения:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (10.7)$$

где n_{ST} — коэффициент упругости агрегатов, n_{∞} — коэффициент упругости макромолекул; коэффициент упругой упаковки χ_{ST} выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения упругого агрегата и скоростью разрушения упругого агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил.

Асимптотическое поведение обобщенного уравнения упругости имеет следующий вид: $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $\frac{N_1^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} = \frac{n_{ST}}{\chi_{ST} + \dot{\gamma}^{1/2}} + n_{\infty}$, откуда $\left[\frac{N_1^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} \right]_0 = \frac{n_{ST}}{\chi_{ST}} + n_{\infty}$.

$$\dot{\gamma} \rightarrow \infty, \chi_{ST}/\dot{\gamma}^{1/2} \ll 1, N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\chi_{ST}/\dot{\gamma}^{1/2} + 1} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2} \approx n_{ST} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

При низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ предполагается линейная зависимость N_1 от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. При высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ предполагается асимптотическое приближение величины N_1 к прямой в корневых координатах.

Таким образом, реологическое поведение, описываемое структурной моделью, отличается от реологического поведения, которое предсказывают существующие теории, основанные на представлениях механики сплошных сред.

10.3. Первая разность нормальных напряжений в полимерных растворах

Рассмотрим вязкое и упругое поведение при стационарном сдвиговом течении водного раствора полиакриламида [194]. Кривая течения $\tau(\dot{\gamma})$ и кривая упругости $N_1(\dot{\gamma})$, показанные на рис. 10.1, а, явно не подчиняются степенному закону, хотя для описания реологического поведения вязкости и упругости на интервале высоких скоростей сдвига обычно используют именно степенной закон.

Аппроксимация с помощью уравнений (10.1) и (10.7) представлена на рис. 10.1, б.

Выражения суммы квадратов разностей в виде $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ и $СКР = \sum (N_1^{1/2} - N_{1расч}^{1/2})^2$ обеспечивают наибольшее сходство рассчитанных и экспериментальных величин в области высоких скоростей сдвига (рис. 10.1, а и б, сплошная линия).

Коэффициенты уравнений вязкости и упругости представлены в табл. 10.1. При этом в некоторых случаях значения коэффициента χ , полученные из данных по вязкости, использованы при расчете упругих свойств.

Звездочкой отмечено значение коэффициента χ_{ST} , которое взято из расчета вязкости и использовано при расчете разности нормальных напряжений.

Рассмотрим вязкое и упругое поведение другого образца водного раствора 1,2 % полиакриламида (Separan) при 30 °C [154]. Расчет показал, что в данном случае коэффициенты χ для вязкого и упругого поведения должны быть различны, хотя и имеют один порядок величины (табл. 10.1).

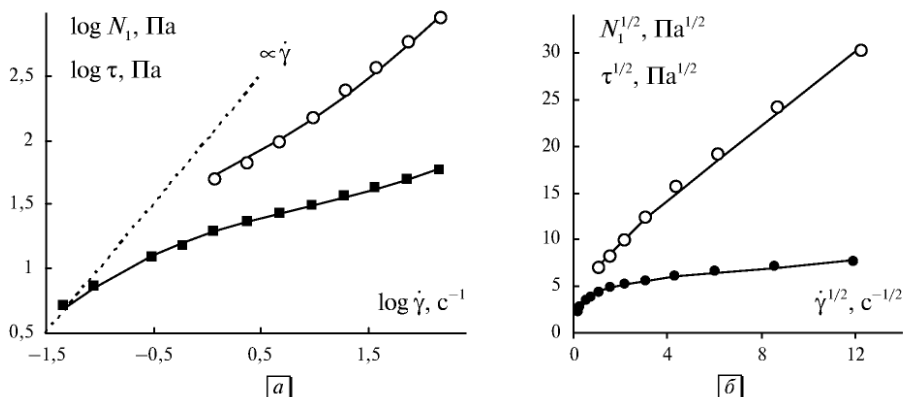


Рис. 10.1. Реологическое поведение 2%-ного водного раствора полиакриламида: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая течения и кривая упругости в корневых координатах (б). Пунктирная линия соответствует линейной зависимости измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [194]

Таблица 10.1. Реологические характеристики растворов полимеров, вязкость и первая разность нормальных напряжений (размерность системы СИ)

Раствор полимера	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	n_{ST}	n_∞	χ_{ST}
2% полиакриламид	5,53	0,20	0,337	16,6	6,74	1,97	0,337*
1,2% полиакриламид (Separan)	4,60	0,154	1,69	2,88	6,80	0,209	4,66
2% полиакриламид (Separan AP-30)	5,00	0,250	0,566	9,08	6,24	1,39	0,566*
3% полистирол в толуоле	—	—	—	—	11,5	0,123	1,87
3% полиэтиленоксид	6,26	1,06	0,203	31,9	14,4	2,79	0,626
3% полиэтиленоксид (с поправкой)	6,26	1,06	0,203	31,9	13,3	3,01	0,469

Более важно то, что экспериментальные значения в районе низких скоростей уходят с теоретической кривой упругости (рис. 10.2, а, б), но с хорошей точностью описываются прямой в линейных координатах (рис. 10.2, в). Таким образом, при низких скоростях уравнение для нормальных напряжений принимает вид

$$N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1. \quad (10.8)$$

Здесь величина $\Delta N_1 = -0,04$ Па, что можно считать систематической ошибкой эксперимента, связанной с ошибкой при установке нуля в измерениях упругой силы. С другой стороны, количества экспериментальных точек явно недостаточно для однозначного ответа.

Течение водного раствора полиакриламида (Separan AP-30) с концентрацией 2% использовано в книге [130] как пример типичного реологического

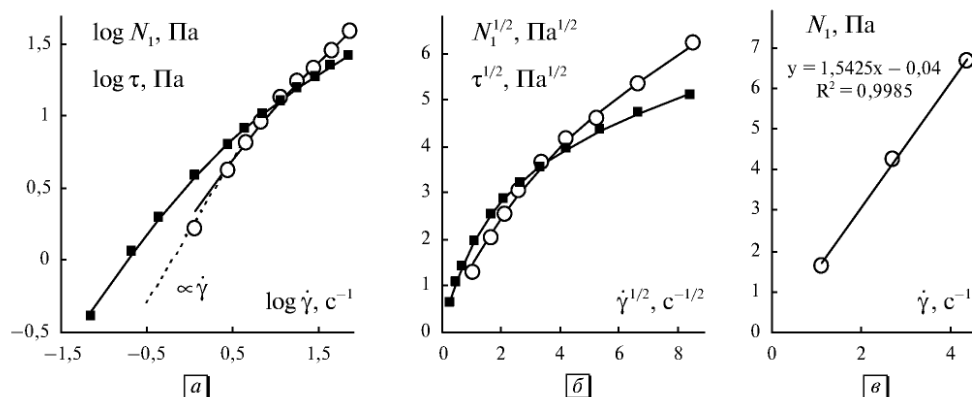


Рис. 10.2. Реологическое поведение 1,2%-ного водного раствора полиакриламида (Separan): зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая течения и кривая упругости в корневых координатах (б), кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (в). Пунктирная линия соответствует линейной зависимости измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [154]

Таблица 10.2. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига 2%-ного водного раствора Separan AP-30 при 289,5°C [130]

$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	0,113	0,178	0,283	0,449	0,712	1,13	1,78	4,49
$N_1, \text{Па}$	4,82	7,23	11,60	19,80	22,20	27,95	34,70	57,8
$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	7,12	11,25	17,83	28,3	44,9	71,2	112,5	89,6
$N_1, \text{Па}$	72,3	90,6	125,30	154,20	221,70	318,60	424,10	366,30
$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	56,4	35,6	22,5	14,2	8,96	5,64	3,56	2,25
$N_1, \text{Па}$	269,90	192,8	163,8	120,5	96,4	84,8	62,7	43,4
$\dot{\gamma}, \text{с}^{-1}$	1,42	0,896	0,564	0,356				
$N_1, \text{Па}$	38,6	25,1	20,3	10,6				

поведения раствора полимера (табл. 10.2). На рис. 10.3, а представлены кривая течения и кривая упругости, открытые кружки отмечают данные, не включенные в аппроксимацию уравнением (10.7).

Данные для низких скоростей показаны отдельно в линейных координатах на рис. 10.3, б. Видна достаточно хорошая линейная зависимость вида (10.8), где $\Delta N_1 = +0,2209 \text{ Па}$. В корневых координатах (рис. 10.3, в) показана аппроксимация участка высоких скоростей сдвига уравнением (10.7). В табл. 10.1 даны значения коэффициентов уравнений, описывающих вязкость и упругость.

В приведенных координатах (рис. 10.3, г) уравнение тренда позволяет непосредственно получить значения $n_{st} = 6,11 (\text{Па})^{1/2}$ и $n_{\infty} = 1,43 (\text{Па} \cdot \text{с})^{1/2}$, близкие к значениям в табл. 10.1.

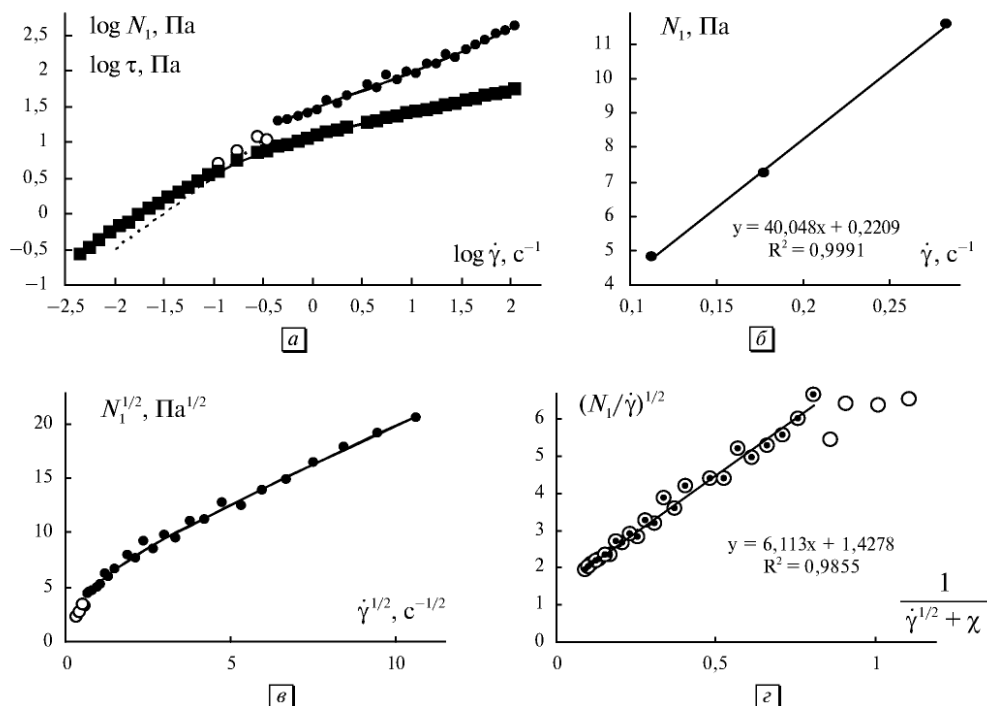


Рис. 10.3. Реологическое поведение 2%-ного водного раствора полиакриламида (Separan AP-30 при 289,5 K): зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (б); кривая упругости в корневых координатах (в); линеаризация кривой упругости в приведенных координатах (г). Данные из работы [130]

В книге [130] представлены графики $N_1(\dot{\gamma})$ для растворов полистирола в толуоле. Они должны были показать, что при очень низких скоростях сдвига экспериментальные точки выходят на квадратичную зависимость $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$.

В двойных логарифмических координатах, действительно, видна тенденция к такой зависимости (рис. 10.4, а). Однако в линейных координатах (рис. 10.4, б) видна линейная зависимость $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$, где $\Delta N_1 = +0,906$ Па.

Если предположить, что существует систематическая ошибка измерения, то можно ввести поправку на эту величину. После уменьшения значений N_1 на ΔN_1 получим значения, которые практически совпадают с исходными значениями в области высоких скоростей сдвига, но ложатся на прямую при низких скоростях сдвига (за исключением первой экспериментальной точки).

Рассмотрим реологическое поведение водного раствора полиэтиленоксида (РЕО) по данным из диссертационной работы [169]. На рис. 10.5, а показан типичный график зависимости первого коэффициента нормальных напряжений $\Psi_1(\dot{\gamma})$. Как видно из рис. 10.5, а, при высоких скоростях сдвига зависимость близка к степенному закону, при низких скоростях имеется тенденция к выходу на плато в соответствии с уравнением $N_1 = \Psi_1(0)\dot{\gamma}$.

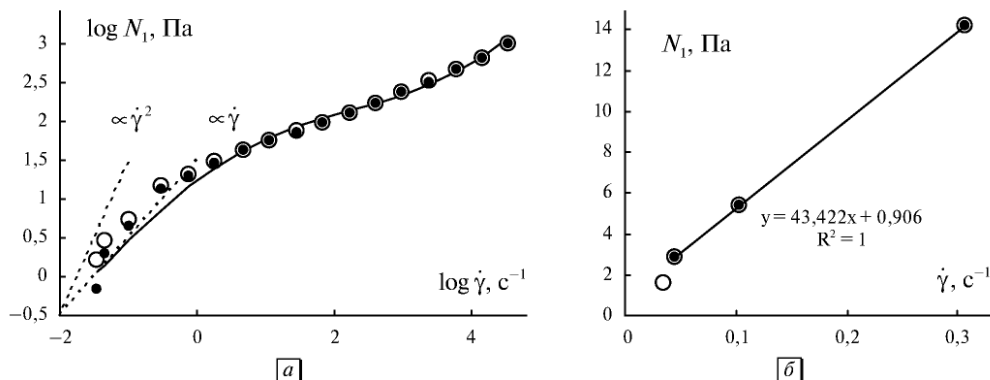


Рис. 10.4. Реологическое поведение 3%-ного раствора полистирола в толуоле при 298 К: зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах. Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости и квадратичной зависимости от скорости сдвига. Точки соответствуют реологическим данным с поправкой на $\Delta N_1 = 0,906$ (а); кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (б). Данные из работы [130]

Однако в области низких скоростей сдвига в линейных координатах (рис. 10.5, б) нет и намека на квадратичную зависимость, а первые четыре точки хорошо описываются прямой вида $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$, где $\Delta N_1 = -10,17$ Па. Коррекция экспериментальных данных на эту величину показана точками на рис. 10.5, в, г и отражена в табл. 10.1.

В области высоких скоростей сдвига кривая течения и кривая упругости описываются уравнениями (10.1) и (10.7), соответственно. Квадратичная зависимость при низких скоростях вида $N_1 = \Psi_1(0)\dot{\gamma}^2$ является в данном случае артефактом.

Рассмотрим реологическое поведение жидкости Боджера [197]. Так названы жидкости с очень высокой вязкостью, демонстрирующие ньютоновское течение с постоянной вязкостью, но одновременно показывающие упругие свойства в виде нормальных напряжений. На рис. 10.6, а показаны экспериментальные данные для кукурузного сиропа с небольшим количеством полиакриламида (0,02% Separan AP-30; 4% воды; 95,98% кукурузного сиропа). Хорошо видно, что в логарифмических координатах наблюдается тенденция к квадратичной зависимости.

Однако в линейных координатах (рис. 10.6, б) хорошо видна линейная зависимость пяти точек при низких скоростях сдвига в соответствии с уравнением $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$, где $\Delta N_1 = -11,925$ Па. Квадратичная зависимость вида $N_1 = \Psi_1(0)\dot{\gamma}^2$ является в данном случае артефактом. Коррекция экспериментальных данных на эту величину показана точками на рис. 10.6, а.

Примечательно, что после поправки на возможную систематическую ошибку значения величины $(N_1/2)$ и τ лежат практически на одной прямой, то есть $N_1 \approx 2\tau$ в интервале от 1 с^{-1} до 30 с^{-1} . На других графиках, приведенных в работе [197], также имеются прямолинейные зависимости в линейных координатах, и только для одной системы (полиизобутилен-полибутан-керосин) указанная

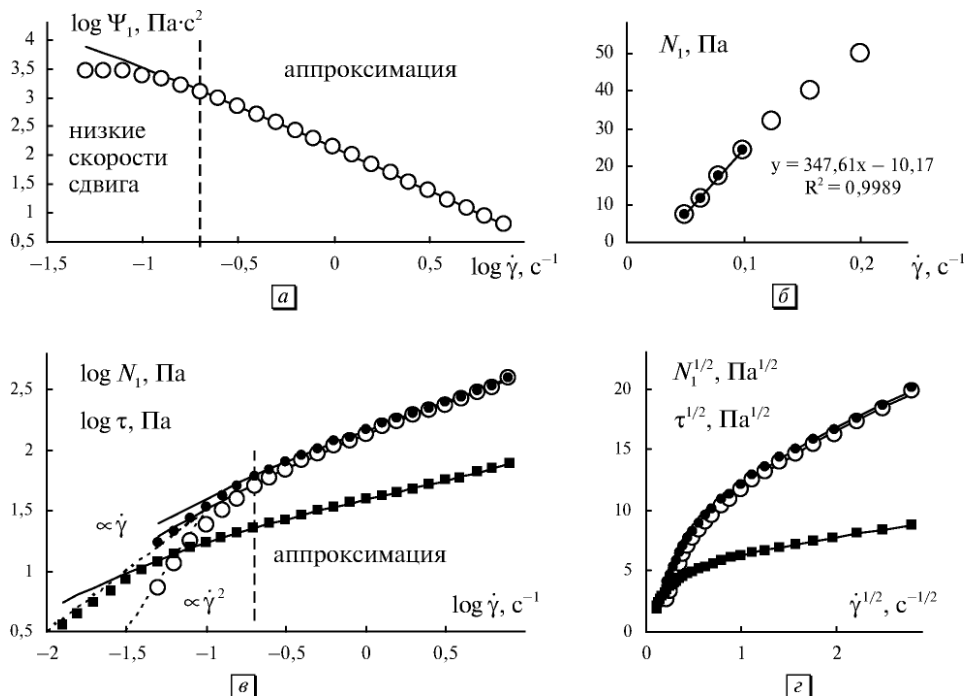


Рис. 10.5. Реологическое поведение 3%-ного водного раствора полиэтиленоксида (молярная масса $4 \cdot 10^6$ дальтон) при 20°C : зависимость коэффициента первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (б); зависимость напряжений сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (в); кривая течения и кривая упругости в корневых координатах (г). Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости и квадратичной зависимости от скорости сдвига. Точки соответствуют реологическим данным с поправкой на $\Delta N_1 = -10,17$. Данные из [169]

линейная зависимость при дальнейшем понижении скорости сдвига переходит в квадратичную зависимость.

В обзоре [207] представлены графики зависимостей $N_1(\dot{\gamma})$ и $\tau(\dot{\gamma})$ для раствора полистирола ($M = 2 \cdot 10^6$, $C = 10$ мас.%) в трикрезолфосфате при 40°C . Экспериментальные данные в этой статье были описаны с помощью модели Мида — Ларсона — Дои. Результаты расчета в рамках структурной модели течения представлены на рис. 10.7.

В работе [208] рассмотрены некоторые теории вязкоупругости, полученные в рамках механики сплошных сред, и отмечено существенное отклонение теории от эксперимента в области высоких скоростей сдвига.

Результаты расчета в рамках структурной модели течения представлены на рис. 10.8, 10.9. Кроме того, на рис. 10.9, а указан интервал скоростей сдвига,

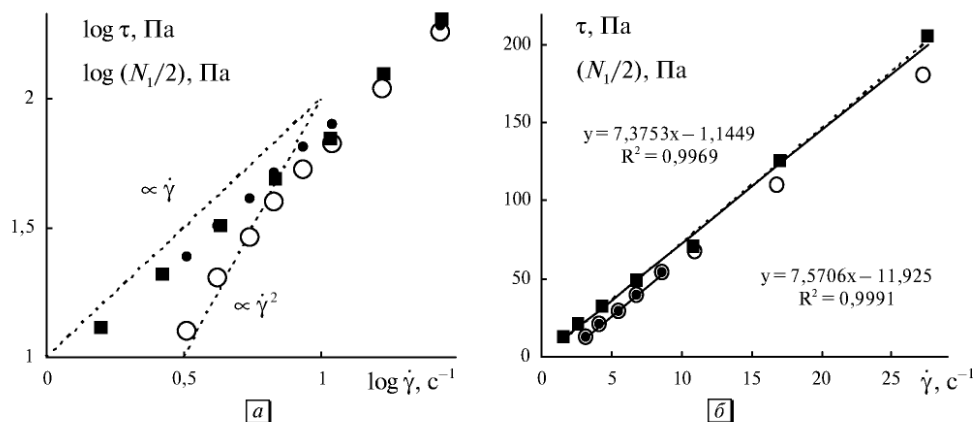


Рис. 10.6. Реологическое поведение жидкости Боджера: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах. Точки соответствуют реологическим данным с поправкой на $\Delta N_1 = -11,925$ (а); кривая течения и кривая упругости в линейных координатах (б). Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости и квадратичной зависимости измеряемых величин от скорости сдвига. Данные из работы [197]

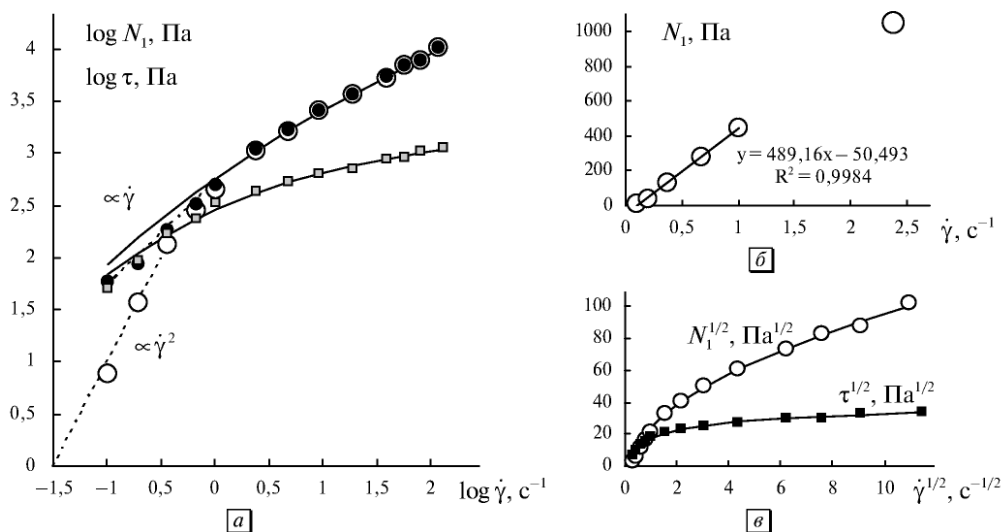


Рис. 10.7. Реологическое поведение 10%-ного раствора полистирола в трикрезолфосфате при 40 °C: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (б), кривая течения и кривая упругости в корневых координатах (в). Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости и квадратичной зависимости измеренной величины от скорости сдвига. Точки соответствуют скорректированным реологическим данным с поправкой на $\Delta N_1 = -50,493$. Данные из работы [207]

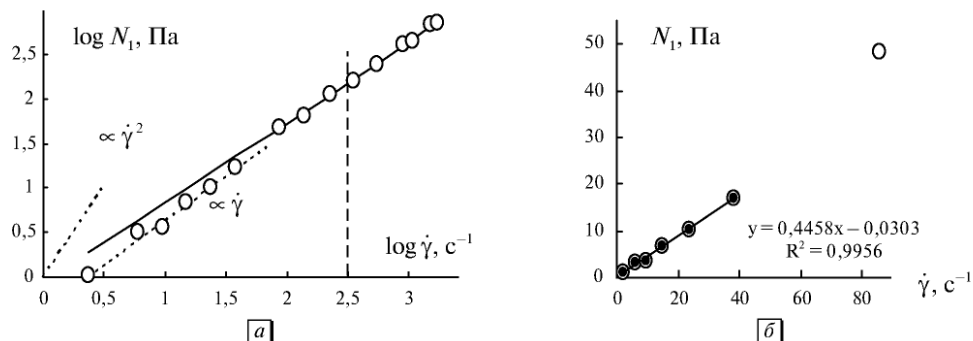


Рис. 10.8. Реологическое поведение 2,5%-ного раствора полиизобутилена в тетрадекане при 20 °С: зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (б). Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости и квадратичной зависимости от скорости сдвига. Данные из [208]

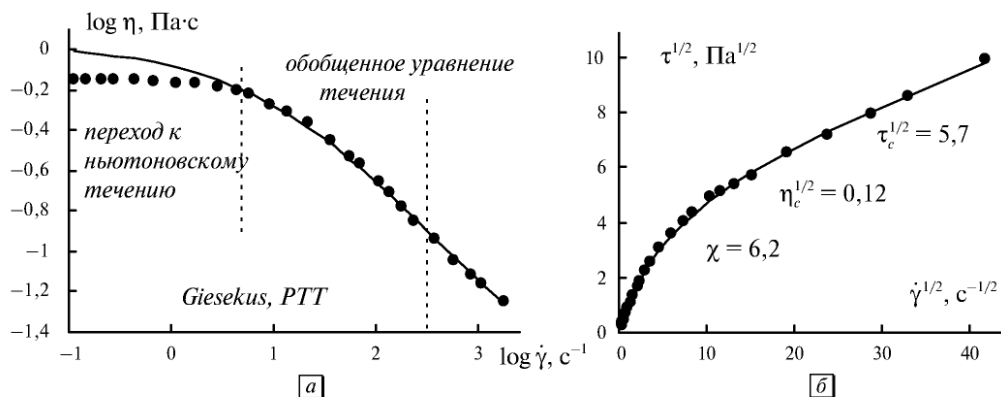


Рис. 10.9. Реологическое поведение 2,5%-ного раствора полиизобутилена в тетрадекане при 20 °С: зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая течения в корневых координатах (б). Пунктирные линии указывают интервалы, где применяются модели теоретической реологии. Данные из [208]

где, по мнению авторов статьи [208], имеется хорошее соответствие с теорией Джиескуса и теорией РТТ.

Можно сделать предварительный вывод, что на интервале высоких скоростей сдвига справедливо обобщенное уравнение упругости (10.7), на интервале низких скоростей сдвига во многих случаях отсутствует квадратичная зависимость $N_1 = \Psi_1(0)\dot{\gamma}^2$.

Точный характер зависимости при низких скоростях сдвига трудно установить из-за малого интервала измерений и большого разброса экспериментальных данных.

10.4. Первая разность нормальных напряжений в расплавах полимеров

Вязкое и упругое поведение при течении образца полиэтилена низкой плотности было измерено в ротационном вискозиметре с системой конус—плоскость [209].

Полиэтилен низкой плотности (LDPE) имеет широкое молекулярно-массовое распределение (ММР): индекс полидисперсности $PD = 15,3$; $M_n = 10619$ г/моль; $M_w = 162314$ г/моль. Кривая течения $\tau(\dot{\gamma})$ и кривая упругости $N_1(\dot{\gamma})$, показанные на рис. 10.10, *a*, явно не подчиняются степенному закону. Слева от штриховой линии расположен интервал скоростей сдвига, где справедливы теории, полученные в рамках механики сплошных сред.

В работе [209] кривая течения аппроксимирована двумя полуэмпирическими уравнениями: Кросса ($\eta(0) = 2,40 \cdot 10^4$ Па·с) и Карро—Яшида ($\eta(0) = 2,28 \cdot 10^4$ Па·с). Кривая упругости описывается с помощью трех моделей (XPP, mXPP, Giesekus).

В рамках структурной модели течения кривая течения аппроксимируется с помощью уравнения (1), кривая упругости — с помощью уравнения (10.7). Результаты расчета показаны в табл. 10.3.

В книге Ч.Д. Хана [13] приводятся типичные зависимости кривых вязкости и кривых, связанных с параметрами упругости (рис. III.1 и III.2). Используем данные для полипропилена, чтобы оценить пригодность структурной модели для интерпретации вязких и упругих характеристик полимеров (рис. 10.11). Рассчитанные коэффициенты приведены в табл. 10.3. На графиках (рис. 10.11, *a*

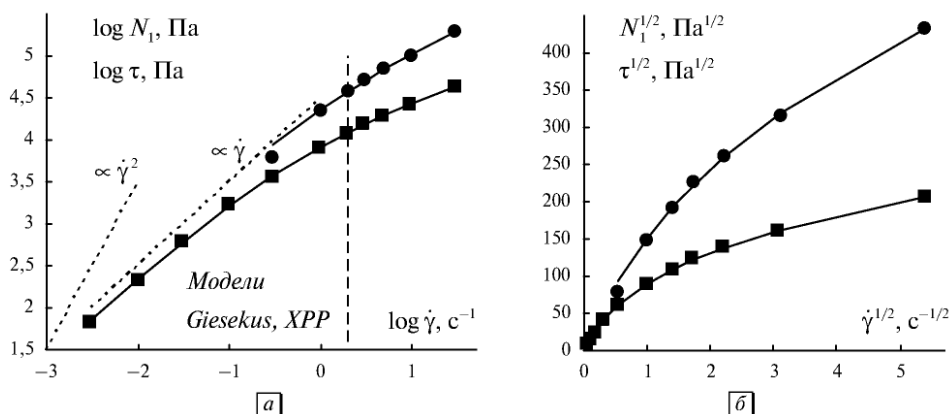


Рис. 10.10. Реологическое поведение образца полиэтилена низкой плотности (LDPE) при 170 °С: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (*a*); кривая течения и кривая упругости в корневых координатах (*б*). Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимости измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [209]

Таблица 10.3. Реологические характеристики расплавов полимеров, коэффициенты кривых течения и кривых упругости (единицы измерения в системе СИ)

Расплав полимера	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	n_{ST}	n_∞	χ_{St}
Полиэтилен LDPE [209]	166,9	12,7	1,14	158,9	388,1	28,9	2,21
Полипропилен [13]	217,7	5,5	2,68	86,7	582,6	13,5	4,76
Полипропилен [13], поправка ΔN_1	217,7	5,5	2,68	86,7	580,0	13,5	4,70
Полипропилен П2 [13]	252,1	5,32	1,12	232,6	473,9	7,87	1,12*
Полипропилен П2 [13] поправка ΔN_1	252,1	5,32	1,12	232,6	475,4	7,83	1,12*
Полиэтилен 190 °С [210]	207,3	2,12	4,20	51,4	221,3	25,5	6,24
Полиэтилен 190 °С [210] поправка на ΔN_1	207,3	2,12	4,20	51,4	239,3	23,9	6,24
Полиэтилен В 130 °С [211]	201,0	5,31	0,574	355,3	338,2	23,0	0,574*

и рис. 10.11, б) замечен переход от режима высоких скоростей к режиму низких скоростей сдвига ниже 10 с^{-1} .

Звездочкой отмечено значение коэффициента χ_{St} , которое взято из расчета вязкости и использовано при расчете разности нормальных напряжений.

Верхний участок кривой упругости подчиняется уравнению упругости (10.7), нижний участок кривой следует рассмотреть отдельно в линейных координатах (рис. 10.11, в).

Сразу видно, что экспериментальные точки не формируют квадратичную зависимость, более того, прослеживается линейная зависимость при очень низких скоростях. Таким образом, при низких скоростях уравнение для разности нормальных напряжений принимает вид $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$. Здесь величина $\Delta N_1 = -684,49 \text{ Па}$. Можно допустить, что она является систематической ошибкой эксперимента, связанной с ошибкой при установке нуля в измерениях силы. После введения поправки на величину ($-684,49 \text{ Па}$) получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 10.11, а, б.

Известно [4, 14], что при низких скоростях сдвига расплавы полимеров демонстрируют ньютоновское течение, которое соответствует постоянной структуре системы. Аналогичное поведение можно предположить для упругих свойств, тогда разность нормальных напряжений при низких скоростях сдвига будет описываться линейной зависимостью от скорости сдвига: $N_1 = n_0 \dot{\gamma}$, где n_0 — постоянный коэффициент, аналогичный ньютоновской вязкости η_N .

Другой образец полипропилена (**П2**) представлен в книге Ч.Д. Хана [13] на рис. III.8. Используем эти данные для оценки пригодности структурной модели (рис. 10.12). Рассчитанные коэффициенты приведены в табл. 10.3. После введения поправки на величину ($-927,11 \text{ Па}$) получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 4.12, а, б, г. В принципе, легко получить обобщенные кривые вязкости ($\eta/\eta(0)$) и параметра упругости, который играет роль приведенной вязкости. Используя уравнение

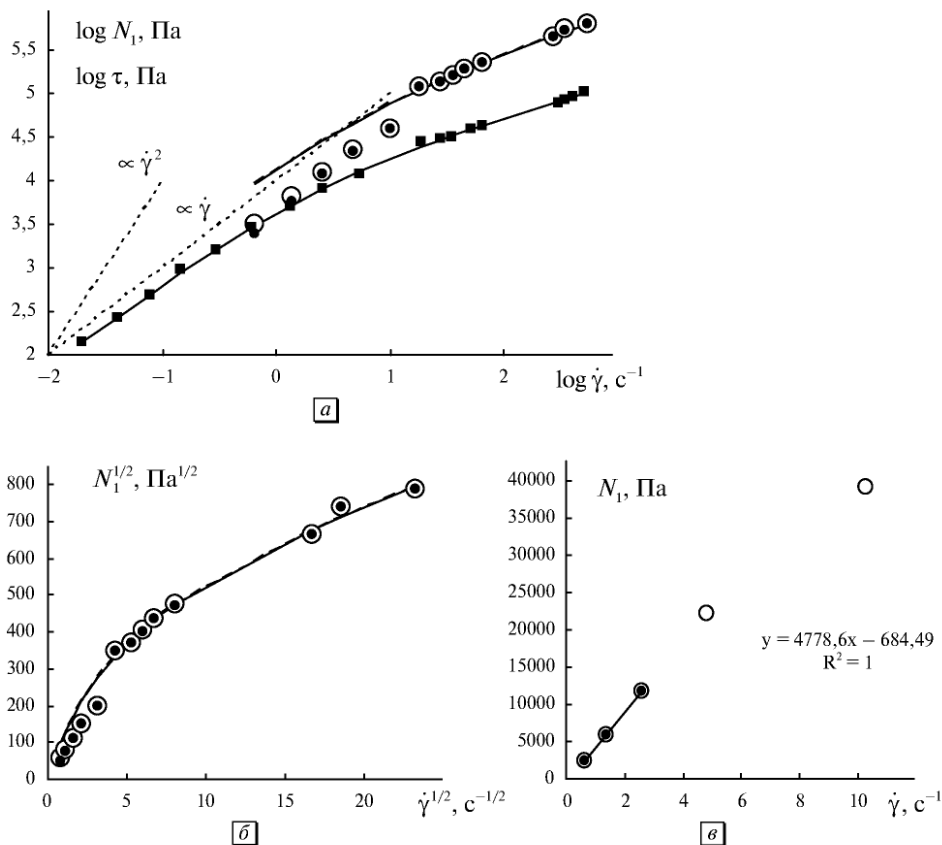


Рис. 10.11. Реологическое поведение образца полипропилена при 200 °С: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости в корневых координатах (б), кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (в). Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимости измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [13]

$$\frac{N_1^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} = \frac{n_{St}/\chi_{St}}{1 + (1/\chi_{St})\dot{\gamma}^{1/2}} + n_{\infty}, \text{ можно получить } (N_1/\dot{\gamma})_0^{1/2} = n_{St}/\chi_{St} + n_{\infty}.$$

Если величина $n_{\infty} \ll n_{St}/\chi_{St}$, то можно получить обобщенную кривую в приведенных координатах $\left[\frac{(N_1/\dot{\gamma})}{(N_1/\dot{\gamma})_0} \right]$ и $[\dot{\gamma}/\chi_{St}^2]$, которая показана на рис. 10.12, г.

На этом же графике представлена обобщенная кривая вязкости в приведенных координатах $[\eta/\eta(0)]$ и $[\dot{\gamma}/\chi^2]$. Обе кривые совпадают по причинам чисто математическим, поскольку обе функции принимают вид $y^{1/2} \approx \frac{1}{1+x^{1/2}}$.

Различные конститутивные уравнения (Giesekus, РТТа-1, РТТа-2) для вязкоупругих систем проверяли [210], используя реологические данные для

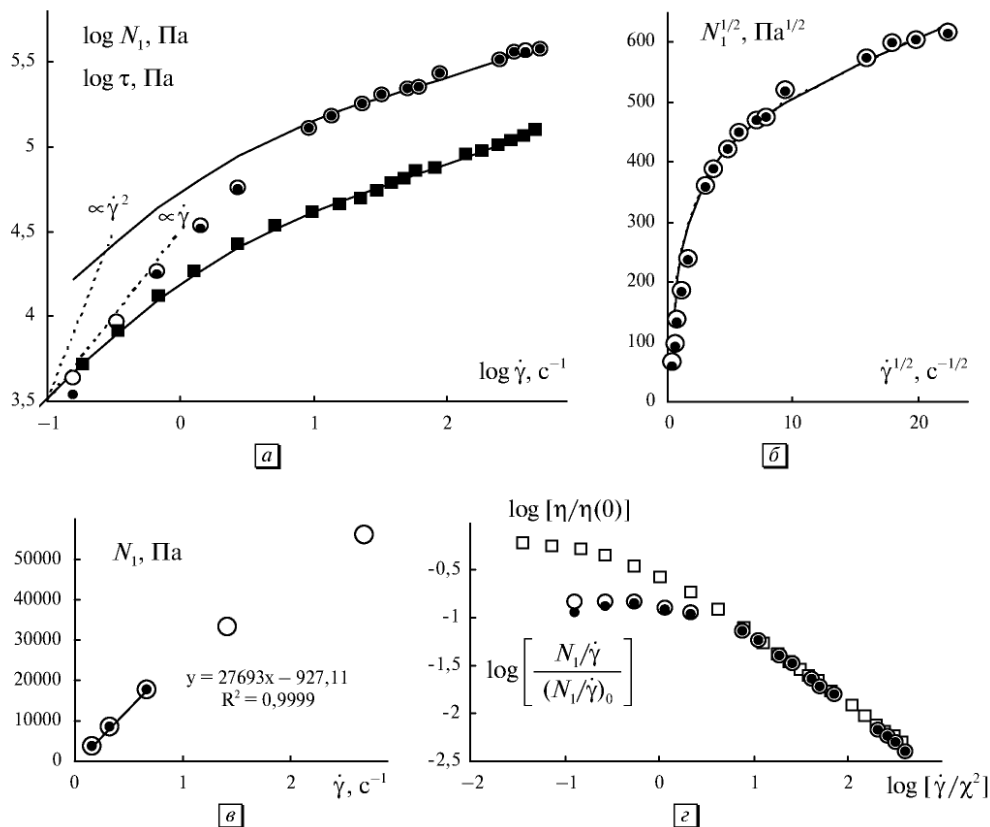


Рис. 10.12. Реологическое поведение образца полипропилена (П2) при 200 °С: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости в корневых координатах (б), кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (в); обобщенные кривые для вязкости и упругости в приведенных координатах. Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимости измеренной величины от скорости сдвига. Данные из работы [13]

расплава полиэтилена низкой плотности при 190 °С. Экспериментальные данные представлены на рис. 10.13, а, значения рассчитанных нами коэффициентов — в табл. 10.3.

В районе высоких скоростей сдвига экспериментальные данные аппроксимируются уравнениями структурной модели. При низких скоростях сдвига, возможно, происходит переход к ньютоновскому режиму с постоянным размером упругих ассоциатов макромолекул.

Важно отметить, что в двойных логарифмических координатах экспериментальные точки кривой упругости показывают зависимость, которая кажется близкой к квадратичной при скорости ниже 1 с⁻¹.

Однако при построении этой части кривой в линейных координатах (рис. 10.13, в) квадратичной зависимости не наблюдается. После введения

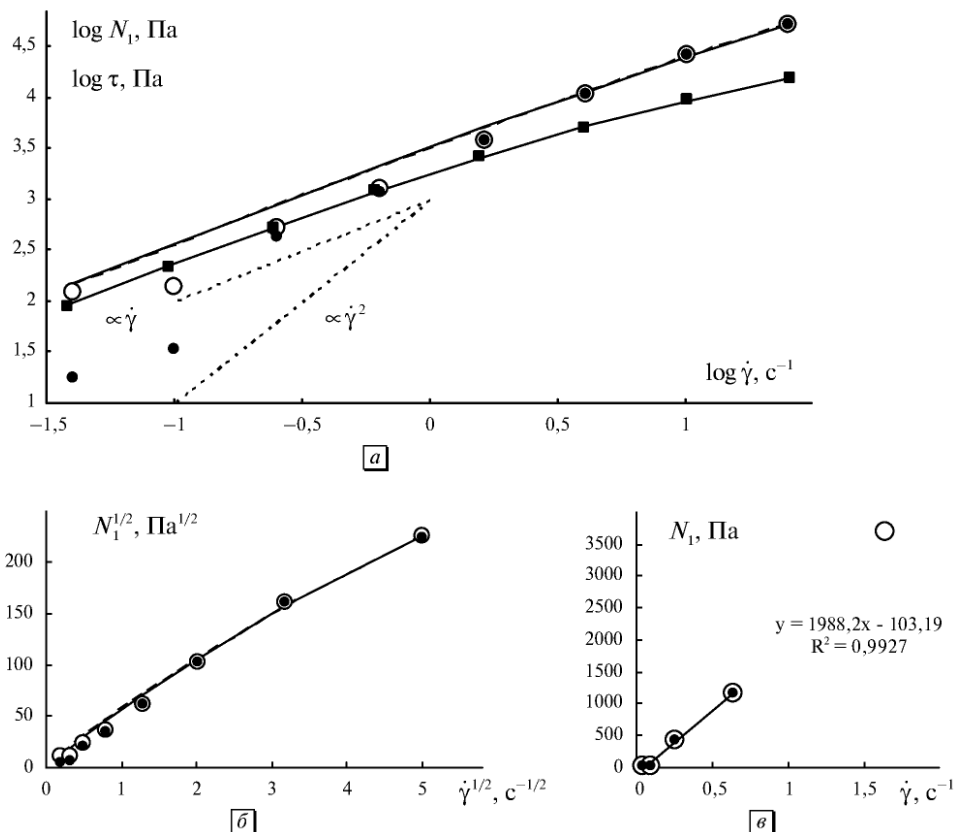


Рис. 10.13. Реологическое поведение полиэтилена низкой плотности при 190 °С: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости в корневых координатах (б), кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (в). Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимости измеренной величины от скорости сдвига. Данные из [210]

поправки на величину (–103,19 Па) получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 4.13, а, б.

В работе [211] представлены реологические данные для полиэтилена низкой плотности при 130 °С (табл. 10.4). Образец **В** имеет плотность 0,92 г/см³, индекс расплава 1,5 при 150 °С. Экспериментальные данные представлены на рис. 10.14, а, значения рассчитанных нами коэффициентов в табл. 10.3.

В районе высоких скоростей сдвига экспериментальные данные аппроксимируются уравнениями структурной реологической модели.

В линейных координатах (рис. 10.14, в) на интервале низких скоростей сдвига имеется линейная зависимость $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$. После введения поправки на величину $\Delta N_1 = -1133,6$ Па получим скорректированную кривую упругости, обозначенную открытыми кружками на рис. 10.14, а.

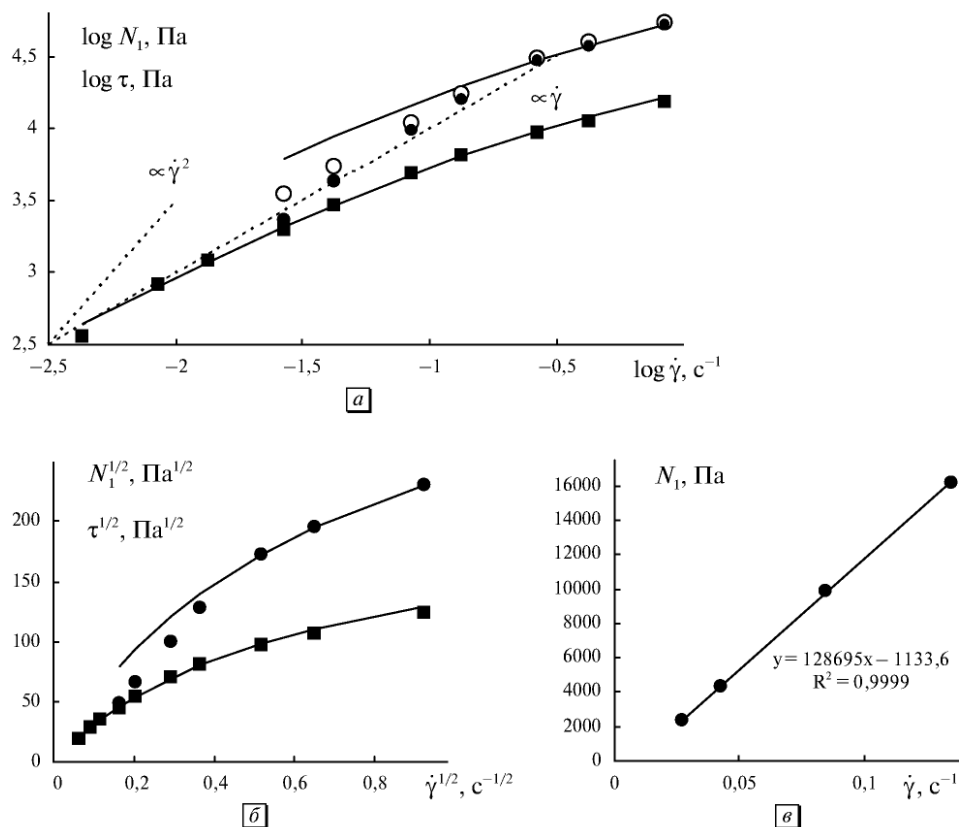


Рис. 10.14. Реологическое поведение образца **B** полиэтилена низкой плотности при 130 °С: зависимость напряжения сдвига (квадраты) и первой разности нормальных напряжений (точки) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); кривая упругости и кривая течения в корневых координатах (б); кривая упругости в линейных координатах при низких скоростях сдвига (в). Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимости от скорости сдвига. Данные из [211]

Таким образом, в рамках структурной реологической модели описываются как вязкие, так и упругие свойства расплавов полимеров. Неньютоновская вязкость подчиняется обобщенному уравнению течения (ОУТ). Поведение, сходное с ньютоновским на конечном интервале низких скоростей сдвига, вероятно, объясняется постоянными размерами и структурой ассоциатов макромолекул на этом участке кривой течения. Первая разность нормальных напряжений описывается обобщенным уравнением упругости на интервале высоких скоростей сдвига и представлена линейной зависимостью от скорости сдвига на участке низких скоростей сдвига. Тенденция к квадратичной зависимости вида $N_1 = \Psi_1(0)\dot{\gamma}^2$ появляется только при переходе от линейных координат к двойным логарифмическим координатам, то есть является артефактом.

Можно предварительно заключить, что структурная реологическая модель хорошо описывает поведение первой разности нормальных напряжений

Таблица 10.4. Реологические данные стационарного течения для образца В полиэтилена низкой плотности при 130 °С [211]

$\dot{\gamma}$, c^{-1}	0,0043	0,0085	0,0135	0,0269	0,0425	0,085	0,135	0,269	0,425	0,85
τ , кПа	0,356	0,83	1,21	2,00	2,92	4,84	6,45	9,36	11,3	15,2
N_1 , кПа	—	—	—	2,32	4,30	9,89	16,2	29,7	38,0	52,7

на участке высоких скоростей сдвига. На участке низких скоростей, как правило, отсутствует квадратичная зависимость. В то же время, не понятна причина полученной эмпирической зависимости $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$, в частности, вызывает сомнение возможность систематической ошибки ΔN_1 в столь многих экспериментах.

10.5. Первая разность нормальных напряжений при низких скоростях

При изучении экспериментальных данных, прежде всего, будем рассматривать общий характер кривых, чтобы выделить участки с линейным и нелинейным поведением в трех видах координат: линейных, корневых и логарифмических. Такой подход исходит из структурной модели, где различаются реологические состояния с постоянной структурой и с разрушающейся структурой на соседних интервалах скоростей сдвига.

Для этого анализа необходимо определенное доверие к экспериментальным данным, несмотря на имеющийся большой разброс экспериментальных точек, особенно при низких скоростях сдвига.

Кроме того, важны поправки на инерционные эффекты, которые приводят к силам, противоположным силам упругости. Значимость такой поправки можно показать на примере определения в системе конус—плоскость первой разности нормальных напряжений N_1 в водном растворе 0,1 % полисахарида ксантан [191].

Такой разбавленный раствор не демонстрирует существенных нормальных сил при низких скоростях сдвига. Экспериментальные значения корректируют для учета сил инерции, которые в ньютоновских жидкостях выражены формулой

$$(N_1)_{\text{IN}} = -3\rho\omega^2 R^2/20,$$

где ρ — плотность раствора, ω — угловая скорость вращения, R — радиус конуса. Измеренные и скорректированные величины N_1 приведены в табл. 10.5.

Видно, что для получения правильного значения N_1 критически важна правильная оценка сил инерции. Если построить кривые упругости в линейных и корневых координатах (рис. 10.15), то получаются линейные зависимости следующего вида:

$$N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1, \quad (10.9)$$

$$N_1^{1/2} = n_0 \dot{\gamma}^{1/2} + \Delta N_1. \quad (10.10)$$

Таблица 10.5. Экспериментальные данные для водного раствора ксантана при массовой концентрации 0,1% при непосредственном измерении и после коррекции для учета сил инерции при температуре 25°C [191]

$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	15,8	25	40	62,5	100	158	250	400	625	1000
N_1 , Па до корр.	2	2,5	3,4	3,6	4,5	3,2	1,9	-0,65	-2,45	-9,50
N_1 , Па после	2,03	2,59	3,64	4,18	5,99	6,91	11,2	17,4	39,9	54,7

Коэффициент детерминации R^2 , показывающий величину достоверности аппроксимации, достаточно близок к единице в обоих случаях. Очевидно, что нет смысла в данном случае говорить о какой-либо степенной зависимости, но остается выбор между двумя вариантами линейной зависимости.

Можно допустить, что квадратичная зависимость $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$ все-таки достигается на более низких скоростях сдвига. Рассмотрим нормальные напряжения в жидкости Боджера, которая демонстрирует упругие свойства (рис. 10.16), сохраняя при этом постоянную ньютоновскую вязкость [197]. В двойных логарифмических координатах при низких скоростях сдвига, действительно, видна тенденция к квадратичной зависимости. Но в корневых координатах (рис. 10.16, б) все экспериментальные точки ложатся на прямую, проходящую ниже начала координат. В линейных координатах подобная прямая получена только ниже скорости сдвига 1 с⁻¹ для трех точек.

Другая разновидность жидкости Боджера демонстрирует различное реологическое поведение на участке низких и на участке высоких скоростей сдвига (рис. 10.17). При высоких скоростях сдвига имеется небольшой участок, который описывается обобщенным уравнением упругости, полученным в рамках структурной модели:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_{\infty} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

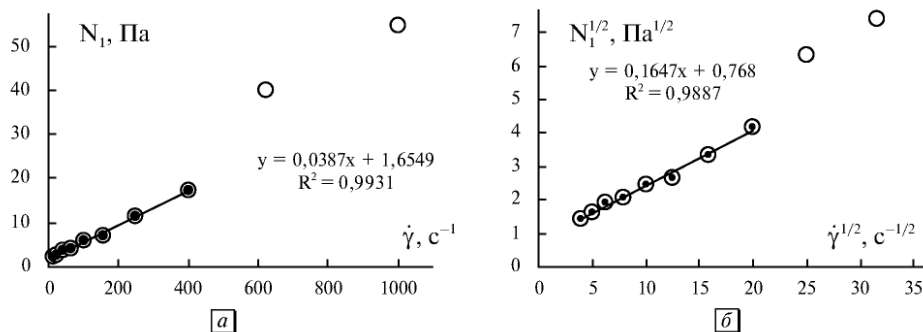


Рис. 10.15. Реологическое поведение 0,1%-ного раствора ксантана в воде при 25°C: зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в линейных координатах (а); зависимость первой разности нормальных напряжений (кружки) от скорости сдвига в корневых координатах (б). На графиках показаны уравнения прямых при низких скоростях сдвига и коэффициенты детерминации. Данные из работы [191]

Коэффициенты этого уравнения с размерностью в системе СИ ($\text{Па}^{1/2}$, $(\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$, $\text{с}^{-1/2}$) показаны на рис. 10.17, *a*.

Можно говорить о квадратичной зависимости $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$ либо с известным приближением, на интервале от 1 до 10 с^{-1} , либо на интервале от 1 до 4 с^{-1} . При этом наблюдается небольшой промежуточный линейный участок в корневых координатах.

Выбор между уравнениями (10.9) и (10.10) достаточно труден и не может сводиться только к оценке величины R^2 , которая во многих случаях практически одинакова.

Кривые вязкости и упругости расплавов полиэтилена низкой плотности представлены в работе [218]. На рис. 10.18, *a* показано упругое поведение двух образцов полиэтилена.

Ниже скорости 1 с^{-1} упругие свойства хорошо описываются уравнением (10.10).

В линейных координатах зависимость $N_1(\dot{\gamma})$ также близка к линейной, но с несколько меньшим коэффициентом детерминации R^2 . На рис. 10.18, *б* на большом интервале скоростей сдвига вязкие свойства хорошо описываются обобщенным уравнением течения (10.1), коэффициенты которого приведены в табл. 10.6.

Можно утверждать с достаточной определенностью, что кривые вязкости и упругости при высоких скоростях сдвига описываются уравнениями структурной реологической модели (10.1) и (10.7). На участке низких скоростей сдвига вязкость становится постоянной величиной, демонстрируя ньютоновское течение, а при очень высоких скоростях начинается переход к явлению срыва течения, где $\eta = \tau_{\text{SP}}/\dot{\gamma}$.

Упругое поведение на участке низких скоростей сдвига достаточно разнообразно. Оно может описываться прямолинейной зависимостью в корневых или

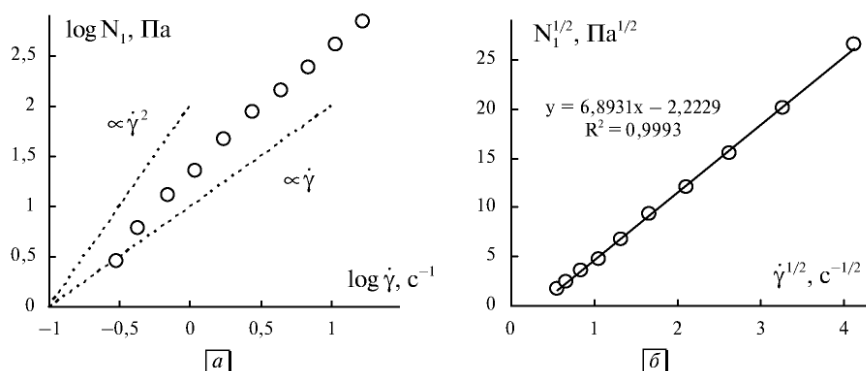


Рис. 10.16. Реологическое поведение жидкости Боджера (0,03 % Separan AP30, 1,5 % воды, 98,5 % МСУ41N кукурузного сиропа): зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (*a*); зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах (*б*). Пунктирные линии соответствуют линейной зависимости и квадратичной зависимости от скорости сдвига. Указана линия тренда и коэффициент детерминации. Данные из работы [197]

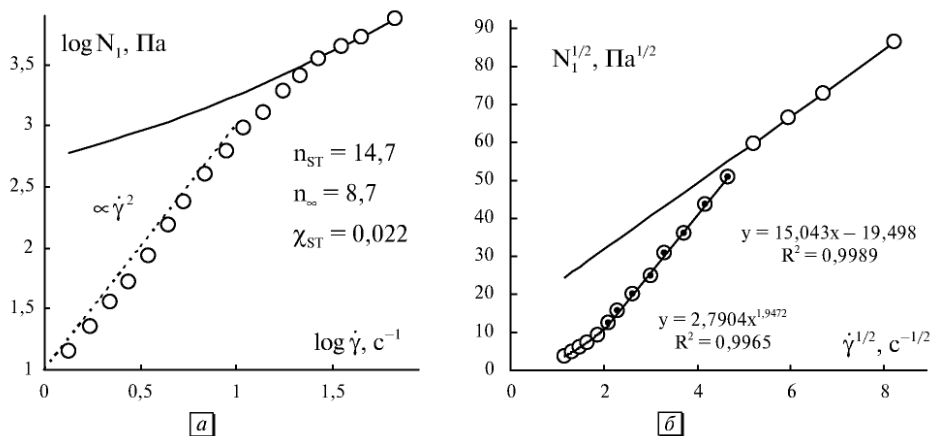


Рис. 10.17. Реологическое поведение жидкости Боджера (полиизобутилен-полибутан-керосин): зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (а); зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в корневых координатах (б). Пунктирная линия соответствует квадратичной зависимости от скорости сдвига. Указана линия тренда и коэффициент детерминации. Данные из [197]

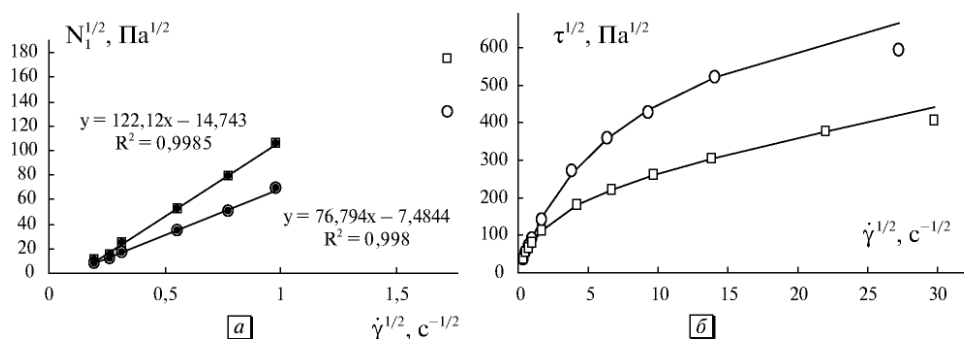


Рис. 10.18. Реологическое поведение расплавов линейного полиэтилена низкой плотности (Е) и полиэтилена низкой плотности, полимеризованного с бутаном (А), при 180 °С: зависимость первой разности нормальных напряжений образца А (кружки) и образца Е (квадраты) от скорости сдвига в корневых координатах (а); зависимость напряжения сдвига образца А (кружки) и образца Е (квадраты) от скорости сдвига в корневых координатах (б). Указаны линии тренда и коэффициенты детерминации

Таблица 10.6. Коэффициенты обобщенного уравнения течения для расплава полиэтилена (единицы измерения в системе СИ)

Система	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$
Расплав полиэтилена Е	222,0	7,8	2,1	115,0
Расплав полиэтилена А	654,6	4,9	6,4	106,7



линейных координатах, причем прямая пересекает ось N_1 (или $N_1^{1/2}$) обычно ниже начала координат, что и создает впечатление квадратичной зависимости в двойных логарифмических координатах. Реальная квадратичная зависимость наблюдается достаточно редко (например, рис. 10.17, б), при очень низких скоростях сдвига.

Заклучение

Упругие свойства при стационарном течении проявляются в виде нормальных напряжений. Существующие теоретические модели объясняют нормальные силы в рамках механики сплошных сред с помощью одного уравнения, пригодного для всего интервала скоростей сдвига. Структурная реологическая модель предполагает наличие трех участков течения: структура практически не изменяется при низких скоростях сдвига, происходит постепенное разрушение упругих агрегатов или ассоциатов при более высоких скоростях, происходит срыв течения при очень высоких скоростях сдвига.

Уравнение для параметра упругости, а именно для первой разности нормальных напряжений $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$, введено по аналогии между N_1 и напряжением сдвига τ и справедливо в области высоких скоростей сдвига. При низких скоростях сдвига наблюдается прямолинейная зависимость вида $N_1 = n_0 \dot{\gamma} + \Delta N_1$, где ΔN_1 , как правило, меньше нуля. Иногда более точная аппроксимация линейной зависимостью получается в корневых координатах. Во многих случаях переход от линейных или корневых координат к двойным логарифмическим координатам создает ложное впечатление о возможной квадратичной зависимости $N_1 \sim \dot{\gamma}^2$, которая приводится в традиционных реологических моделях. Однако в редких случаях при очень низких скоростях сдвига появляется степенная зависимость, близкая к квадратичной.

ГЛАВА II

УПРУГОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ ПРИ СДВИГОВЫХ КОЛЕБАНИЯХ

Структурная реологическая модель может быть использована для описания сдвиговых колебаний, то есть результатов динамических измерений. Это возможно, если эффективная скорость сдвига при сдвиговых колебаниях влияет на структуру системы аналогично скорости сдвига при стационарном сдвиговом течении. В этом случае уравнения, полученные для стационарного сдвигового течения, могут быть преобразованы для сдвиговых осцилляций. Сдвиговые колебания здесь рассматриваются как сдвиговое течение, периодически изменяющееся с течением времени.

II.1. Феноменологическое описание сдвиговых колебаний

Синусоидальные сдвиговые колебания жидкости обычно реализуются с помощью колебаний конуса в системе конус—плоскость (или цилиндра-ротора в системе коаксиальных цилиндров), причем величина амплитуды деформации γ_0 фиксирована и выбрана достаточно малой. Величина деформации и частота колебаний задается, а возникающие в жидкости напряжения измеряются в ходе эксперимента.

При динамических измерениях деформация сдвига в образце вещества изменяется по синусоидальному закону $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$. 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 :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (11.1)$$

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

В случае упругого твердого тела колебания деформации и напряжения совпадают по фазе, то есть $\delta = 0$ (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, не привлекая на первом этапе какую-либо конкретную реологическую модель.

Напряжение сдвига (1) легко переписать в виде

$$\tau = \tau_0 \cos \delta \sin \omega t + \tau_0 \sin \delta \cos \omega t. \quad (11.2)$$

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

Вводятся специальные коэффициенты, названные модулем упругости (или накопления) G' и модулем вязкости (или потерь) G'' , следующим образом:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta; \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta. \quad (11.3)$$

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

$$\tau = G' \gamma_0 \sin \omega t + G'' \gamma_0 \cos \omega t. \quad (11.4)$$

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

$$\eta' = G''/\omega, \quad \eta'' = G'/\omega. \quad (11.5)$$

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

$$\tau = \eta'' \gamma_0 \omega \sin \omega t + \eta' \gamma_0 \omega \cos \omega t. \quad (11.6)$$

Чтобы сопоставить сдвиговые колебания со случаями простого сдвигового течения и простого упругого сдвига, представим напряжение τ в виде

$$\tau = \eta'' \gamma_0 \omega \sin \omega t + \eta' \gamma_0 \omega \cos \omega t \text{ или}$$

$$\tau = \tau'' + \tau' = G' \dot{\gamma} + \eta' \dot{\gamma}. \quad (11.7)$$

Таким образом, можно отдельно записать напряжение сдвига τ'' , отвечающее за упругую деформацию сдвига, и напряжение сдвига τ' , связанное с преодолением вязкого сопротивления вещества. Напряжение сдвига явным образом разделяется на упругую и на вязкую составляющие.

Рассмотрим превращения энергии при сдвиговых колебаниях в жидкости, используя работу [278].

Работа внешних сил (механическая работа) в единице объема определяется

$$\text{уравнениями } dW = \tau d\gamma = \tau \dot{\gamma} dt, \quad W = \int_0^t \tau \dot{\gamma} dt.$$

После подстановки значений τ и $\dot{\gamma}$ можно рассчитать значения запасенной упругой энергии W_e и значения диссипации энергии за счет вязкости W_d .

Величина запасенной упругой энергии W_e за половину периода или за период T равна нулю. Энергия, запасенная за первую четверть периода за счет внешних сил, равна

$$W_e = \int_0^{T/4} \tau \dot{\gamma} dt = \frac{\tau_0 \gamma_0}{2} \cos \delta = \frac{G' \gamma_0^2}{2}. \quad (11.8)$$

Модуль упругости G' является аналогом коэффициента упругости пружины. В следующую четверть периода упругое состояние образца исчезает, и упругая энергия становится равной нулю. Затем процесс повторяется.

Энергия, потерянная за счет вязкости за четверть периода, равна

$$W_d = \int_0^{T/4} \tau \dot{\gamma} dt = \frac{\pi \tau_0 \gamma_0}{4} \sin \delta = \frac{\pi}{4} G'' \gamma_0^2 = \frac{\pi}{4} \eta' \omega \gamma_0^2, \quad (11.9)$$

за полный цикл — $W_d = \pi G'' \gamma_0^2$.

Легко рассчитать средние потери энергии за единицу времени:

$$\overline{W_d} = \frac{\eta' \omega^2 \gamma_0^2}{2} = \eta' \bar{\dot{\gamma}}^2. \quad (11.10)$$

Здесь величина $\bar{\dot{\gamma}} = \omega \gamma_0 / \sqrt{2}$ равна эффективной скорости сдвиговых колебаний, поэтому уравнение аналогично формуле для расчета диссипации энергии стационарного течения $W_d = \eta \dot{\gamma}^2$. В этом случае динамическая вязкость η' должна быть аналогом сдвиговой вязкости η стационарного сдвигового течения.

Кроме того, можно получить полезные соотношения:

$$G' = 2 W_e(T/4) / \gamma_0^2, \quad G'' = \pi/4 W_d(T/4) / \gamma_0^2. \quad (11.11)$$

Таким образом, при постоянном значении γ_0 значения G' и G'' прямо пропорциональны упругой и рассеянной за четверть периода энергии, соответственно.

Тангенс угла сдвига фаз показывает отношение потерянной энергии к запасенной:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} = \frac{2 W_d(T/4)}{\pi W_e(T/4)} \quad \text{или} \quad \frac{W_d(T/4)}{W_e(T/4)} = \frac{\pi}{2} \tan \delta.$$

Феноменологическое описание показывает, что явления упругости и вязкости при сдвиговых колебаниях можно рассматривать по отдельности.

Известно [8], что динамические испытания, то есть измерения в режиме сдвиговых колебаний, проводят при малых углах поворота (менее 1°), чтобы не выйти за пределы области линейной вязкоупругости, где частота ω осциллирующей деформации всегда равна частоте измеряемого осциллирующего напряжения (линейная среда). Обычно полагают, что в этих условиях сохраняется внутренняя структура вещества или, по крайней мере, быстро восстанавливается в пределах полупериода колебаний. Если форма синусоиды не искажается, то можно считать, что вязкость и упругость в течение цикла колебаний не изменяются. Но при изменении частоты колебаний увеличение амплитуды скорости ($\gamma_0 \omega$) может привести к изменению структуры системы и новым значениям параметров вязкости и упругости.

11.2. Структурная реологическая модель для описания сдвиговых колебаний

Оценим возможность использования структурной реологической модели, предложенной для описания стационарного сдвигового течения, при интерпретации сдвиговых колебаний. Сделаем важное допущение, что действие сдвиговых колебаний на структуру системы подобно действию непрерывного сдвигового течения; причем $\dot{\gamma} = k' \bar{\dot{\gamma}} = k' \gamma_0 \omega / \sqrt{2}$, $\tau' = \eta' \gamma_0 \omega / \sqrt{2}$, k' — фактор смещения.

Обобщенная модель течения (гл. 2) позволила получить для стационарного сдвигового течения реологическое уравнение вида

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (11.12)$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц (или макромолекул). Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц и связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц. Он определяет пластичное или псевдопластичное поведение структурированной системы, поскольку равен нулю, если отсутствует спонтанный отрыв частиц от агрегата. Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \rightarrow 0$.

Коэффициент вязкости Кэссона η_c равен вязкости системы при полном разрушении исходных агрегатов (или полном разрыве всех зацеплений макромолекул), то есть связан с обтеканием отдельных частиц (или макромолекул) вязкой дисперсионной средой. По аналогии с обобщенным уравнением течения с помощью прямой подстановки можно записать для сдвиговых колебаний выражение (при $\gamma_0 = \text{const}$, $k' = \text{const}$):

$$\eta'^{1/2} = \frac{g'}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2}, \quad (11.13)$$

где коэффициент g' показывает степень агрегации частиц или плотность зацеплений макромолекул, коэффициент χ' указывает на тенденцию образования рыхлых агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул, коэффициент $\eta_\infty'^{1/2}$ описывает вязкость, возникающую за счет обтекания отдельных частиц или макромолекул.

В той же форме записывается уравнение для модуля потерь:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (11.14)$$

В рамках структурной реологической модели первая разность нормальных напряжений выражена уравнением:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}} \dot{\gamma}^{1/2} + n_\infty \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (11.15)$$

Первое слагаемое представляет собой структурную часть упругости, обусловленную ассоциатами макромолекул; вторая часть описывает собственную упругость отдельных макромолекул.

Запишем аналогичные выражения для модуля упругости G' и динамической упругости η'' :

$$G'^{1/2} = \frac{g''\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2}\omega^{1/2}, \quad (11.16)$$

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}''^{1/2}. \quad (11.17)$$

Первое слагаемое представляет собой структурную часть модуля упругости (или динамической упругости), обусловленную ассоциатами макромолекул; второе слагаемое описывает часть модуля упругости (или динамической упругости), связанную с отдельными макромолекулами.

11.3. Аппроксимация экспериментальных кривых вязкости и упругости

Вязкое и упругое поведение при сдвиговых колебаниях образцов водного раствора полиакриламида и ксантана [194], представлено на рис. 11.1 и 11.2. Рассчитанные значения коэффициентов приведены в табл. 11.1.

В книге Хантера [34] описаны реологические свойства образца полистирола (Styron 686, Dow Chemical co.) со следующими значениями молярной массы и характером ММР: $\bar{M}_w = 2,89 \cdot 10^5$; $\bar{M}_n = 1,02 \cdot 10^5$. Аппроксимация этих данных уравнениями структурной модели представлена на рис. 11.3.

Таблица 11.1. Реологические характеристики растворов и расплавов полимеров (единицы измерения в системе СИ)

Система	Вязкость G'', η'			Упругость G', η''		
	g'	χ'	$\eta_{\infty}'^{1/2}$	g''	χ''	$\eta_{\infty}''^{1/2}$
2%-ный водный раствор полиакриламида [194]	3,53	0,15	0,053	5,64	0,45	0,17
3%-ный водный раствор ксантана [194]	3,1	0,065	0,27	5,94	0,105	0,28
расплав полистирола [34]	318,8	1,59	7,23	244,6	1,79	4,63
полистирольный латекс в водном растворе 10^{-2} М NaCl [173]	10,3	0,44	11,7	11,3	0,092	0,063
раствор полистирола в трикрезолфосфате [279]	25,6	0,14	0,28	49,7	0,68	0,09
расплав полиэтилена 140 °С [8]	147	1,0	9,0	286,0	3,68	1,46
расплав полиэтилена 190 °С [8]	120	1,8	7,6	202	5,6	3,6
расплав полиэтилена 240 °С [8]	115	3,7	5,0	199,7	11,5	1,9



Вязкоупругое поведение суспензии электростатически стабилизированных частиц латекса в водном растворе [173] показано на рис. 11.4. Значения коэффициентов реологических уравнений приведены в табл. 11.1. Легко видеть, что уравнения (11.13), (11.14) и (11.16), (11.17) достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные данные.

Отметим, что в приведенных примерах при низких частотах ω не отмечается тенденция к линейной или квадратичной зависимости вида $G'' \sim \omega$ и $G' \sim \omega^2$, которая следует из распространенных теорий вязкоупругости, в частности, из модели Максвелла.

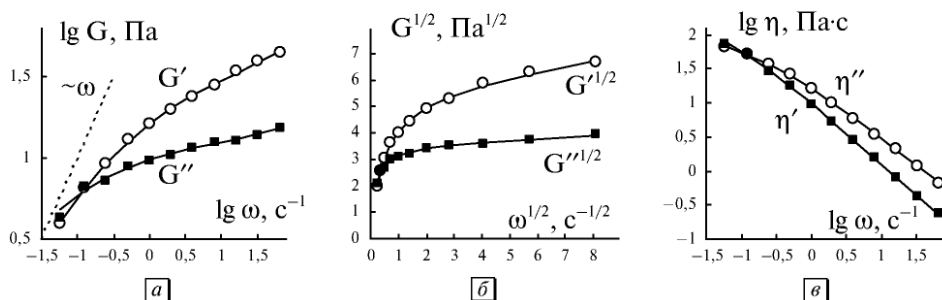


Рис. 11.1. Реологическое поведение 2%-ного водного раствора полиакриламида (линейный полимер в форме статистического клубка): зависимости модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); кривые сдвиговых колебаний в корневых координатах (б); зависимости динамической вязкости (квадраты) и динамической упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (в). Данные из работы [194]

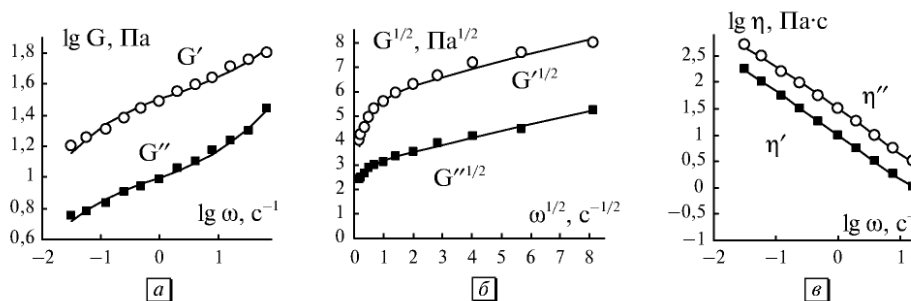


Рис. 11.2. Реологическое поведение 3%-ного водного раствора ксантана (биополимер с молекулами в форме стержня): зависимости модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); кривые сдвиговых колебаний в корневых координатах (б); зависимости динамической вязкости (квадраты) и динамической упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (в). Данные из работы [194]

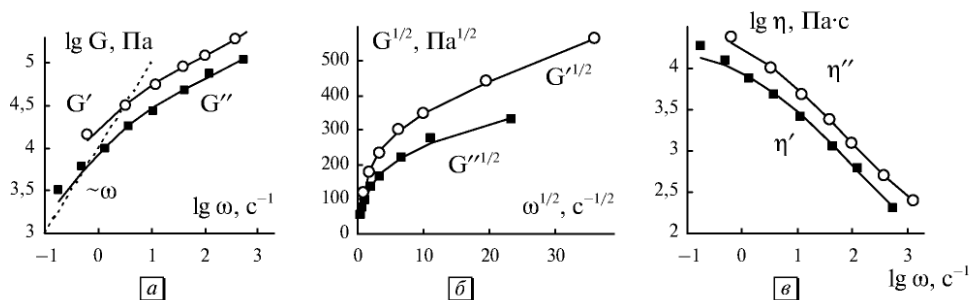


Рис. 11.3. Реологическое поведение расплава полистирола (линейный полимер в форме статистического клубка): зависимости модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); кривые сдвиговых колебаний в корневых координатах (б); зависимости динамической вязкости (квадраты) и динамической упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (в). Данные из работы [34]

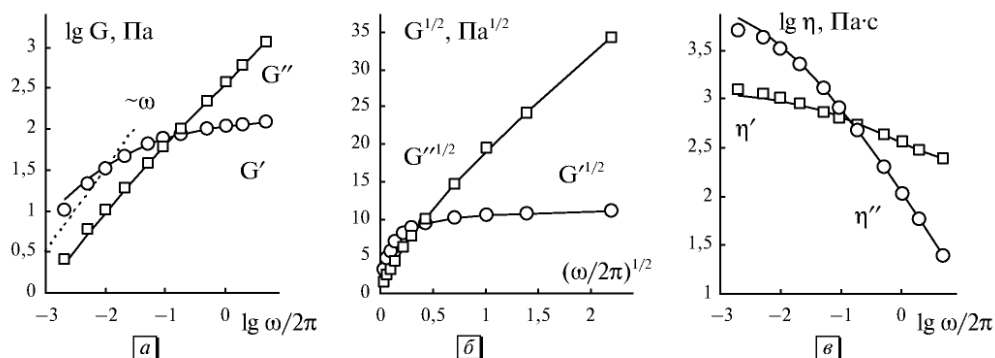


Рис. 11.4. Реологическое поведение суспензии полистирольного латекса в водном растворе 10^{-2} М NaCl (объемная концентрация $\Phi = 0,35$, радиус частиц $r = 0,037$ мкм): зависимости модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки) от частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); кривые сдвиговых колебаний в корневых координатах (б); зависимости динамической вязкости (квадраты) и динамической упругости (кружки) от частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (в). Данные из работы [173]

Таблица 11.2. Значения динамических модулей для образца полимерного раствора полистирола в трикрезолфосфате при 25°C [279]

$\lg \omega, \text{c}^{-1}$	-2,41	-2,2	-2,01	-1,8	-1,6	-1,4	-1,21	-1,01	-0,81	-0,61
$\lg G', \text{Па}$	0,7	1,0	1,3	1,59	1,87	2,02	2,14	2,36	2,50	2,65
$\lg G'', \text{Па}$	1,49	1,72	1,89	2,0	2,16	2,3	2,41	2,5	2,58	2,64
$\lg \omega, \text{c}^{-1}$	-0,41	-0,21	-0,01	0,18	0,4	0,59	0,78	0,99	1,19	1,39
$\lg G', \text{Па}$	2,75	2,86	2,95	3,01	3,08	3,13	3,19	3,23	3,26	3,29
$\lg G'', \text{Па}$	2,67	2,7	2,73	2,74	2,74	2,76	2,78	2,8	2,82	2,87

Рассмотрим более подробно реологическое поведение при сдвиговых колебаниях раствора полистирола в трикрезилфосфате (рис. 11.5), используя табл. 11.2 из работы [279].

Поведение динамической вязкости η' сходно с реологическим поведением сдвиговой вязкости η (рис. 11.5, б). В области низких частот, в двойных логарифмических координатах наблюдается тенденция к квадратичной зависимости $G' \sim \omega^2$ (рис. 11.5, а). В корневых координатах (рис. 11.5, в) можно получить в достаточно хорошем приближении эмпирическую зависимость $G'^{1/2} = g_0''(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2})$. На этом же участке экспериментальные данные можно аппроксимировать степенной зависимостью с показателем степени 1,45 (рис. 11.5, г).

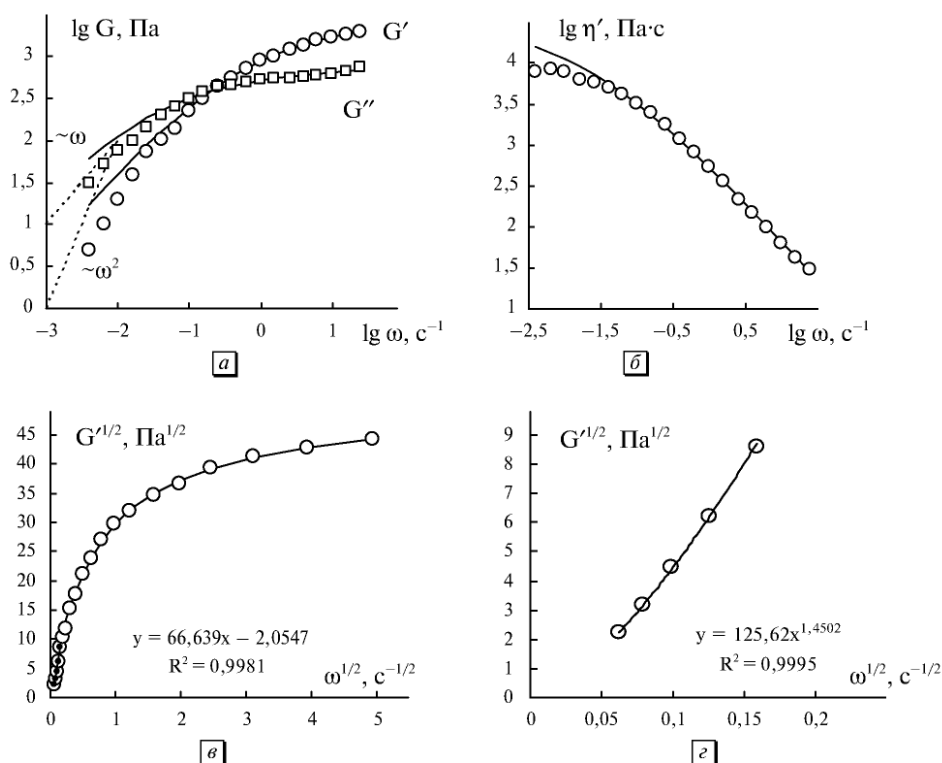


Рис. 11.5. Характеристики сдвиговых колебаний образца полимерного раствора полистирола в трикрезолфосфате при 25 °С: зависимость модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах (а); зависимость динамической вязкости от циклической частоты в двойных логарифмических координатах (б); зависимость модуля упругости от циклической частоты в корневых координатах (в); зависимость модуля упругости от циклической частоты в корневых координатах при низких частотах (г). Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимости измеренной величины. Указаны коэффициенты детерминации R^2 . Данные из работы [279]



температуры образца величина коэффициента агрегации g' незначительно уменьшается, величина коэффициента компактности χ' увеличивается, коэффициент вязкости $\eta_{\infty}^{1/2}$ уменьшается (табл. 11.1).

Поведение параметров упругости выглядит более сложным (рис. 11.7, а). При частотах ниже 1 с^{-1} экспериментальные точки находятся ниже рассчитанной кривой упругости, и наблюдается тенденция к степенной зависимости с показателем степени, большим двух.

Однако более детальное рассмотрение показывает (рис. 11.8), что при низких частотах с достаточной точностью наблюдается прямолинейная зависимость вида $G'^{1/2} = g''(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2})$.

Здесь приведены некоторые примеры сдвиговых колебаний ограниченного круга веществ, где применимы с определенными ограничениями уравнения структурной модели. Судя по многочисленным разнообразным кривым динамических измерений, реологическое поведение при сдвиговых колебаниях много сложнее, чем в условиях стационарного течения. Связано это, возможно, с тем, что воздействие скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и эффективной скорости $\bar{\dot{\gamma}} = \omega \gamma_0 / \sqrt{2}$ на структуру вещества не одинаково, особенно при низких частотах, вероятно, из-за этого величина фактора смещения k' может сама стать зависимой от частоты колебаний ω .

Модуль вязкости и модуль упругости $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ представлены уравнениями: $G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}^{1/2} \omega^{1/2}$ и $G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}'^{1/2} \omega^{1/2}$. Эти уравнения хорошо описывают экспериментальные данные в области высоких частот. В области низких частот динамическая вязкость η' выходит на плато, подобно обычной сдвиговой вязкости. Экспериментальные значения модуля упругости $G'(\omega)$ располагаются ниже теоретической кривой, эти результаты можно в первом приближении описать эмпирической зависимостью $G'^{1/2} = g''(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2})$.

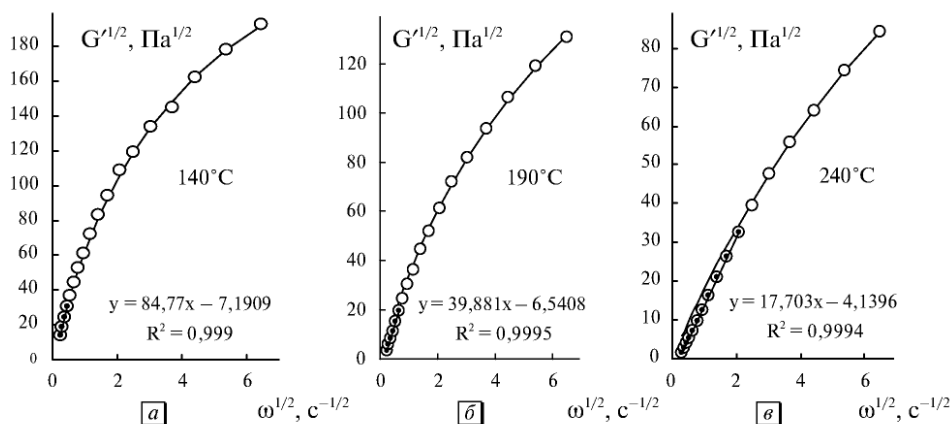


Рис. 11.8. Зависимость модуля упругости (кружки) расплава полиэтилена от циклической частоты в корневых координатах при 140 °С (а); при 190 °С (б); при 240 °С (в). Выделенные линии тренда соответствуют зависимости $G'^{1/2} = g''(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2})$. Данные из работы [8]

Сходные результаты можно получить при анализе вязко-упругих свойств [8] расплава полиэтилена при различных температурах (рис. 11.6 и 11.7).

Поведение динамической вязкости η' сходно с реологическим поведением сдвиговой вязкости полимеров; с ростом циклической частоты вязкость постепенно уменьшается, но при высоких температурах отчетливо наблюдается ньютоновское плато на участке низких частот (рис. 11.6, а). С увеличением

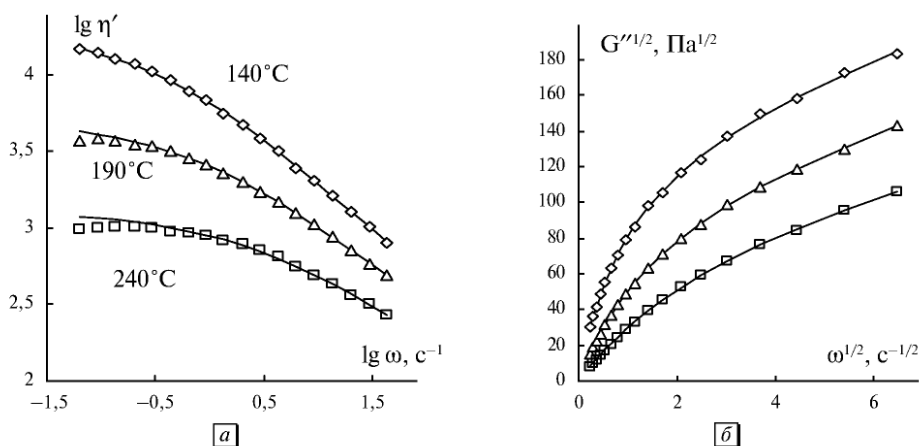


Рис. 11.6. Реологическое поведение расплава полиэтилена: зависимость динамической вязкости от частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); кривые течения в корневых координатах (б). Пояснения в табл. 1. Данные из работы [8]

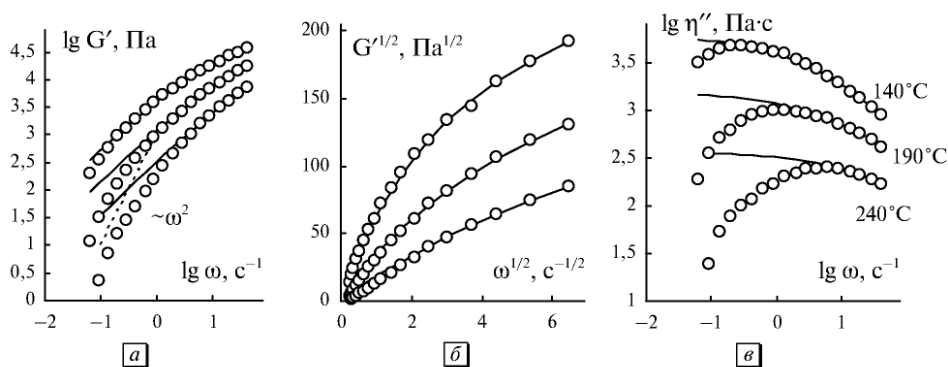


Рис. 11.7. Упругое поведение расплава полиэтилена при различных температурах: зависимость модуля упругости (кружки) от циклической частоты в двойных логарифмических координатах (а); зависимость модуля упругости от циклической частоты в корневых координатах (б); зависимость динамической упругости от циклической частоты в двойных логарифмических координатах (в). Пунктирная линия соответствует квадратичной зависимости. Данные из работы [8]

11.4. Реологическое поведение и реологические модели

Представленные выше результаты должны быть дополнены сравнением закономерностей стационарного сдвигового течения и закономерностей сдвиговых колебаний. Для этого необходимо предварительно рассмотреть некоторые известные реологические модели.

М. Рейнер [138] в 1947 г. сформулировал две задачи, стоящие перед микро-реологией. Первая — исходя из экспериментальной реологической кривой, вывести заключение о структуре вещества (что он назвал структурным анализом). Вторая — объяснить реологическое поведение сложного вещества, зная реологические свойства составляющих (что он назвал теорией структуры). Собственно, первое является так называемой обратной задачей, когда определяются коэффициенты некоторой функциональной зависимости, которые отвечают некоторым структурным и физико-химическим характеристикам системы. Выбор адекватного реологического уравнения как раз является решением обратной задачи.

Вторая задача является прямой и должна описать реологические данные через заданные параметры системы. Примером решения такой задачи будет уравнение Эйнштейна для вязкости предельно разбавленной суспензии (что Рейнер называет строгой структурной теорией).

Представляется, что эти рассуждения имеют не только исторический интерес, поскольку отражают два существующих подхода к описанию течения сложных жидкостей. Такое описание производится с помощью микро-реологических моделей.

Рейнер [138] сообщает, что в теории моделей заменяют систему с неизвестной структурой моделью, предполагая, что она должна вести себя аналогично реальной структуре. Модель состоит из элементов, которые, конечно, не содержатся в реальном веществе, а именно: из пружин, поршней, блоков и т. п.

Ближе к реальности находятся модели, состоящие из дублетов шаров (Кригер, Догерти [24]), гибких цепочек связанных частиц (Кросс [46]), длинных цилиндров (Кэссон [42]), находящихся в вязкой среде.

Все эти модели можно считать структурными, поскольку изменение вязкости прямо связано с изменением структуры вещества.

Уже упоминалось (гл. 1), что в книге К. С. Рамаия [87] приведено уравнение для пластичного и псевдопластичного течения вида $\eta = \frac{\tau_0}{\alpha + \dot{\gamma}} + \eta_\infty$.

Сразу отметим, что это уравнение совпадает по форме с полученным позднее уравнением Вильямсона — Джиллесли. Предложенная нами обобщенная модель течения приводит к уравнению, которое отличается от этого уравнения наличием степени $1/2$ у измеряемых реологических величин:

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



Кроме того, в предложенной нами структурной реологической модели потери на разрушение структуры в ходе стационарного течения пренебрежимо малы, и основные потери энергии приходится на обтекание агрегатов частиц (первое слагаемое) и на обтекание отдельных частиц (второе слагаемое).

Большинство исследователей используют для аппроксимации реологических данных уравнение Карро — Яшида [8,9], по форме сходное с обобщенным уравнением течения: $\eta = \tau_0/(\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_\infty$, где n и m — подгоночные коэффициенты (для своей модели Карро первоначально выбрал $n = 2$). Это уравнение широко используется для анализа кривых течения дисперсных и полимерных систем, но, насколько нам известно, без объяснения физического смысла коэффициентов. Легко видеть, что оно превращается в уравнение Кросса при $m = 1$, в уравнение Джиллесли — при $m = n = 1$.

Подход, разработанный Максвеллом еще в XIX веке, предлагает моделировать поведение реальной вязкоупругой жидкости механической системой пружин и демпферов (элементов Гука и Ньютона), в которой напряжения и деформации рассчитываются по определенным правилам [8,9].

В общем, часть работы внешних сил затрачивается на увеличение упругой энергии (моделью идеальной упругой системы является пружина), а часть — рассеивается в результате вязкого трения (моделью идеальной вязкой системы является демпфер). Известная модель жидкости Максвелла представляет собой последовательное соединение пружины и демпфера. Напряжения сдвига в обоих элементах одинаковы, а деформации и скорости деформации аддитивны:

$$\tau = \tau_{\text{упр}} = \tau_{\text{вяз}}; \quad \gamma = \gamma_{\text{упр}} = \gamma_{\text{вяз}}; \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{упр}} = \dot{\gamma}_{\text{вяз}} \quad (11.18)$$

Для отдельных элементов справедливы соотношения:

$$\tau_{\text{упр}} = G\gamma; \quad \tau_{\text{вяз}} = \eta\dot{\gamma}. \quad (11.19)$$

После их подстановки в уравнения (18) получим

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta}. \quad (11.20)$$

Это простое дифференциальное уравнение позволяет рассчитать зависимость напряжения от времени при быстром увеличении деформации, а также при ее фиксации ($\dot{\gamma} = \text{const}$, $\dot{\gamma} = 0$).

В результате интегрирования уравнения $\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{d\tau}{\tau} = -\int_0^t \frac{G}{\eta} dt$ получим выражение

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{t}{\eta/G}}. \quad (11.21)$$

Здесь время релаксации напряжения сдвига равно $\lambda = \eta/G$.

При постоянном напряжении $\tau = \tau_0$ из уравнения $\dot{\gamma} = \frac{\tau_0}{G} + \int_0^t \frac{\tau_0}{\eta} dt$ получим

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta} t + \frac{\tau_0}{G}. \quad (11.22)$$

Модель Максвелла можно использовать для анализа динамических измерений: деформация задается в комплексном виде $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$; скорость деформации $\dot{\gamma}(t) = i\omega \gamma_0 e^{i\omega t} = i\omega \gamma(t)$; напряжение; $\tau(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}$ скорость изменения напряжения

$\dot{\tau}(t) = i\omega\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}$. После подстановки в уравнение состояния (20) получим уравнение $i\omega\gamma_0 = \frac{i\omega\tau_0 e^{i\delta}}{G} + \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{\eta}$. Комплексный модуль сдвига равен $G^* = \tau^*/\gamma^* = (\tau_0/\gamma_0)e^{i\delta}$, отсюда $\frac{G^*}{G} = \frac{i\omega\eta/G}{i\omega\eta/G + 1} = \frac{i\omega\lambda}{i\omega\lambda + 1}$. Умножая числитель и знаменатель на $(1 - i\omega\lambda)$, получим $\frac{G^*}{G} = \frac{i\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2}$. Учитывая, что $G^* = G' + iG''$, получим

$$G' = \frac{G(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2}, \quad G'' = \frac{G\omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2}. \quad (11.23)$$

Для расчета зависимости $\tau(t)$ уравнение (20) интегрируется дважды [280]:

$$\tau(t) = - \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} \gamma(t, t') dt'. \quad (11.24)$$

Здесь $\gamma(t, t')$ задает последнюю деформацию вещества, определенную в интервале между t и t' . Уравнение (11.24) линейно по отношению к деформации сдвига и поэтому не может объяснить явление сдвигового разжижения. Для учета нелинейности вводят в уравнение (11.24) функцию затухания, например, вида $h(\gamma) = e^{-k|\gamma(t, t')|}$.

Интегральное уравнение приобретает вид

$$\tau(t) = - \int_{-\infty}^t \frac{G}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} e^{-k|\gamma(t, t')|} \gamma(t, t') dt'. \quad (11.25)$$

Если $k = 0$, то вещество ведет себя как ньютоновская жидкость.

В этом уравнении зависимость от деформации γ содержится в функции затухания $h(\gamma)$, а зависимость от времени t содержится в функции памяти

$m(t-t') = \frac{G}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda}$. Для расчета стационарного сдвигового течения задают деформацию $\gamma(t, t')$ в виде $\gamma(t, t') = -\dot{\gamma}_0(t - t')$, где $\dot{\gamma}_0$ — скорость сдвига при стационарном течении. Подстановка в (11.11) приводит к аналитическому выражению [280]

$$\tau(\dot{\gamma}_0) = \frac{\eta \dot{\gamma}_0}{(1 + k\lambda \dot{\gamma}_0)^2}. \quad (11.26)$$

Важно отметить появление в этих уравнениях квадратичной зависимости. Кроме того, соотношения (11.23, 11.26) плохо описывают экспериментальные результаты сдвигового течения и динамических измерений. Поэтому вводят серию элементов Максвелла с набором параметров (G_i, λ_i) , что позволяет аппроксимировать достаточно сложные реологические кривые.

Легко видеть, что уравнения вязкоупругого течения имеют смысл только при наличии константы упругости G_i и времени релаксации λ_i . Другие теории имеют сходный характер, их объединяет понятие релаксационного спектра [280, 281]. В этом случае модуль упругости и модуль вязкости имеют вид:

$$G'(\omega) = \int_0^\infty G(\lambda) \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} d\lambda; \quad G''(\omega) = \int_0^\infty G(\lambda) \frac{(\omega\lambda)}{1 + (\omega\lambda)^2} d\lambda; \quad (11.27)$$



$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega \lambda_i)^2}{1 + (\omega \lambda_i)^2}; \quad G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega \lambda_i)}{1 + (\omega \lambda_i)^2}. \quad (11.28)$$

Функция $G(\lambda)$ представляет собой сплошной релаксационный спектр. Набор констант упругости и времен релаксации ($G_i; \lambda_i$) определяет дискретный релаксационный спектр.

В одномерной К-ВКЗ модели [281] используются уравнения (11.28) и следующее уравнение для напряжения сдвига:

$$\tau(t) = - \int_{-\infty}^t m(t-t') h \gamma(t') dt', \quad (11.29)$$

где функции памяти имеет вид $m(t-t') = \sum_i \frac{G_i}{\lambda_i} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda_i}\right)$, h — функция затухания.

Для стационарного сдвигового течения также получены [282] уравнения

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sum_i \frac{G_i \lambda_i}{(1 + k \lambda_i \dot{\gamma})^2}, \quad (11.30)$$

$$N_1(\dot{\gamma}) = 2 \dot{\gamma}^2 \sum_i \frac{G_i \lambda_i^2}{(1 + k \lambda_i \dot{\gamma})^3}. \quad (11.31)$$

В настоящее время для описания сдвигового течения полимерных систем обычно используют степенное уравнение Карро — Яшида и его варианты, причем смысл коэффициентов реологического уравнения не раскрывается.

Интерпретация результатов динамических измерений часто производится с помощью моделей, использующих дискретный релаксационный спектр, например, расширенной модели Максвелла (уравнения 11.28). Затем полученный релаксационный спектр используют для аппроксимации кривых сдвигового течения (уравнения 11.30 и 11.31). Также используют более сложные сочетания механических элементов (модели Кельвина — Фойхта и Бюргера).

Чтобы сравнить возможности структурной реологической модели и общепринятых моделей теоретической реологии, рассмотрим реологическое поведение некоторых типичных расплавов полимеров [281]. В рамках К-ВКЗ модели [281] кривая вязкости и зависимости модулей упругости и вязкости от частоты описываются с помощью одного дискретного релаксационного спектра, имеющего 8 мод, и двух дополнительных коэффициентов (таблица 1 в работе [281]). Таким образом, используются 18 подгоночных коэффициентов, что позволяет с хорошей точностью описывать экспериментальные данные на всем интервале измерений.

В рамках структурной реологической модели допускается разбиение полных реологических кривых на участки с различными реологическими режимами. На рис. 11.9 показано реологическое поведение расплава полиэтилена высокой плотности (HDPE).

Кривая вязкости хорошо аппроксимируется трехпараметрическим обобщенным уравнением течения (11.12), за исключением небольшого участка высоких скоростей сдвига, где начинается переход к состоянию срыва течения. Срыв течения (скачкообразное увеличение скорости сдвига) часто наблюдается при высоких скоростях сдвига в растворах и расплавах полимеров, приближенно

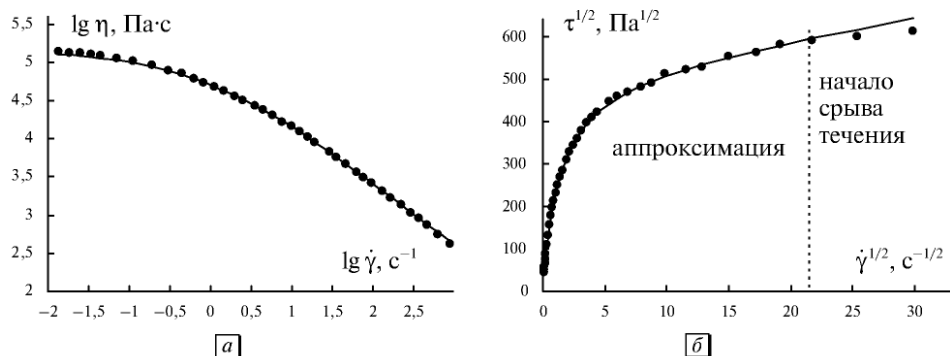


Рис. 11.9. Кривые течения расплава полиэтилена высокой плотности (HDPE), представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Экспериментальные данные из работы [281]. Сплошные линии построены с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами, приведенными в табл. 11.3. Указаны район аппроксимации и район начала срыва течения

Таблица 11.3. Коэффициенты обобщенного уравнения течения расплавов полиэтилена HDPE (190 °C) и LDPE (160 °C). Единицы измерения — в системе СИ

Расплав полимера	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$
Полиэтилен HDPE	519,8	4,85	1,36	388,1
Полиэтилен LDPE, низкие скорости	70,5	61,5	0,195	424,1
Полиэтилен LDPE, высокие скорости	287,8	5,71	1,71	174,3

выражается уравнением $\eta = \tau_{st}/\dot{\gamma}$, $\tau_{st} = \text{const}$. Коэффициенты реологического уравнения указаны в табл. 11.3.

В структурной модели течения уравнения для модулей вязкости и упругости имеют следующий вид:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta'^{1/2} \omega^{1/2}; \quad (11.32)$$

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta''^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (11.33)$$

Все буквенные обозначения в формулах, кроме G и ω , — постоянные коэффициенты. Результаты аппроксимации этими уравнениями показаны на рис. 11.10, коэффициенты уравнений приведены в табл. 11.4.

На рис. 11.10, а можно выделить два интервала частот ω : на интервале (II) зависимость $G'(\omega)$ описывается уравнением (11.33); на интервале (I) наблюдается снижение экспериментальных точек по отношению к расчетной кривой с наблюдаемой на графике тенденцией к зависимости $G' \sim \omega^2$. Зависимость $G''(\omega)$ описывается уравнением (11.32) вплоть до начала срыва течения, обозначенного стрелкой на графике. Такого рода поведение модуля вязкости $G''(\omega)$ наблюдается

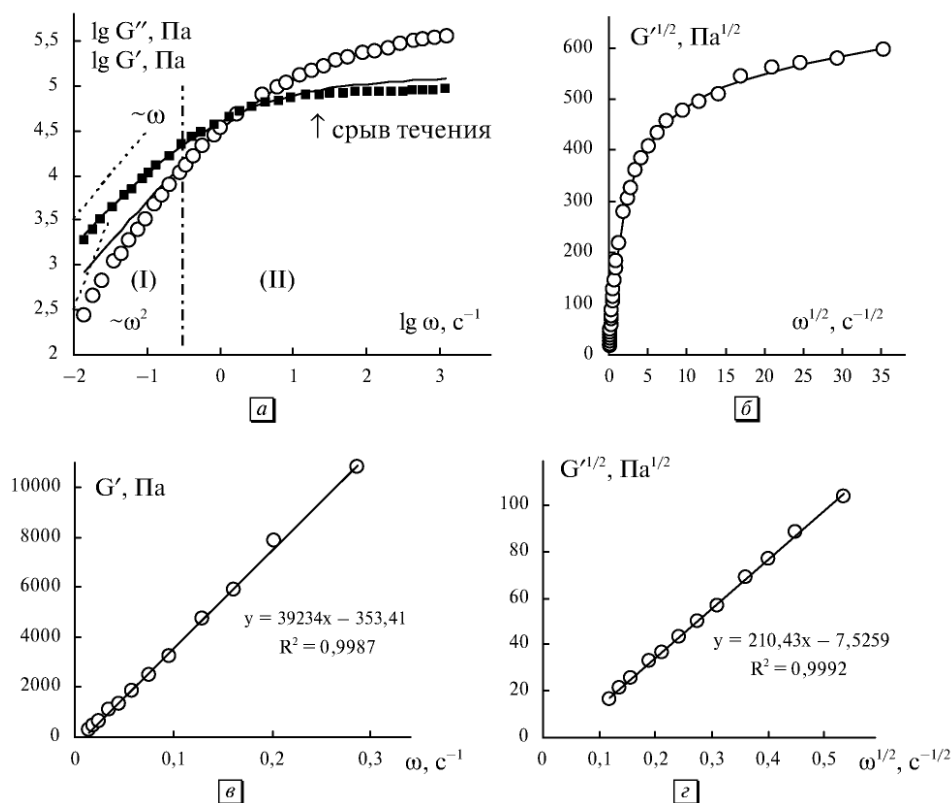


Рис. 11.10. Реологическое поведение расплава полиэтилена высокой плотности (HDPE): зависимости модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); зависимость модуля упругости (кружки) от циклической частоты в корневых координатах (б); зависимость модуля упругости (кружки) от циклической частоты на участке низких скоростей сдвига в линейных координатах (в); зависимость модуля упругости (кружки) от циклической частоты на участке низких скоростей сдвига в корневых координатах (г). Пунктирные линии соответствуют линейной и квадратичной зависимости измеренной величины от частоты колебаний. Данные из работы [281]

Таблица 11.4. Реологические характеристики расплавов полиэтилена HDPE и LDPE для кривых течения и кривых упругости (единицы измерения в системе СИ)

Расплав полимера	Вязкость G'' , η'			Упругость G' , η''		
	g'	$\eta'_{\infty}^{1/2}$	χ'	g''	$\eta''_{\infty}^{1/2}$	χ''
Полиэтилен HDPE 190 °C	346,0	0,789	0,759	574,9	1,63	2,25
Полиэтилен LDPE, 160 °C низкие скорости	77,3	34,1	0,205	112,9	4,43	0,534
Полиэтилен LDPE, 160 °C высокие скорости	228,1	2,83	1,63	295,9	4,42	2,51

и в других расплавах и растворах полимеров. При низких частотах имеется тенденция к линейной зависимости $G'' \sim \omega$.

Остановимся более детально на поведении модуля упругости $G'(\omega)$. На интервале частот выше $0,3 \text{ с}^{-1}$ справедливо уравнение (11.33), что показано на рис. 11.10, б. На интервале низких частот ω зависимость $G'(\omega)$ можно представить прямолинейной зависимостью как в линейных координатах (рис. 11.10, в), так и в корневых координатах (рис. 11.10, г).

Таким образом, квадратичная зависимость вида $G' \sim \omega^2$ при низких частотах является артефактом. По величине коэффициента детерминации R^2 , который показывает величину достоверности аппроксимации (рис. 10.11, в, г), можно выбрать эмпирическую формулу для описания участка низких частот сдвиговых колебаний в виде:

$$G'^{1/2} = g_0''(\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}). \quad (11.34)$$

Реологическое поведение полиэтилена низкой плотности (LDPE) имеет более сложный вид (рис. 11.11).

Кривая вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ может быть аппроксимирована трехпараметрическим обобщенным уравнением течения (11.12) только при условии разделения

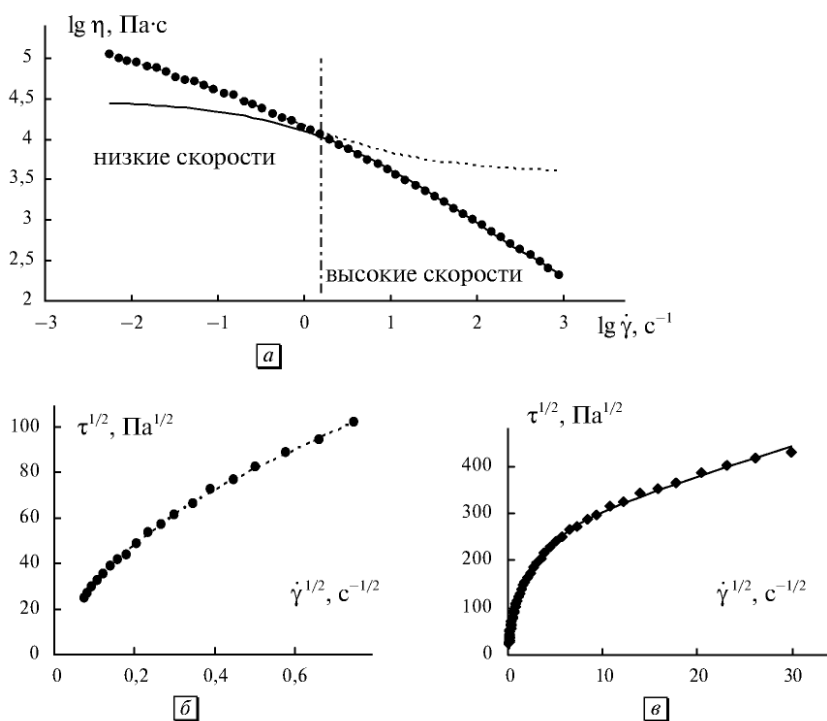


Рис. 11.11. Кривые течения расплава полиэтилена низкой плотности (LDPE), представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б) и (в). Экспериментальные данные взяты из работы [281]. Линии построены с помощью ОУТ с коэффициентами из табл. 11.3 (сплошная линия используется для высоких скоростей сдвига, пунктирная линия — для низких скоростей)



полной кривой вязкости на две части (рис. 11.11, *а*). Коэффициенты реологического уравнения представлены в табл. 11.3.

Подобное разделение полной кривой вязкости на две части также обнаружено в концентрированных эмульсиях, растворах полимеров, причем величина коэффициента χ всегда много меньше для участка низких скоростей сдвига, что указывает на большее значение структурной части вязкости.

Результаты динамических измерений также показывают разделение полных кривых на участки низких и высоких частот (рис. 11.12, *а*). На каждом из этих участков экспериментальные данные описываются уравнениями (11.32) и (11.33), что показано на рис. 11.12, *б*, *в*. Коэффициенты уравнений приведены в табл. 11.4.

Рассмотрим изменения реологических характеристик полимерного раствора при изменении концентрации полимера на примере раствора полиизобутилена

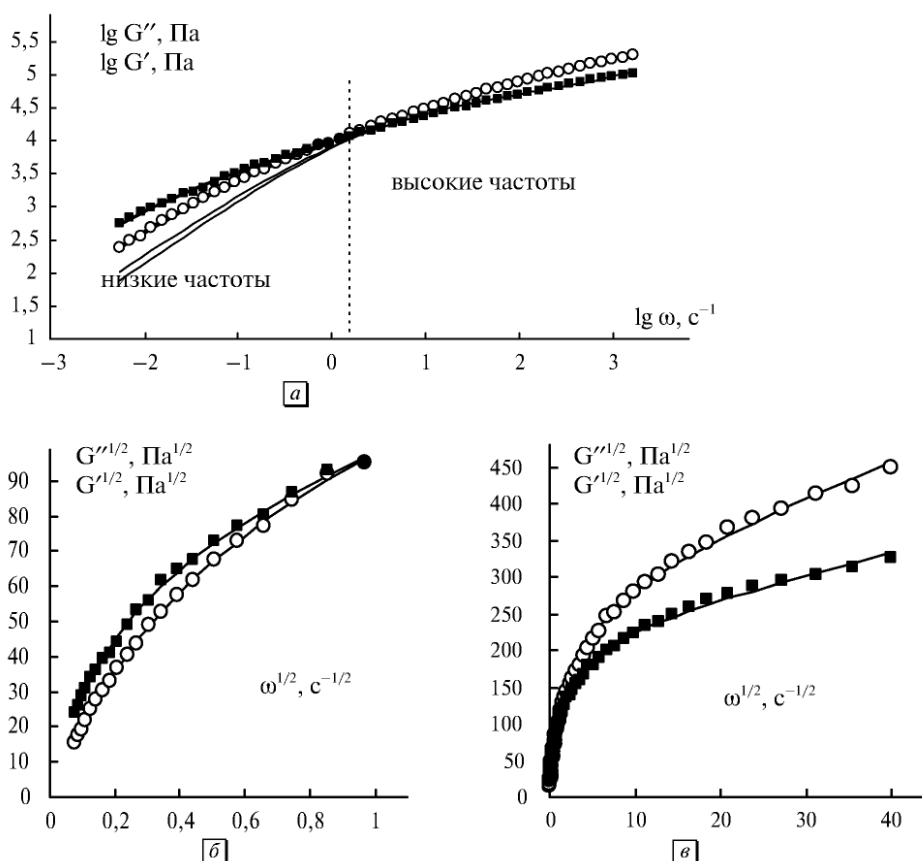


Рис. 11.12. Реологическое поведение расплава полиэтилена низкой плотности (LDPE): зависимости модуля вязкости (квадраты) и модуля упругости (кружки) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (*а*); зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) от циклической частоты в корневых координатах на участке низких частот (*б*); зависимость модуля упругости (кружки) и модуля вязкости (квадраты) от частоты в корневых координатах на участке высоких частот (*в*). Данные из работы [281]

Таблица 11.5. Коэффициенты обобщенного уравнения течения растворов полимера полиизобутилен (PIB) в декагидронафталине (Decalin). Значение предельной вязкости выбрано $\eta_c = \eta_0 = 0,00241$ Па·с

Концентрация %	$\tau_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	$\tau_c^{1/2}/\chi$
5	21,4	2,9	7,57	7,52
4	14,1	3,5	4,02	3,97
3	13,1	6,4	2,1	2,0
2	10,9	12,5	0,92	0,87

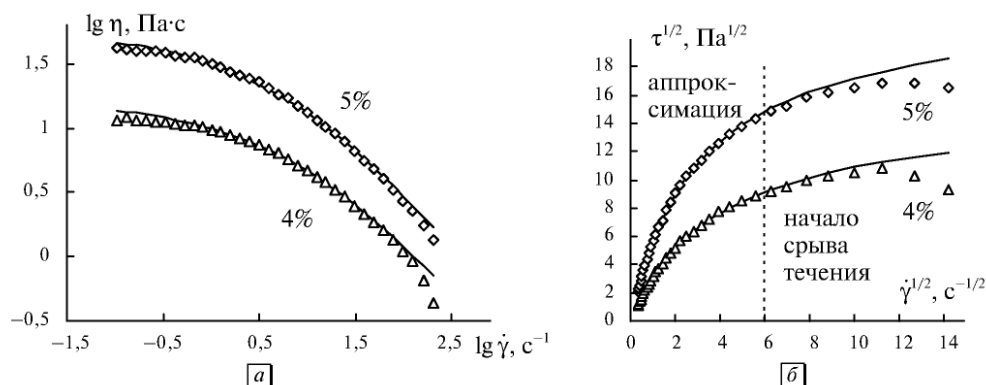


Рис. 11.13. Кривые течения раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin), представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами, приведенными в табл. 11.4. Указаны концентрации, район аппроксимации и район начала срыва течения. Экспериментальные данные из [282]

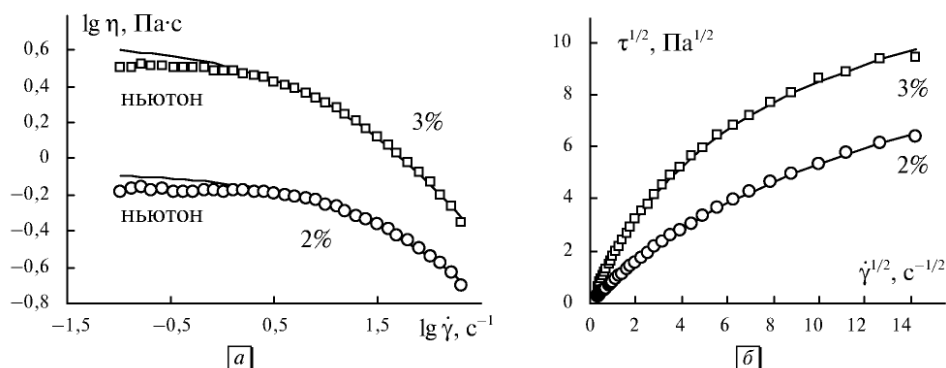


Рис. 11.14. Кривые течения раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin), представленные в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью обобщенного уравнения течения с коэффициентами, приведенными в табл. 11.5. Указаны концентрации и район ньютоновского течения. Аппроксимация по ОУТ на всем интервале измерений. Экспериментальные данные из [282]

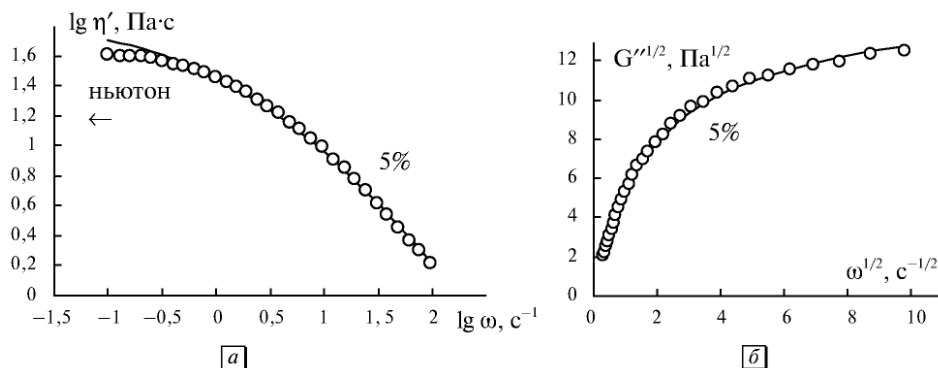


Рис. 11.15. Зависимость динамической вязкости и модуля вязкости (модуля потерь) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а) и в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью уравнения вязкости (11.32) с коэффициентами, приведенными в табл. 11.5. Аппроксимация на всем интервале измерений. Экспериментальные данные из [282]

(PIB) в декагидронафталине (Decalin). В оригинальной статье [282] реологическое поведение хорошо описывается теорией, основанной на релаксационном спектре с 11 временами релаксации и дополнительными коэффициентами для функции затухания (всего 23 коэффициента).

Реологические кривые описываются нами в рамках структурной модели и представлены в двойных логарифмических и корневых координатах (рис. 1.13–1.22).

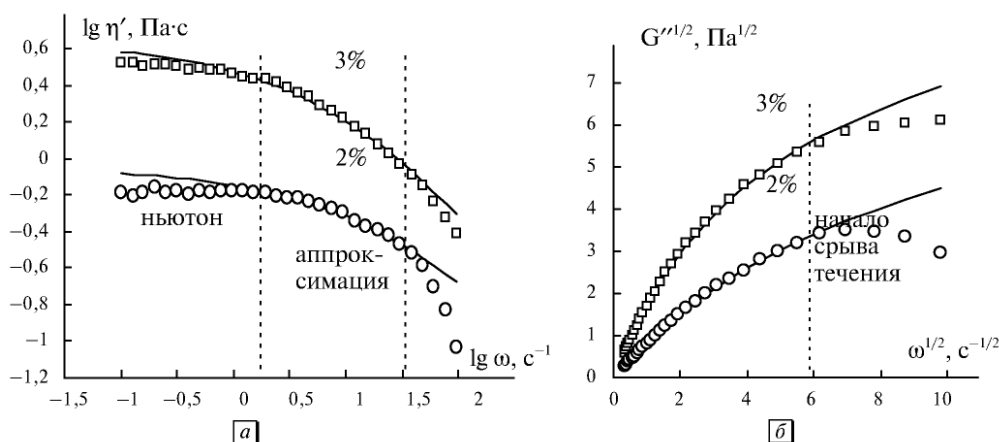


Рис. 11.16. Зависимость динамической вязкости и модуля вязкости (модуля потерь) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью уравнения вязкости (11.32) с коэффициентами, приведенными в табл. 11.6. Указаны район «срыва течения» и район «ньютоновского течения». Экспериментальные данные из [282]

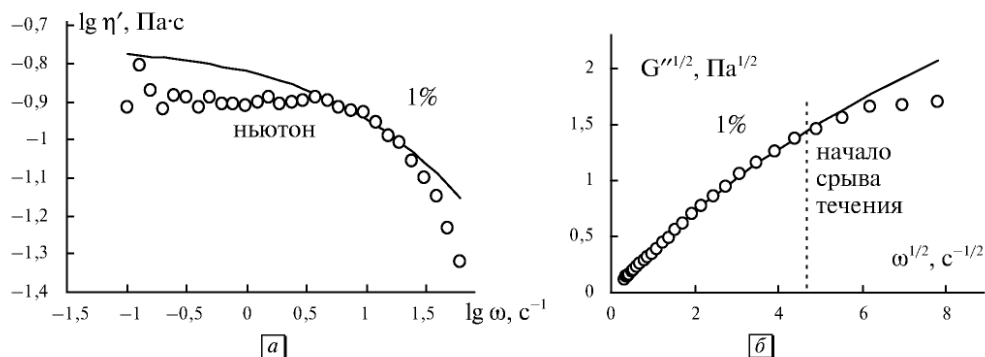


Рис. 11.17. Зависимость модуля вязкости (модуля потерь) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Сплошные линии построены с помощью уравнения вязкости (11.32) с коэффициентами, приведенными в табл. 11.6. Указаны район срыва течения и район ньютоновского течения. Экспериментальные данные из [282]

При высоких концентрациях на кривых течения наблюдается явление срыва течения, при высоких скоростях сдвига напряжение сдвига уменьшается с ростом скорости. После исключения этого участка из аппроксимации прямой расчет по обобщенному уравнению течения (11.12) приводит к отрицательным значениям предельной вязкости $\eta_c^{1/2}$. Поэтому в качестве коэффициента Кэссона выбрано значение вязкости растворителя $\eta_0 = 0,00241$ Па·с, то есть нижний предел возможного значения вязкости дисперсионной среды.

Таким образом, ОУТ имеет два подгоночных коэффициента $\tau_c^{1/2}$ и χ . При увеличении концентрации величина $\tau_c^{1/2}$ увеличивается, величина χ уменьшается. Это соответствует увеличению степени агрегации системы, то есть количества зацеплений между макромолекулами, и уменьшению вероятности разрыва зацеплений. Структурная часть вязкости, выраженная через $\tau_c^{1/2}/\chi$, также увеличивается с концентрацией.

Ньютоновские участки при концентрации 3% и 2% показывают, что при низких скоростях гидродинамические силы недостаточно велики для разрыва

Таблица 11.6. Коэффициенты уравнений вязкости и упругости растворов полимера полиизобутилен (PIB) в декагидронафталине (Decalin). Значение предельной вязкости выбрано $\eta'_\infty = \eta_0 = 0,00241$ Па·с

Концентрация, %	Вязкость G'' , η'			Упругость G' , η''		
	g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_\infty''^{1/2}$	χ''
5	14,43	0,0491	1,73	21,9	0,142	4,76
4	—	—	—	17,2	0,067	7,34
3	9,46	0,0491	4,61	11,3	0,323	14,68
2	7,39	0,0491	8,24	—	—	—
1	4,06	0,0491	10,96	—	—	—

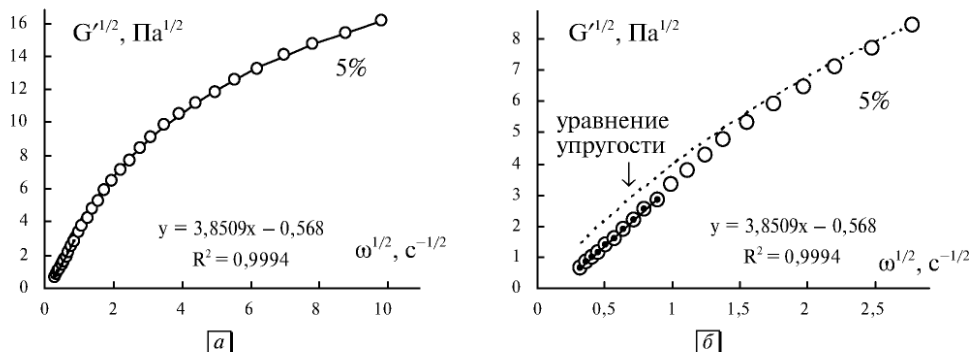


Рис. 11.18. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всем интервале частот (а), на участке низких частот (б). Кривые построены с помощью уравнения упругости (11.33) с коэффициентами, приведенными в табл. 11.5. Аппроксимация на всем интервале измерений. Показано уравнение тренда. Экспериментальные данные из [282]

зацеплений между макромолекулами. При концентрации 1% поведение раствора полимера является практически ньютоновским с вязкостью 0,12 Па·с.

Кривые динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и модуля вязкости $G''(\omega)$ по своей форме сходны с кривыми сдвиговой вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ и напряжения сдвига $\tau(\dot{\gamma})$. Наблюдаются участки постоянной вязкости при низких частотах (явление, сходное с ньютоновским течением) и участки снижения модуля вязкости с частотой (явление, сходное со срывом течения). Расчет проводился по уравнению (11.32).

При увеличении концентрации коэффициент g' увеличивается, что соответствует увеличению плотности зацеплений макромолекул, величина

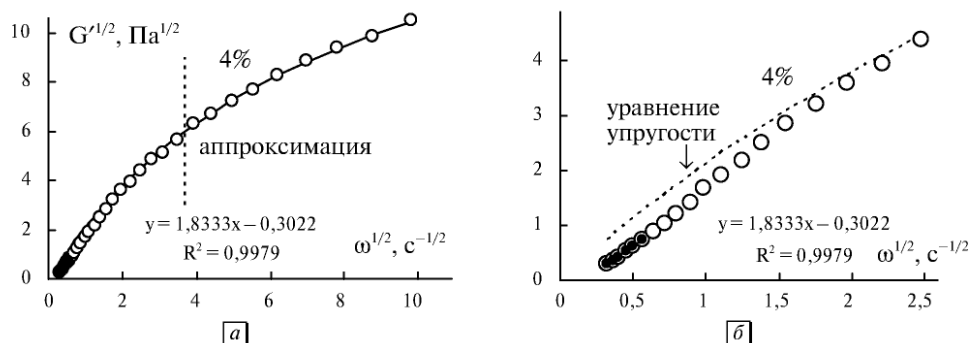


Рис. 11.19. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всем интервале частот (а), на участке низких частот (б). Кривые построены с помощью уравнения упругости (11.33) с коэффициентами, приведенными в табл. 11.6. Указан интервал аппроксимации. Показано уравнение тренда. Экспериментальные данные из [282]

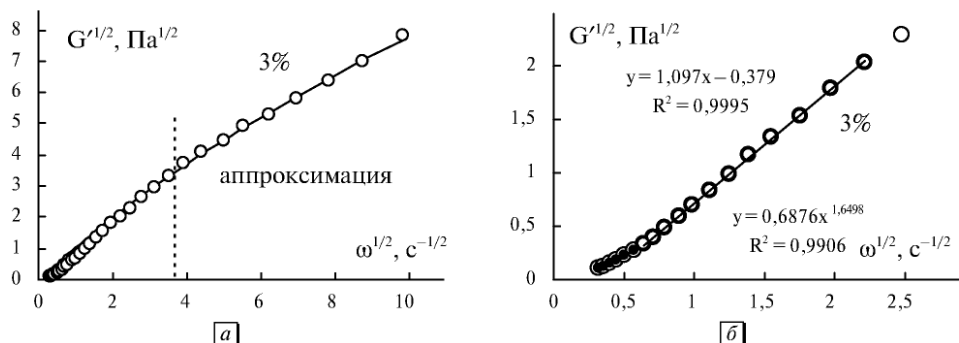


Рис. 11.20. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всем интервале частот (а), на участке низких частот (б). Сплошные линии построены с помощью уравнения упругости (11.33) с коэффициентами, приведенными в табл. 11.6. Указан интервал аппроксимации. Экспериментальные данные из [282]

коэффициента χ' уменьшается, что соответствует и уменьшению вероятности разрыва зацеплений. Коэффициент $\eta_{\infty}^{1/2}$ описывает вязкость, возникающую в системе макромолекул, где зацепления отсутствуют. В данном случае значение η'_{∞} принято равным вязкости растворителя.

Кривые упругости $G'(\omega)$ представлены в корневых координатах (рис. 1.18–11.22) на полном интервале циклических частот и отдельно на участке низких частот. На участке высоких частот используется уравнение упругости (11.33), при низких частотах используется эмпирическая линейная зависимость вида

$$G'^{1/2} = g_0''\omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}. \quad (11.35)$$

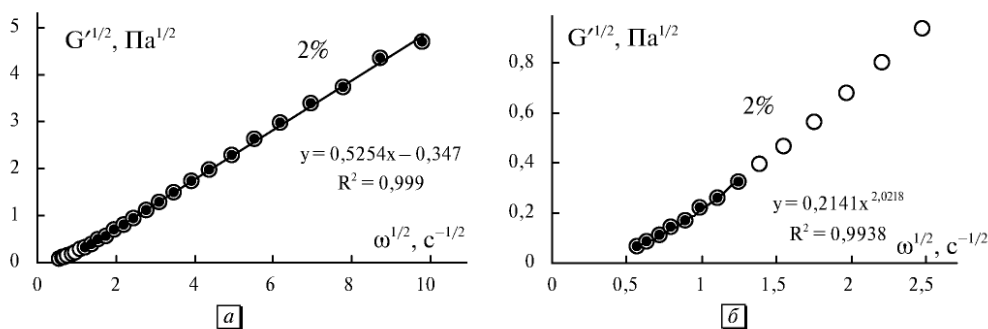


Рис. 11.21. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в корневых координатах на всем интервале частот (а), на участке низких частот (б). Сплошные линии построены с помощью уравнений $G'^{1/2} = g_0''\omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$ и $G' = g_2\omega^n$ с коэффициентами, приведенными на графиках. Экспериментальные данные из [282]

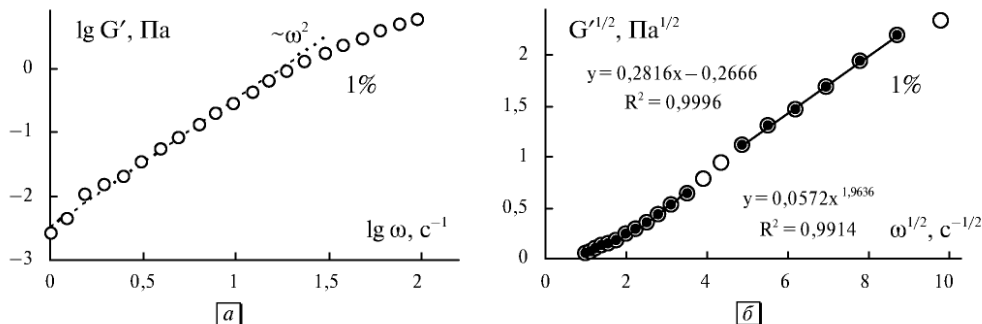


Рис. 11.22. Зависимость модуля упругости (модуля накопления) раствора полиизобутилена (PIB) в декагидронафталине (Decalin) от циклической частоты сдвиговых колебаний в двойных логарифмических координатах (а) и корневых координатах (б) на всем интервале частот. Сплошные линии построены с помощью уравнений $G'^{1/2} = g_0''\omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}$ и $G' = g_0\omega^n$ с коэффициентами, приведенными на графиках. Пунктирная линия соответствует квадратичной зависимости. Экспериментальные данные из [282]

При увеличении концентрации полимера коэффициент g'' увеличивается, что соответствует увеличению плотности зацеплений макромолекул в упругом ассоциате. Величина коэффициента χ'' уменьшается, что соответствует уменьшению вероятности разрыва зацеплений в упругом ассоциате. Коэффициент $\eta_\infty'^{1/2}$ описывает собственную упругость отдельных макромолекул, если зацепления отсутствуют.

При низких концентрациях (2%, 1%) уравнение упругости (11.33) уже не описывает экспериментальные данные. На графиках (рис. 11.21, 11.22) наблюдается линейная зависимость вида (11.35) и появляется участок степенной зависимости $G' \sim \omega^n$, причем величина $n \approx 2$. Для сравнения приведен график в двойных логарифмических координатах (рис. 11.22, а), где показана условная линия квадратичной зависимости. Действительно, легко видеть, что ниже частоты 10 рад/с реализуется квадратичная зависимость.

Структурная реологическая модель позволяет описывать реологические кривые сдвиговой вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ и напряжения сдвига $\tau(\dot{\gamma})$, динамической вязкости $\eta'(\omega)$ и модуля вязкости $G''(\omega)$, динамической упругости $\eta''(\omega)$ и модуля упругости $G'(\omega)$ с помощью простых аналитических выражений, но только на ограниченных интервалах скорости сдвига (или частоты колебаний). Каждому такому интервалу соответствует определенный механизм течения, связанный с изменением структуры системы.

Заклучение

Сдвиговые колебания здесь рассматриваются как сдвиговое течение, периодически изменяющееся со временем. Модуль упругости $G'(\omega)$ пропорционален упругой энергии, накопленной за четверть периода колебаний, модуль вязкости $G''(\omega)$ пропорционален потерям энергии. Воздействие на систему эффективной

скорости сдвига при сдвиговых осцилляциях предлагается аналогичным воздействием сдвиговой скорости при стационарном течении. Это позволяет ввести уравнения для модуля вязкости $G''(\omega)$ и модуля упругости $G'(\omega)$, аналогичные обобщенным уравнениям течения и упругости $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$. Уравнения хорошо описывают реологические данные на участке частот, где предполагается постепенное разрушение структуры вязкоупругой системы.

Динамическая вязкость η' ведет себя аналогично сдвиговой вязкости η : на участке низких частот наблюдается ньютоновское течение, при очень высоких частотах колебаний — срыв течения. Модуль упругости G' на участке низких частот описывается прямой в корневых координатах, причем прямая проходит ниже начала координат. При очень низких частотах иногда появляется зависимость, близкая к квадратичной ($G' \sim \omega^2$). Таким образом, структурная реологическая модель описывает сходным образом стационарное сдвиговое течение и осциллирующее течение.

Заключение

Неньютоновское течение и вязкоупругие свойства дисперсных и полимерных систем исследуются более ста лет. Накоплен огромный экспериментальный материал и предложены разнообразные теоретические модели. В коллоидной химии, в реологии суспензий, эмульсий и полимеров сосуществуют принципиально разные реологические модели.

Наиболее разработанной, по-видимому, следует считать реологическую модель, основанную на релаксационных спектрах. Однако, применение этой модели ограничено текучими средами, которые обладают упругими свойствами. В то же время, некоторые полуэмпирические уравнения (Кросс, Карро, Яшида) хорошо описывают вязкость как упругих, так и неупругих систем.

Прослеживаются две тенденции в интерпретации кривых вязкости (или кривых течения). В одном случае кривую разделяют на несколько участков, которые описывают отдельно. В другом случае предлагают описывать всю кривую одним реологическим уравнением, относя отклонения к погрешностям эксперимента или недостаткам теории.

В рамках структурной реологической модели участки кривой соответствуют определенному состоянию структуры. Структура системы рассматривается при этом как совокупность агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул.

Участок ньютоновского течения соответствует системе, структура которой не изменяется при изменении скорости сдвига. Разрушение структуры при увеличении скорости сдвига приводит к пластичному или псевдопластичному течению. Сдвиговое затвердевание (дилатантное поведение) обусловлено увеличением агрегации частиц в результате увеличения скорости сдвига и обычно наблюдается при переходе от одного режима течения к другому. Срыв течения можно рассматривать как быстрое разрушение контактов между частицами или быстрый разрыв зацеплений между макромолекулами. Иногда он сопровождается разделением образца на слои с разной вязкостью (сдвиговое расслоение).

Тиксотропные эффекты также объясняются изменением структуры вещества.

Основная часть книги посвящена обоснованию структурной реологической модели и проверке справедливости полученного реологического уравнения. Обобщенное уравнение течения описывает как пластичное, так и псевдопластичное течение. Его частными случаями являются уравнение Ньютона и уравнение Кэссона.

Авторы отдают себе отчет, что вопросы, связанные с упругостью структурированных систем, не раскрыты здесь полностью. Более того, авторы рассматривают монографию как начальный этап исследования структурных причин вязкости и упругости. Материал книги содержит спорные предположения, не находится в русле *main stream* и противоречит некоторым устоявшимся воззрениям. Единственным оправданием предложенной нами модели является ее соответствие эксперименту.

В монографии представлены наиболее значимые, с точки зрения авторов, экспериментальные подтверждения структурной модели. Наравне с этим показаны трудности интерпретации экспериментальных результатов с помощью предложенной реологической модели. Более подробно с этими и другими результатами можно ознакомиться в публикациях, список которых приведен в конце книги.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Обработка результатов реологического эксперимента в процессоре электронных таблиц Excel

Рассмотрим обработку результатов данных реологического эксперимента в пакете Excel. Предполагается, что измерены или известны значения скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжения сдвига τ . Если приведены другие параметры, то необходимо их пересчитать в эти данные.

По умолчанию в Excel надстройка **Поиск решения** отключена. Чтобы ее активизировать в пакете Excel 2007 необходимо щелкнуть значок **Кнопка Microsoft Office**, щелкнуть **Параметры Excel**, нажать кнопку **Перейти**. В поле **Доступные настройки** установить флажок рядом с пунктом **Поиск решения** и нажать **ОК**.

В пакете Excel 2003 необходимо выбрать команду **Сервис/Надстройка** в диалоговом окне **Надстройки** установить флажок **Поиск решения** и щелкнуть на кнопке **ОК**. Если на экране появляется диалоговое окно с предложением подтвердить намерение, то щелкнуть на кнопке **Да**.

На рис. 1. представлена таблица Excel, где в ячейках c2:c18 и e2:e15 размещены значения квадратного корня из скорости сдвига двух различных веществ. В ячейках d2:d18 и f2:f15 размещены значения квадратного корня из напряжения сдвига. Для анализа экспериментальных данных предполагается, что зависимость напряжения от скорости определяется обобщенным уравнением течения вида:

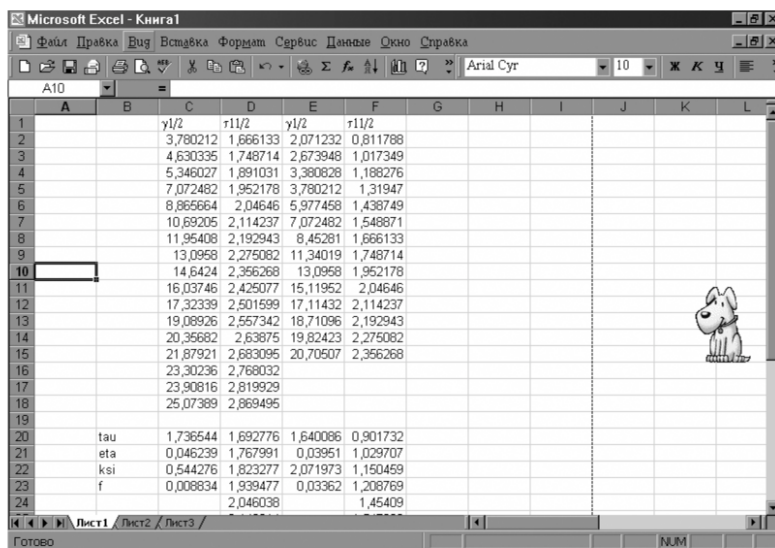
$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (1)$$

где $\tau_c^{1/2}$, $\eta_c^{1/2}$, и χ — коэффициенты, подлежащие определению.

Отметим, что вид формульной зависимости не имеет решающего значения, ограничения имеются на количество определяемых коэффициентов, что связано с устойчивостью алгоритма нелинейной оптимизации, встроенном в Excel. Обычно это пять-семь параметров.

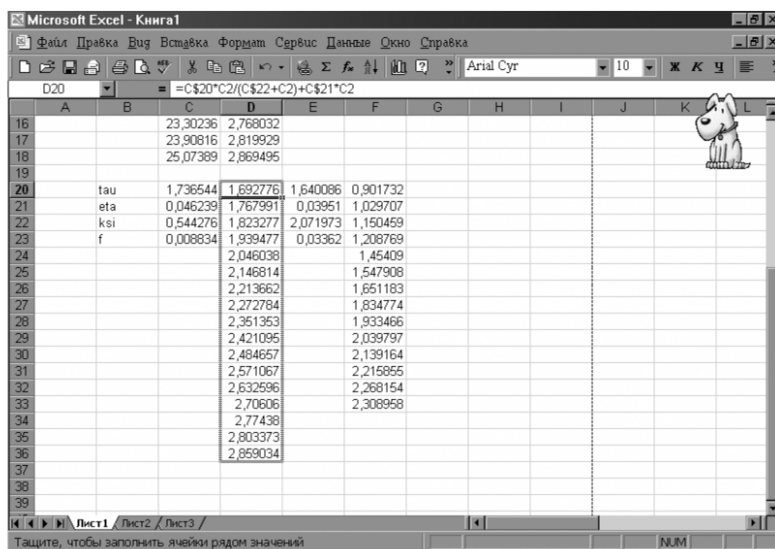
Далее в ячейки C20:C22 заносим произвольные начальные значения искомым параметров, например, 1, 1, 0 (на рис. 1 показаны значения, уже полученные в результате решения задачи оптимизации). В ячейку D20 заносим формульное значение формулы 1 в виде принятом в Excel, при этом используем относительную адресацию по вертикали и по горизонтали (формула показана в строке панели Excel, представленной на рис. 2).

Далее копируем формулу из ячейки D20 в ячейки D20:D36. Для этого необходимо установить курсор мыши в правый нижний угол выделенной жирным ячейки (при этом курсор мыши примет вид крестика) и удерживая нажатой левую кнопку перемещаем курсор до ячейки D36. Лист Excel будет выглядеть, как показано на рис. 2. В столбце D20:D36 появляются расчетные значения ($\tau^{1/2}_{\text{расч}}$) при начальных значениях (1,1,0).



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1			y1/2	tau1/2	y1/2	tau1/2						
2			3,780212	1,666133	2,071232	0,811788						
3			4,630335	1,748714	2,673948	1,017349						
4			5,346027	1,891031	3,380828	1,188276						
5			7,072482	1,952178	3,780212	1,31947						
6			8,865664	2,04646	5,977458	1,438749						
7			10,69205	2,114237	7,072482	1,548871						
8			11,95408	2,192943	8,45281	1,666133						
9			13,0958	2,275082	11,34019	1,748714						
10			14,6424	2,356268	13,0958	1,952178						
11			16,03746	2,425077	15,11952	2,04646						
12			17,32339	2,501599	17,11432	2,114237						
13			19,08926	2,557342	18,71096	2,192943						
14			20,35682	2,63875	19,82423	2,275082						
15			21,87921	2,683095	20,70507	2,356268						
16			23,30236	2,768032								
17			23,90816	2,819929								
18			25,07369	2,869495								
19												
20		tau	1,736544	1,692776	1,640086	0,901732						
21		eta	0,046239	1,767991	0,03951	1,029707						
22		ksi	0,544276	1,823277	2,071973	1,150459						
23		f	0,008834	1,939477	0,03362	1,208769						
24				2,046038		1,45409						

Рис. 1



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
16			23,30236	2,768032								
17			23,90816	2,819929								
18			25,07369	2,869495								
19												
20		tau	1,736544	1,692776	1,640086	0,901732						
21		eta	0,046239	1,767991	0,03951	1,029707						
22		ksi	0,544276	1,823277	2,071973	1,150459						
23		f	0,008834	1,939477	0,03362	1,208769						
24				2,046038		1,45409						
25				2,146814		1,547908						
26				2,213662		1,651183						
27				2,272784		1,834774						
28				2,351353		1,933466						
29				2,421095		2,039797						
30				2,484657		2,139164						
31				2,571067		2,215855						
32				2,632596		2,268154						
33				2,70606		2,308958						
34				2,77438								
35				2,803373								
36				2,859034								
37												
38												
39												

Рис. 2

Для обработки экспериментальной информации используется метод наименьших квадратов. В ячейку C23 заносим встроенную функцию СУММКВРАЗН (). Для этого в пункте меню **Вставка** выбираем пункт **Функция**. Из списка функций выбираем СУММКВРАЗН. После этого откроется панель, представленная на рис. 3. В текстовые строки **Массив_x** и **Массив_y** панели заносим диапазоны ячеек, которые мы будем сравнивать, то есть экспериментальные и расчетные значения ($\tau^{1/2}$, $\tau_{расч.}^{1/2}$), затем щелкаем левой кнопкой мыши по кнопке ОК.

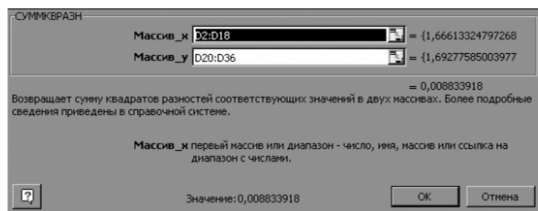


Рис. 3

Затем проводим обработку, для чего в пункте меню **Сервис** выбираем подпункт **Поиск решения**. Появится панель представленная на рис. 4.

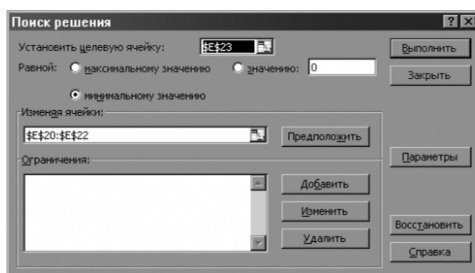


Рис. 4

В текстовую строку панели **Установить целевую ячейку** вносим адрес ячейки (например, \$C\$23 для первого измеренного вещества или \$E\$23 — для второго).

В этой ячейке находится целевой функционал, то есть сумма квадратов разностей экспериментальных и расчетных значений. При этом для внесения адреса соответствующей ячейки достаточно щелкнуть по этой ячейке на листе Excel левой кнопкой мыши. В текстовой строке **Предположить** вносим диапазон

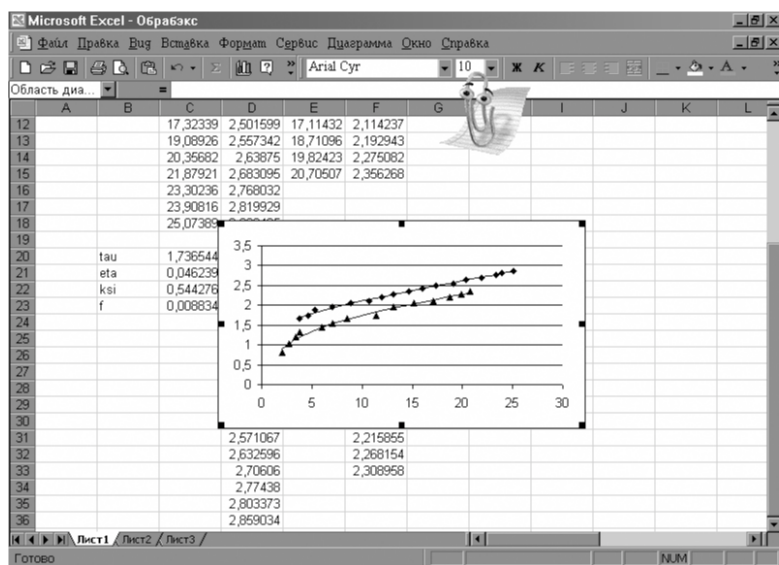


Рис. 5

определяемых ячеек. Радиокнопку **Равной** устанавливаем в **Минимальное значение**.

Для нахождения значений в панели рис. 4 достаточно щелкнуть по кнопке **Выполнить**.

В ячейках D20:D36 появляются рассчитанные значения $\tau^{1/2}$. При этом минимум функционала может оказаться локальным, тогда необходимо ввести другие начальные значения параметров и попробовать найти минимум еще раз. На листе Excel появляются рассчитанные значения коэффициентов реологического уравнения в столбцах (например, \$c\$20:\$c\$22 для первого измеренного вещества или \$e\$20:\$e\$22 — для второго).

Затем результаты расчетов представляются в виде графиков. Для этого выделяем диапазон ячеек C2:D18 (два столбца) и в пункте меню **Вставка** выбираем подпункт **Диаграмма**. Затем по стандартной процедуре строится график вида (рис. 5).

Литература

- [1]. Бэтчелор Дж. Введение в динамику жидкости / под ред. Р.Ю. Степанова. М.: Мир, 1973. 758 с.
- [2]. Рейнер М. Реология. М.: Наука, 1965. 223 с.
- [3]. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3–16.
- [4]. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
- [5]. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.
- [6]. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 171 с.
- [7]. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-химических характеристик материалов. М.: Машиностроение, 1967. 272 с.
- [8]. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. под ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС. 2003. 312 с.
- [9]. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
- [10]. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
- [11]. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: ООО ТИД Альянс, 2004. 464 с.
- [12]. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Химия, 1992. 414 с.
- [13]. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров / пер. с англ. / под ред. Г.В. Виноградова и М.Л. Фридмана. М.: Химия, 1979. 368 с.
- [14]. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth. 2000.
- [15]. Tadros Th. F. Introduction // Solid / Liquid dispersions / ed. Th. F. Tadros. Academic press, London, 1987. P. 1–16.
- [16]. Goodwin J. W. The rheology of colloidal dispersions // Solid / Liquid dispersions / ed. Th. F. Tadros. Academic press, London, 1987. P. 199–224.
- [17]. Markovitz H. Rheology: in the Beginning // J. Rheology. 1985. Vol. 29, No. 6. P. 777–798.
- [18]. Barnes H.A., Walters K. The yield stress myth? // Rheol. Asta. 1985. Vol. 24, No. 4. P. 323–326.
- [19]. Barnes H.A. «The yield stress myth?». Revisited // Theoretical and Applied Rheology. Brussels, 1992. Vol. 2. P. 576–578.
- [20]. Cox W. P., Merz E. H. Correlation of dynamic and steady viscosities // J. Polym. Sci. 1958. Vol. 28. P. 619–622.
- [21]. Agarwal S. H., Porter R. S. Concentration dependence of rheology for poly (vinil acetate) solutions // J. Rheol. 1981. Vol. 25, № 2. P. 171–191.
- [22]. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992. 264 с.
- [23]. Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В. Реология тиксо-тропных систем. Киев.: Наукова думка, 1972. 120 с.



- [24]. Krieger I. M. Rheology of polymer colloids // Polymer colloids / Buscall R, Corner T, Stageman J (ed)./ Elsevier Applied Science Publishers, London & New York, 1985. Chapter 6. pp. 219–246.
- [25]. Яминский В. В., Пчелин В. А., Амелина Е. А., Шукин Е. Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Химия. 1982, 185 с.
- [26]. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
- [27]. Шукин Е. Д. Проблемы коллоидной химии / сб. Успехи коллоидной химии. Киев. Наукова думка, 1983. С. 35–41.
- [28]. Урьев Н. Б. Проблемы реологии структурированных дисперсных систем / сб. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. М.: Наука, 1992. С. 118–129.
- [29]. Ree F. H., Ree T., Eyring H. Relaxation theory of transport problems in condensed systems. // Industrial and Engineering Chemistry. 1958. Vol. 50, No. 7. P. 1036–1040.
- [30]. Tadros Th. F. Control of the properties of suspensions // Colloids and Surf. A. 1986. Vol. 18. P. 137–173.
- [31]. Russel W. B. Review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions // J. Rheol. 1980. Vol. 24, No. 3. P. 287–317.
- [32]. Krieger I. M. Rheology of monodisperse latices // Advances in Colloid and Interface science. 1972. Vol. 3. P. 111–136.
- [33]. Goodwin J. W. Some Uses of Rheology // Colloid Science Colloidal Dispersions / ed. J. W. Goodwin. The Royal Soc. Of Chemistry. 1982 — (Special publ. / Royal Soc. of Chemistry. No. 43) pp. 165–195.
- [34]. Hunter R. J. Foundations of colloid science. 1995. Vol. 2. Clarendon Press, Oxford. Chapter 18. Rheology of colloidal dispersions. P. 922–1052.
- [35]. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles // J. Coll. Sci. 1951. Vol. 6. P. 162–170.
- [36]. Kuhn W. Uber Teilchenform und Teilchengrosse aus Viscositat und Stromungsdoppelbrechung // Z. Phys. Chem. 1932. Bd. 161. S. 1–12.
- [37]. Jeffery G. B. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous liquid // Proc. Roy. Soc. London. A. 1922. Vol. 102. P. 161–179.
- [38]. Бартенев Г. М. Теория структурной вязкости дисперсных систем // сб. Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 174–183.
- [39]. Bingham E. C. Fluidity and plasticity. New-York, 1922.
- [40]. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // Коллоидный журнал. 1955. Т. 17. № 2. С. 107–109.
- [41]. Абдурагимова Л. А., Ребиндер П. А., Серб-Сербина Н. Н. Упруго-вязкостные свойства тиксотропных структур в водных суспензиях бентонитовых глин // Коллоидный журнал. 1955. Т. 17, № 2. С. 184–190.
- [42]. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type // Rheology of disperse systems / ed. Mill C. C. London: Pergamon Press, 1959. P. 84–104.
- [43]. Hershell W. H., Bulkey R. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen // Kolloid Zeitschrift. 1926. Bd. 39. S. 291–298.

- [44]. Смольский Б. П., Шульман З. П., Гориславец В. Н. Реодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов. Минск.: Наука и техника, 1975. 446 с.
- [45]. Ostwald W., Auerbach R. Ueber die Viscositat kolloider Losungen im Struktur-, Laminar- und Turbulenz-gebiet // *Kolloid Zeitschrift*. 1926. Bd. 38. S. 261–264.
- [46]. Cross M. Rheology of Non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems // *J. Colloid Sci.* 1965. Vol. 20. P. 417–437.
- [47]. Cross M. Rheology of synthetic latices: influence of shear Rate and Temperature // *J. Colloid Interface Sci.* 1973. Vol. 44. P. 175–176.
- [48]. Krieger I. M., Dougherty T. J. A mechanism for Non-Newtonian Flow in suspensions of rigid spheres // *Trans. Soc. Rheol.* 1959. No. 3. P. 137–152.
- [49]. Buscall R. An effective hard-sphere model of the non-Newtonian viscosity of stable colloidal dispersions: comparison with further data for sterically stabilized lattices and with data for microgel particles // *Colloids and Surf. A*. 1994. Vol. 83. P. 33–42.
- [50]. Williamson R. V. The flow of pseudoplastic materials // *Ind. Eng. Chem.* 1929. Vol. 21. P. 1108–1111.
- [51]. Ree T., Eyring H. Theory of non-newtonian flow // *Appl. Phys.* 1955. Vol. 26. P. 793–799.
- [52]. Михайлов Н. В., Лихтгейм А. М. Исследование полной реологической кривой и формулы для расчета эффективной вязкости структурированных жидкостей с молекулярно-кинетической интерпретацией входящих в нее членов // *Коллоидный журнал*. 1955. Т. 17, № 5. С. 364–378.
- [53]. Maron S. N., Pierce P. E. Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles // *J. Colloid Sci.* 1956. Vol. 11. P. 80–95.
- [54]. Quemada D. Rheology of concentrated disperse systems. III. General features of the proposed non-Newtonian model. Comparison with experimental data // *Rheol. Acta*. 1978. Vol. 17, No. 6. P. 643–653.
- [55]. Gillespie T. An extension of Godeve's impulse theory of viscosity to pseudoplastic systems // *J. Colloid Sci.* 1960. Vol. 15. P. 219–231.
- [56]. Goodeve C. F. A general theory of thixotropy and viscosity // *Trans. Faraday Soc.* 1939. Vol. 35, No. 2. P. 342–350.
- [57]. Tanaka H., White J. A cell model theory of the shear viscosity of a concentrated suspension of interacting spheres in a non-Newtonian fluid // *J. non-Newtonian Fluid Mech.* 1980. Vol. 7. P. 333–343.
- [58]. Michaels A. S., Bolger J. C. The plastic flow behavior of flocculated kaolin suspensions // *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1962. Vol. 1. P. 24–38.
- [59]. Firth B. A., Hunter R. J. Flow behavior of coagulated colloidal Sols. I. Energy dissipation in the flow units // *J. Colloid Interface Sci.* 1976. Vol. 57. P. 248–256.
- [60]. Van de Ven T. G. M., Hunter R. J. The energy dissipation in sheared coagulated sols // *Rheol. Acta*. 1976. Vol. 16. P. 534–543.
- [61]. Hunter R. J., Frayne J. Flow behavior of coagulated colloidal Sols. V. Dynamics of the floc growth under shear // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. Vol. 76, No. 1. P. 107–116.
- [62]. Hunter R. J. The flow behavior of coagulated colloidal dispersions // *Advances in Colloid and Interface science*. 1980. Vol. 76. P. 107–113.



- [63]. Krieger I. M. A dimensional approach to colloid rheology // *Trans. Soc. Rheol.* 1963. Vol. 7. P. 101–109.
- [64]. Scott Blair G. W. The success of Casson's equation // *Rheol. Acta.* 1966. Vol. 5. P. 184–187.
- [65]. Cheng D. C.-H. The art of coarse rheology // *Br. Soc. Rheol. Bull.* 1989. Vol. 32, No. 1. P. 1–21.
- [66]. Craban S., Parzonka W., Havlik V. Non-Newtonian behavior of kaolin suspensions // *Progress and Trends in Rheology 11.* Springer-Verlag, New-York, 1988. P. 325–328.
- [67]. Renner E. O., Haroske D., Kohler K. Stromungen nicht-Newtonscher Flussigkeiten Teil I. // *Chemische technic.* 1969. Bd. 21, No. 3. S. 137–142.
- [68]. Renner E. O., Haroske D., Kohler K. Stromungen nicht-Newtonscher Flussigkeiten Teil II. // *Chemische technic.* 1969. Bd. 21, No. 5. S. 281–284.
- [69]. Wildemuth C. R., Williams M. C. Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction // *Rheol. Acta.* 1984. Vol. 23. P. 627–635.
- [70]. Doraiswamy D., Mujumdar A. N., Tsao I., Beris A. N., Danforth S. C., Metzner A. B. The Cox-Merz rule extended: a rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress // *J. Rheology.* 1991. Vol. 35, No. 4. P. 647–685.
- [71]. Chen Ch.-Ch., Chiu W.-Y. A new model for the shear viscosity of carbon black-polybutadiene, styrene suspensions // *J. Appl. Polymer Sci.* 1991. Vol. 42. P. 2579–2588.
- [72]. Sisko A. W. Flow of lubricating greases // *Ind. Eng. Chem.* 1958. Vol. 50, No. 12. P. 1789–1792.
- [73]. Yih-Shen Lin, Ta-Jo Liu, Ning-Jo A Rheological Model for Iron Oxide Suspensions // *J. Appl. Polymer Sci.* 1991. Vol. 42. p. 1767–1772.
- [74]. Pandalos G., Dealy J. M., Lyne M. B. Rheological Properties of News Inks // *J. Rheology.* 1985. Vol. 29, No. 4. P. 471–491.
- [75]. Kee De D., Code R. K., Turcotte G. Flow properties of time-dependent food-stuffs // *J. Rheology.* 1983. Vol. 27, No. 6. P. 581–604.
- [76]. Van Wazer J. R., Lyons J. R., Kim K. Y., Colwell R. E. Viscosity and Flow Measurement. A Laboratory Handbook of Rheology. Interscience Publ, N.Y., 1963.
- [77]. Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // *Успехи химии.* 2004. Т. 73, № 1. С. 39–62.
- [78]. Smith Th. L., Bruce C. A. Intrinsic viscosities and other rheological properties of flocculated suspensions of nonmagnetic and magnetic ferric oxides // *J. Colloid Interface Sci.* 1979. Vol. 72, No. 1. P. 13–26.
- [79]. Wolfe M. S., Scopazzi C. Rheology of swelable microgel dispersions: influence crosslink density. Crosslinked polymer particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. Vol. 133, No. 1. P. 265–277.
- [80]. Han C. D. Multiphase Flow in Polymer Processing // *Academic.* N.Y., 1981. Chap. 3.
- [81]. Мошев В. В., Иванов В. А. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий. М.: Наука, 1990. 89 с.
- [82]. Frankel N. A., Acrivos A. On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres // *Chem. Eng. Sci.* 1967. Vol. 2. P. 847–853.

- [83]. Marrucci G., Denn M. M. On viscosity of a concentrated suspensions of solid spheres // *Rheol. Acta*. 1985. Vol. 24. P. 317–320.
- [84]. Gadala-Maria F., Acrivos A. Shear-induced structure in a concentrated suspension of solid spheres // *J. Rheology*. 1980. Vol. 24, No. 6. P. 799–814.
- [85]. Урьев Н. Б., Чой С. В. О двух типах кривых течения структурированных дисперсных систем // *Коллоидный журнал* 1993. Т. 55, № 3. С. 183–191.
- [86]. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
- [87]. Рамайя К. С. Аномалия вязкости масел и ее влияние на трение в машинах. М.: Машгиз, 1949. 124 с.
- [88]. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под. ред. Воюцкого С. С. и Панич Р. М. М.: Химия, 1974. 224 с.
- [89]. Фрейндлих Г. Тиксотропия / пер с нем. М.: ГОНТИ, 1939. 128 с.
- [90]. Green H., Weltmann R. Analysis of the thixotropy of pigment-vehicle suspensions // *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*. 1949. Vol. 15, No. 3. P. 1122–1126.
- [91]. Cheng D. C.-H., Evans F. Phenomenological characterization of the rheological behavior of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids // *Brit. J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 16. P. 1599–1617.
- [92]. Boner C. J. *Modern Lubricating Greases*. Scientific Publication (GB) Ltd., 1976.
- [93]. Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. Исследование структурно-механических свойств и тиксотропии в олеоколлоидных системах // *Колл. журнал*. 1948. № 10. С. 223–230.
- [94]. Godfrey J. C., Edwards M. F. A power-law model of thixotropy. // *Third European rheology conf. and golden Jubilee meeting of the British society of rheology*. ed. Oliver D. R. Elsevier Applied Sci., 1990. P. 183–185.
- [95]. Sestak J., Zitny R., Houska M. *Dynamika tixotropnich Kapalin*. Praga, 1990 92 s.
- [96]. Lapasin R., Papo A., Rajgelj S. The phenomenological description of the thixotropic behavior of fresh cement pastes // *Rheol. Acta*. 1983. Vol. 22. P. 410–416.
- [97]. Alessandrini A., Caufin B., Lapasin R., Papo A. Phenomenological description of the thixotropic behavior of gypsum plaster pastes // *Rheol. Acta*. 1985. Vol. 24. P. 617–622.
- [98]. Wisneuski K. Proba nogolnienienia ownania reologi cznego dla ptynow tiksotropowych // *Zeszyty naukow. Politechnika Zodzko*. 1977. № 260. P. 25–32.
- [99]. Жуховицкий С. Ю. Попытка обобщения реологического уравнения для тиксотропных жидкостей // *Коллоидный журнал*. 1962. № 24. С. 168–176.
- [100]. Kanai H., Amari T. Negative thixotropy in ferric-oxide suspensions // *Rheol. Acta*. 1995. Vol. 34, No. 3. P. 303–310.
- [101]. Kembrowski Z., Petera J. Rheology characterization of thixotropic fluids // *Rheol. Acta*. 1979. Vol. 18. P. 702–710.
- [102]. Mewis J. Thixotropy — A general Review // *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1979. Vol. 6. P. 1–20.
- [103]. Синицын В. В. Подбор и применение пластичных смазок. Изд. 2-е. М.: Химия, 1974. 414 с.
- [104]. Фройштетер Г. Б., Трилиский К. К., Ищук Ю. Л., Ступак П. М. Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок / под ред. Г. В. Виноградова. М.: Химия, 1980. 176 с.



- [105]. Бонер К. Дж. Производство и применение консистентных смазок. М.: ГНТИ Нефтяной и горнотопливной литературы, 1958. 703 с.
- [106]. Ишук Ю. Л., Фукс И. Г., Формирование структуры мыльных смазок / сб. Пластичные смазки. Киев, Наукова думка, 1975. С. 9–15.
- [107]. Лебедев В. Г., Виноградов Г. В. О реологических свойствах углеводородных смазок и застывших масел // Коллоидный журнал. 1955. Т. 17, № 1. С. 39–46.
- [108]. Czarny R. Einflub der Thixotropie auf die rheologischen Eigenschaften der Schmierfette, in Tribologie und Schmierungs technik. 1989. Vol. 36. P. 134–140.
- [109]. Jones S. P., Tyson J. K. The rheology of a lubricating oil at temperatures below the pour point // J. Colloid Sci. 1952. No. 3. P. 272–283.
- [110]. Черняев В. Д., Яковлев Е. И., Казак А. С. Трубопроводные магистрали жидких углеводородов. М.: Недра, 1991. 288 с.
- [111]. Губин В. Е., Губин В. В. Трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. М.: Недра, 1982. 296 с.
- [112]. Девликамов В. В., Хабибуллин З. А., Кабиров М. М. Аномальные нефти. М.: Недра, 1975. 168 с.
- [113]. Огибалов П. М., Мирзаджанзаде А. Х. Нестационарные движения вязкопластичных сред. М.: МГУ, 1977. 372 с.
- [114]. Зверева Т. Н., Челинцев С. Н., Яковлев Е. И. Моделирование трубопроводного транспорта нефтехимических производств. М.: Химия, 1987. 175 с.
- [115]. Titkova L. V., Yanovsky Yu. G. Viscoelastic and thixotropic parameters of highly structured grades of petroleum // Progress and Trends in Rheology 11 New-York Springer-Verlag., 1988. P. 305–307.
- [116]. Ратов А. Н. Физико-химическая природа структурообразования в высоковязких нефтях и природных битумах и их реологические различия // Нефтехимия. 1996. Т. 36, № 3. С. 195–199.
- [117]. Меликбеков А. С., Багиров М. К., Набиев Н. Н., Салимов Т. И. О вязкопластических свойствах нефтей и их смесей. // Применение неньютоновских систем в добыче нефти. ВНИИОЭНГ, 1970. С. 72–77.
- [118]. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
- [119]. Растворы неэлектролитов в жидкостях. / М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер, В. А. Дуров. М.: Наука, 1989. 263 с.
- [120]. Folkersma R., van Diemen A. J. G., Stein H. N. Understanding the influence of gravity on perikinetiс coagulation on the bases of the DLVO theory /Advances in Coll. Interface Sci. 1999. V.83. P. 71.
- [121]. Barry E. G. Pumping non-Newtonian waxy crude oils // J. Inst. Petroleum. 1971. Vol. 57, No. 5. P. 74–85.
- [122]. Davenport T. S., Somper R. S. The Yield Value and Breakdown of Crude Oil Gels // J. Inst. Petroleum. 1971. Vol. 57. No. 554. P. 86–91.
- [123]. Иктисанов В. А., Сахабутдинов К. Г. Реологические исследования парафинистой нефти при различных температурах // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. С. 776–779.
- [124]. Krieger I. M., Choi G. N. Rheology of sterically stabilized dispersions // Proc. 4 Int. Congress on Rheology. Mexico, 1984. Vol. 2. P. 641–648.

- [125]. Buscall R., Mills P. D. A., Yates G. E. Viscoelastic properties of strongly flocculated polystyrene latex dispersions // *Colloids and Surf. A*. 1986. Vol. 18. P. 341–358.
- [126]. Woods M. E., Krieger I. M. Rheological studies on dispersions of uniform colloidal spheres. I. Aqueous dispersions in steady shear flow // *J. Colloid Interface Sci.* 1970. Vol. 34, P. 91–99.
- [127]. Papir Y. S., Krieger I. M. Rheological studies on dispersions of uniform colloidal spheres. II. Dispersions in nonaqueous media // *J. Colloid Interface Sci.* 1970. Vol. 34. P. 126–130.
- [128]. Krieger I. M., Eguiluz M. The second electroviscous effect in polymer lattices // *Trans. Soc. Rheol.* 1976. Vol. 20. P. 29–45.
- [129]. Эмульсии.: пер. с англ. / под ред. Ф. Шермана. Л. Химия, 1972. 448 с.
- [130]. Chhabra R. P., Richardson J. F. *Non-Newtonian Flow in the Process Industries. Fundamentals and Engineering Applications*. Butterworth-Heinemann Linacre House, Oxford, 1999.
- [131]. Liu G., White B., Vancso-Szmercsanyi I., Vancso G. J. Thixotropic behavior of metal-containing coordination polymers: melt viscosity of neutral aliphatic polyesters with Zn carboxylates // *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*. 1996. Vol. 34. P. 277–282.
- [132]. Escudier M. P., Gouldson I. W., Pereira A. S., Pinho F. T., Poole R. J. On the reproducibility of the rheology of shear-thinning liquids // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2001. Vol. 97. P. 99–124.
- [133]. Prestidge C., Tadros Th. F. Rheological investigation of flocculation of concentrated sterically stabilized polystyrene latex dispersions // *Colloids and Surf.* 1988. Vol. 31. P. 325–346.
- [134]. Hoffman R. L. Discontinuous and dilatant behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. Vol. 46, P. 491–506.
- [135]. Panchal R. R., Kazmer D. Characterization of polymer flows in very thin gaps. // *Proceed. of the 2007 International Manufacturing Sci. & Engineering Conf. (MSEC)*, 2007. Atlanta, GA. P. 1–11.
- [136]. Tsenoglow C. Viscoplasticity of agglomerated suspensions // *Rheol. Acta*. 1989. Vol. 28. P. 311–314.
- [137]. Бару Р.Л., Урьев Н.Б., Соболев А.А. Реологические и электрические характеристики суспензий технического углерода масел // *Колл. журнал*. 2004. Т. 66, № 4. С. 455–459.
- [138]. Рейнер М. Десять лекций по теоретической реологии. / под. ред. М. П. Воляровича. М.Л.: ОГИЗ, 1947. 134 с.
- [139]. Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
- [140]. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров / пер. с англ. М.: Мир, 1998. 440 с.
- [141]. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
- [142]. Wissbrun K. F. Rheology of rod-like polymers in the liquid crystalline state // *J. Rheology*. 1981. Vol. 25. P. 619–662.



- [143]. Onogi Sh., Asada T. Rheology and rheo-optics of polymer liquid crystals // *Rheology* / ed. G. Astaritor, G. Marrucci and L. Nicolais. Plenum, New York, 1980. Vol. 1 P. 127–147.
- [144]. Marrucci G., Maffettone P. Description of the liquid-crystalline phase of rodlike polymers at high shear rates // *Macromolecules*. 1989. Vol. 22. P. 4076–4082.
- [145]. Marrucci G. Tumbling regime of liquid-crystalline polymers // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24. P. 4176–4182.
- [146]. Oertel R., Kulicke W.-M. Viscoelastic properties of aqueous biopolymer solutions // *Rheol. Acta*. 1991. Vol. 30. P. 140–150.
- [147]. Де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических систем / пер. с англ. / М.: Мир, 1982. 152 с.
- [148]. Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов // *Успехи химии*. 1989. Т. LVIII. Вып. 10. С. 1601–1670.
- [149]. Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М.: Физматлит., 2002. 224 с.
- [150]. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
- [151]. Kurzbeck S., Kaschta J., Münstedt H. Rheological behaviour of a filled wax system // *Rheol. Acta*. 1996. Vol. 35. P. 446–457.
- [152]. Maron S. N., Fok S. M. Rheology of synthetic latex. V. Flow Behavior of Low-Temperature GR-S Latex // *J. Colloid Sci.* 1955. Vol. 10. P. 482–493.
- [153]. Maron S. N., Levy-Pascal A. E. Rheology of synthetic latex. VI. The Flow Behavior of Neoprene Latex // *J. Colloid Sci.* 1955. Vol. 10. P. 494–503.
- [154]. Lem K. W., Han Ch. D. Rheological Behavior of Concentrated Suspensions of Particulates in Unsaturated Polyester Resin // *J. Rheology*. 1983. Vol. 27, No. 3. P. 263–288.
- [155]. Lapasin R., Longo V., Rajgely S. A thixotropic model for cement pastes // *Rheology* Vol. 3. Application. Plenum Press, N.Y., 1980. P. 659–664.
- [156]. Hudson N. E., Bayliss M. D., Ferguson J. The rheology of pigment dispersions I. Experimental and initial model results // *Rheol. Acta*. 1978. Vol. 17. P. 274–287.
- [157]. Методы исследования реологии тиксотропных лакокрасочных материалов: (обзорная информация). М. НИИТЭХИМ, 1985. 34 с.
- [158]. Heywood N. I., Richardson J. F. Rheological Behavior of flocculated aqueous kaolin suspensions in pipe flow // *J. Rheology*. 1978. Vol. 22, No. 6. P. 599–613.
- [159]. Закордонский В. П., Сеницкая А. В., Солтыс М. Н. Процессы агрегирования и структурно-механические свойства водных дисперсий аэросила // *Коллоидный журнал*. 2002. Т. 64. № 1. С. 46–51.
- [160]. Хилько С. Л., Титов Е. В., Федосеева А. А. Влияние сильных электролитов и температуры на возникновение разрывов сплошности при течении водоугольных суспензий // *Коллоидный журнал*. 2001. Т. 63, № 6. С. 845–849.
- [161]. Potanin A. A., Uriev N. B. Micro rheological models of aggregated suspensions in shear flow // *J. Colloid Interface Sci.* 1991. Vol. 142, No. 2. P. 385–395.
- [162]. Schaller E. J., Humphrey A. E. Electroviscous effects in suspensions of monodisperse spherical particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1966. Vol. 22. P. 573–581.

- [163]. Zydney A. L., Oliver III J. D., Colton C. K. A constitutive equation for the viscosity of stored red cell suspensions: Effect of hematocrit, shear rate, and suspending phase // *J. Rheol.* 1991. Vol. 35, No. 8. P. 1639–1656.
- [164]. Kao S. V., Nielsen L. E., Hill Ch. T. Rheology of Concentrated Suspensions of spheres // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. Vol. 53, No. 3. P. 358–366.
- [165]. Luckham P. F., Ukeje M. A. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 220. P. 347–356.
- [166]. Croucher M. D., Milkie T. H. Temperature dependence of the shear viscosity of sterically stabilized polymer colloids // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1983. Vol. 76. P. 261–276.
- [167]. Пивинский Ю. Е. Реология дилатантных и тиксотропных дисперсных систем. СПб, 2001. 174 с.
- [168]. Barnes H. A. Shear-thickening (“Dilatancy”) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids // *J. Rheol.* 1989. Vol. 33. P. 329–366.
- [169]. Pasquino R. Rheology of viscoelastic suspensions, Thesis in Chemical Engineer, 2008.
- [170]. Шульман З. П., Дейнега Ю. Ф., Городкин Р. Г., Мацепуро А. А. Электро-реологический эффект. Минск: Наука и Техника, 1972. 176 с.
- [171]. Rothstein J. P. Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions // *Rheology Reviews.* 2008. P. 1–46.
- [172]. Wardhaugh L. T., Boger D. V. Experiment of the unique flow properties of waxy // *Chem. Eng. Res. Des.* 1987. Vol. 65. P. 74–83.
- [173]. Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K. An introduction to rheology. 1989. Elsevier (Rheology series, 3). 184 pp.
- [174]. Бибик Е. Е. Сборник задач по коллоидной химии. Уч. пособие. СПб. ГТИ (ТУ), 2004.
- [175]. Hieber C. A., Chiang H. H. Some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts // *Rheol. Acta.* 1989. Vol. 28. P. 451–457.
- [176]. Lu J., X. Zhao X. A new approach of enhancing the shear stress of electrorheological fluids of montmorillonite nanocomposite by emulsion intercalation of poly-N-methaniline // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 273. 651–657.
- [177]. Espin M. J., Delgado A. V., Martin J. E. Effects of electric fields and volume fraction on the rheology of hematite/silicone oil suspensions // *Rheol. Acta.* 2004. Vol. 44. P. 71.
- [178]. Kitano T., Kataoka T. The rheology of suspensions of vinylon fibers in polymer liquids. I. Suspensions in silicone oil // *Rheol. Acta.* 1981. Vol. 20. P. 390–402.
- [179]. Mongruel A., Cloitre M. Shear viscosity of suspensions of aligned non-Brownian fibres // *Rheol. Acta.* 1999. Vol. 38. P. 451–457.
- [180]. Hussein Ib. A., Williams M. C. Anomalous nonlinearities in steady shear of polyethylene melts // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999. Vol. 86. P. 105–118.
- [181]. Grizzuti N., Cavella S., Cicarelli P. Transient and steady-state rheology of a liquid crystalline hydroxypropylcellulose solution // *J. Rheol.* 1990. Vol. 34, No. 8. P. 1293–1310.
- [182]. Moldenaers P., Vermant J., Heinrich E., Mewis J. Effect of fillers on the steady state rheological behavior of LC polymers // *Rheol. Acta.* 1998. Vol. 37. P. 463–469.



- [183]. Grizzuti N., Moldenaers P., Mortier M., Mewis J. On the time-dependency of the flow-induced dynamic moduli of a liquid crystalline hydroxypropylcellulose solution // *Rheol. Acta*. 1993. Vol. 32. P. 218–226.
- [184]. Larson R., Mead D. Time and shear-rate scaling laws for liquid crystal polymers // *J. Rheol.* 1989. Vol. 33. P. 1251–1281.
- [185]. Grizzuti N., Guido S., Nasti V., Marrucci G. Velocity profiles in rectangular channel flow of liquid crystalline polymer solutions // *Rheol. Acta*. 1991. Vol. 30. P. 71–76.
- [186]. Chin B. D., Winter H. H. Field-induced gelation, yield stress, and fragility of an electro-rheological suspension // *Rheol. Acta*. 2002. Vol. 41. P. 265–275.
- [187]. Germans J. The viscosity of concentrated solutions of rigid rod-like molecules (poly- γ -benzyl-L-glutamate in m-cresol) // *J. Colloid Sci.* 1962. Vol. 17. P. 638–648.
- [188]. Iizuka E. Flow properties of liquid crystals of polypeptides // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1974. Vol. 25. P. 287–298.
- [189]. Kiss G., Porter R. S. Rheology of concentrated solutions of Poly (γ -benzyl-glutamate) // *J. Polymer Sci.: Polymer Symp.* 1978. Vol. 65. P. 193–211.
- [190]. Chapoy L. L., Duke R. W. Some anomalous rheological responses of thermotropic liquid crystals // *Rheol. Acta*. 1979. Vol. 18. P. 537–544.
- [191]. Whitcomb P. J., Macosco C. W. Rheology of xanthan gum // *J. Rheol.* 1978. Vol. 22, No. 5. P. 493–505.
- [192]. Baird D. Rheological properties of liquid crystalline solutions of poly-p-phenylene-terephthalamide in sulfuric acid // *J. Rheol.* 1980. Vol. 24, No. 4. P. 465–482.
- [193]. Baird D., Ballman R. Comparison of the rheological properties of concentrated solutions of a rodlike and a flexible chain polyamide // *J. Rheol.* 1979. Vol. 23. No. 4. P. 505–524.
- [194]. Walters K. Recent developments in rheometry // *Theoretical and Applied Rheology*, ed. P. Moldenaers, R. Keynings, 1992. Vol. 1. P. 16–23.
- [195]. Ferguson J., Kemblowski Z. *Applied fluid rheology*. Elsevier science publ., 1991.
- [196]. Rochefort W. E., Middleman S. Rheology of Xanthan Gum: Salt, Temperature and strain Effects in oscillatory and steady shear experiments // *J. Rheol.* 1987. Vol. 31. P. 337–369.
- [197]. Binnington R. J., Boger D. V. Constant viscosity elastic liquids // *J. Rheol.* 1985. Vol. 29, No. 6. P. 887–904.
- [198]. Nichetti D., Manas-Zloczower I. Viscosity model for polydisperse polymer melts. // *J. Rheol.* 1980. Vol. 42, No. 4. P. 951–969.
- [199]. Han C. D., King R. G. Measurement of the rheological properties of concentrated emulsion // *J. Rheol.* 1980. Vol. 24, No. 2. P. 231–237.
- [200]. Lebon G., Dauby P. C., Palumbo A., Valenti G. Rheological properties of dilute polymer solutions: an extended thermodynamic approach // *Rheol. Acta*. 1990. Vol. 29. P. 127–136.
- [201]. Joseph D. D., Reavers G. S., Cers A., Dewald C., Hoger A., Phan P. T. Climbing constants for various liquids // *J. Rheol.* 1984. Vol. 28, No. 4. P. 325–345.
- [202]. Agarwal S. H., Porter R. S. Concentration dependence of rheology for poly (vinyl acetate) solutions // *J. Rheol.* 1981. Vol. 25, No. 2. P. 171–191.

- [203]. Boger D. V., Halmos A. L. Non-Newtonian Flow I — Characterization of Fluid Behavior. Modular Instruction Series. American Institute of Chemical Engineers, 1981.
- [204]. Усолицева Н. В. Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново, 1994. 220 с.
- [205]. Kim J. Y., Kim S. H. Influence of viscosity ratio on processing and morphology of thermotropic liquid crystal polymer-reinforced poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends // Polym. Int. 2006. Vol. 55. P. 449–455.
- [206]. Шашкина Ю. А., Филиппова О. Е., Смирнов В. А., Благодатских И. В., Чурочкина Н. А., Хохлов А. Р. Вязкоупругие свойства катионного поверхностно-активного вещества и его смеси с гидрофобно модифицированным полиакриламидом // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 2013–2021.
- [207]. Watanabe H. Viscoelasticity and dynamic of entangled polymers // Prog. Polym. Sci. 1999. Vol. 24 P. 1253–1403.
- [208]. Verbeeten W. M. H. Computational polymer melt rheology. Chapter 2. — Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
- [209]. Soulages J. M. Flow birefringence and velocity measurements for polymer melts in a cross-slot flow channel. Diss. ETH No. 17180, 2007.
- [210]. Peters G. W. M., Schoonen J. F. M., Baaijens F. P. T., Meijer H. E. H. On the performance of enhanced constitutive models for polymer melts in a cross-slot flow // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. Vol. 97. P. 387–427.
- [211]. Meissner J. Basic parameter, melt rheology, processing and end-use properties of three similar low density polyethylene samples, London, Butterworths. P. 553–612.
- [212]. Meng Y., Rao M. A. Rheological and structural properties of colwater-swelling and heated cross-linked waxy maize starch dispersions prepared in apple juice and water // Carbohydrate Polymers. 2005. Vol. 60. P. 291–300.
- [213]. Oda R., Panizza P., Schmutz M., Lequeux F. Defect evidence of the shear-induced structure of wormlike micelles: Gemini surfactant 12-2-12 // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 6407–6412.
- [214]. Hartmann V. Cressely R., Shear thickening of an aqueous micellar solution of cetyltrimethylammonium bromide and sodium tosylate // J. Phys. II France. 1997. Vol. 7. P. 1087–1098.
- [215]. Niculescu O., Lega M. Prediction of performances of some aqueous pigment dispersions leather finishing // Rev. Chim. (Bucureşti). 2007. Vol. 58, № 4. P. 276–282.
- [216]. Berret J.-F., Roux D. C., Porte G. Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shears // J. Phys. II France. 1994. Vol. 4. P. 1261–1279.
- [217]. Cates M. E. Nonlinear Viscoelasticity of Wormlike Micelles (and Other Reversibly Breakable Polymers) // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 371–375.
- [218]. Kalyon D. M., Yo D.-W., Moy F. H. Rheology and processing of linear low density polyethylene resins as affected by alpha-olefin comonomers // Polymer Engineering and Science. 1988. Vol. 28, № 23. P. 1542–1550.
- [219]. Santos P. H. S., Carignano M. A., Campanella O. H. Qualitative study of thixotropy in gelled hydrocarbon fuels // Engineer. Lett. Vol. 19, № 1. P. 1–7.



- [220]. Willey S. J., Macosko C. W. Steady shear rheological behaviour of PVC plastisols // *J. Rheology*. 1978. Vol. 22, No. 5. P. 525–545.
- [221]. Kim D.-H., Kim Y. D. Electrorheological properties of polypyrrole and its composite ER fluids // *J. Ind. Eng. Chem.* 2007. Vol. 13. P. 879–894.
- [222]. Круглицкий Н. Н. Вопросы коллоидно-химического материаловедения неорганических композитов // Сборник научных трудов «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем» Вып. 17. Киев.: Наукова думка. 1985. С. 36–55.
- [223]. Круглицкий Н. Н., Лозовская Н. Ф., Новоторов А. С., Третинник В. Ю. Влияние обменных ионов на структурообразующую способность природных полиэлектролитов — гуминовых веществ // Сборник научных трудов «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем» Вып. 17. Киев.: Наукова думка. 1985. С. 55–63.
- [224]. Dzuy Ng. Q., Boger D. V. Yield stress measurements for concentrated suspensions // *J. Rheology*. 1983. Vol. 27, No. 4. P. 321–349.
- [225]. Saint-Michel F., Pignon F., Magnin A. Fractal behavior and scaling law of hydrophobic silica in polyol // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 267. P. 314–319.
- [226]. Porter R. S., Johnson J. F. Order and flow of liquid crystals: the cholesteric mesophase // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34, No. 1. P. 55–58.
- [227]. Masalova I., Малкин А. Я. Высококонцентрированные эмульсии. Особенности реологических свойств и течения — роль концентрации и размера капель // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69, № 2. С. 206–219.
- [228]. Hertel D. Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler velocimetry. Erlangen. Thesis, 2008.
- [229]. Buscall R., Goodwin J. W., Hawkins M. W., Ottewill R. H. Viscoelastic properties of concentrated lattices // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1982. Vol. 78. P. 2873–2887.
- [230]. Kyazze G., Starov V. Viscosity of milk: influence of cluster formation // Колл. журнал. 2003. Т. 66, No. 3. С. 358–363.
- [231]. Pal R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 225. P. 359–366.
- [232]. Barnes H. A. Rheology of emulsions — a review // *Colloids and Surf. A*. 1994. Vol. 91. P. 89–95.
- [233]. Anton Paar. Application Report RheolabQC Pharmaceutical. Determining the rheological properties of pharmaceutical products. 2006.
- [234]. Tuinier R., Kruif C. Phase separation, creaming, and network formation of oil-in-water emulsions induced by an exocellular polysaccharide // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 218. P. 201–210.
- [235]. Folkersma R., Diemen A., Laven J., Stein H. Steady shear rheology of dilute polystyrene particle gels // *Rheol. Acta*. 1999. Vol. 38. P. 257–267.
- [236]. Zaman A., Bjelopavlic M., Moudgil B. Effect of adsorbed polyethylene oxide on the rheology of colloidal silica suspensions // *J. Colloid Interface Sci.* 2000. Vol. 226. P. 290–298.
- [237]. Timari M. K., Bazilevsky A. V., Yarin A. L., Megaridis C. M. Elongational and shear rheology of carbon nanotube suspensions // *Rheol. Acta*. 2009. Vol. 48. P. 597–609.

- [238]. Ma A.W.K., Mackley M.R., Rahatekar S.S. Experimental observation on the flow-induced assembly of carbon nanotube suspensions to form helical bands // *Rheol. Acta*. 2007. Vol. 46. P. 979–987.
- [239]. Klingenberg D.J., Zukoski C.F. Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions // *Langmuir*. 1990. 2002. Vol. 6. P. 15–24.
- [240]. Rodrigues B.E., Kaler E.D., Wolfe M.S. Binary Mixtures of Monodisperse Latex Dispersions. 2. Viscosity // *Langmuir*. 1992. Vol. 8. P. 2382–2389.
- [241]. Egorova N. Using slit rheometry in characterizing coating colour flow in the blade coating process. Helsinki University of Technology, Laboratory of Paper and Printing Technology, Reports, Series A25, Espoo, 2006.
- [242]. Rhodorsil Oils 47. Technical information. Bluestar Silicones.
- [243]. Youngsuk Heo. Universal scaling of linear and nonlinear rheological properties of semidilute and concentrated polymer solutions. Thesis, 2008.
- [244]. Damas B., Morrison B.R., Willenbacher N. An empirical model predicting the viscosity of highly concentrated, bimodal dispersions with colloidal interactions // *Rheol. Acta*. 2001. Vol. 40. P. 434–440.
- [245]. Boersma W.H., Laven J., Stein H.N. Shear-thickening (“Dilatancy”) in concentrated dispersions. // *AIChE Journal*. 1990. Vol. 36. P. 321–332.
- [246]. Kalman D.R., Rosen B.A., Wagner N.J. Effects of particle hardness on shear thickening colloidal suspension rheology // *The XV Intern. Congress on Rheology*. 2008. P. 1408–1410.
- [247]. Guo X., Abdala A.H., May B.L., Lincoln S.F., Khan S.A., Prud’homme R.K. Rheology control by modulating hydrophobic and inclusion associations in modified poly(acrylic acid) solutions // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 2976–2983.
- [248]. Fataarite E., Narmontas P., Jankauskaite V., Milinaviciute A., Juraitis A. Rheology and surface properties of filled dispersions // *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 2006. Vol. 12. P. 85–89.
- [249]. Rao S.P., Tripathy S.S., Raichur A.M. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE64 // *Coll. Surf. A Physicochem. Aspects*. 2007. Vol. 302. P. 553–558.
- [250]. English R.J., Gulati H.S., Jenkins R.D., Khan Saad A. Solution rheology of hydrophobically modified alkali-soluble associative polymer // *J. Rheol.* 1997. Vol. 41. P. 427–444.
- [251]. English R.J., Raghavan S.R., Jenkins R.D., Khan Saad A. Associative polymers bearing n-alkyl hydrophobes: Rheological evidence for microgel-like behavior // *J. Rheol.* 1999. Vol. 45. P. 1175–1194.
- [252]. Barnes H.A. The yield stress — a review or “*παντα ρει*” — everything flows? // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999. Vol. 81. P. 133–178.
- [253]. Ishihara T., Katsuki H., Kuno H. An experimental study on effects of solid concentration and ζ -potential on pseudoplastic flow of suspensions // *Rheologica Acta*. 1987. Vol. 26. P. 172–181.
- [254]. Cappelaere E., Berret J.F., Decruppe J.P., Cressely R., Lindner P. Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system: Evidence of a shear-induced phase transition // *Phys. Rev. E*. 1997. Vol. 56. P. 1869–1878.



- [255]. Yesilata B., Clasen C., McKinley G. H. Nonlinear shear and extensional flow dynamics of wormlike surfactant solutions // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2006. Vol. 133. P. 73–90.
- [256]. Becu L., Anache D., Manneville S., Colin A. Evidence for three-dimensional unstable flows in shear-banding wormlike micelles // *Phys. Rev. E.* 76. 2007. Vol. 76. P. 011503-1–011503-12.
- [257]. Rolon-Garrido V.H., Perez-Gonzalez J., Vega Acosta Montalban L.A. Vane rheometry of an aqueous solution of worm-like micelles // *Revista Mexicana de Fisica.* Vol. 49. P. 40–44.
- [258]. Zia I. Y. Z., Cox R. G., Mason S. W. G. Ordered aggregates of particles in shear flow // *Proc. Roy. Soc.* 1967. Vol. 300. P. 421–441.
- [259]. Рулёв Н. Н., Королёв В. Я., Донцова Т. А. Физико-химическая микрогидродинамика ультрадисперсных систем // *Коллоидно-химические основы нанонауки* / под ред. А. П. Шпака, З. Р. Ульберг. К.: Академперіодика, 2005. С. 169–195 с.
- [260]. Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // *Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2003. Т. XLVII, № 2. С. 33–44.
- [261]. Mitsoulis E. Flow of viscoplastic materials: models and computations // *Rheology Reviews*. 2007. P. 135–143.
- [262]. Фирсов Н. Н., Джанашия П. Х. Введение в экспериментальную и клиническую гемореологию. М.: Российский государственный медицинский университет, 2008. 274 с.
- [263]. Sirs J. A. The flow of human blood through capillary tubes // *J. Physiol.* 1991. Vol. 442. P. 569–583.
- [264]. Merrill E. W. Rheology of blood // *Physiological Reviews*. 1969. Vol. 49, № 4. P. 863–888.
- [265]. Quemada D. A rheological model for studying the hematocrit dependence of red cell-red cell and red cell-protein interactions in blood // *Biorheology* 1981. Vol. 18. P. 501–516.
- [266]. Marcinkowska-Gapinska A., Gapinski J., Elikowski W., Jaroszyk F., Kubisz L. Comparison of three rheological models of shear flow behavior studied on blood samples from post-infarction patients // *Med. Bio. Eng. Comput.* 2007. Vol. 45. P. 837–844.
- [267]. Chien S. Shear dependence of effective cell volume as a determinant of blood viscosity. // *Science*. 1970. Vol. 168. P. 977–979.
- [268]. Kelessidis V. C., Maglione R., Tsamantaki C., Aspirtakis Y. Optimal determination of rheological parameters for Herschel-Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling // *J. Pet. Sci. Eng.* 2006. Vol. 53. P. 203–224.
- [269]. Characterization of drilling muds // *TA Instruments Thermal Analysis & Rheology RS-6B*.
- [270]. Mertens D., Heinen C., Hardy E. H., Buggisch H. W. Newtonian and Non-newtonian low re number flow through bead packings // *Chem. Eng. Technol.* 2006. Vol. 29, № 7. P. 854–861.
- [271]. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B. Surfactants and Polymers in aqueous solutions. JohnWiley and Sons Ltd, 2003. 545 p.

- [272]. Carreau P.J., Bui Q. H., Leroux P. Wall effects in polymer flow on inclined plane // *Rheol. Acta*. 1979. Vol. 18. P. 600–608.
- [273]. Ghannam M., Abu-Jdayil B., Esmail N. Flow behavior comparison of xanthan and alcoflood polymers aqueous solutions // *American J. of Oil and Chemical Technologies*. 2013. Vol. 1, Issue 2. P. 1–11.
- [274]. Helleloid G. T. On the computation of viscosity-shear rate temperature master curves for polymer liquids // *Morehead Electronic J. of Applicable Mathematics*. 2001. Issue 1. P. 1–11.
- [275]. Краус Г., Грювер Дж. Вязкостные свойства статистических сополимеров и блок-сополимеров бутадиена со стиролом. II. // *Физическая химия полимеров за рубежом: пер. с англ. / под ред. З. А. Роговина и А. Я. Малкина*. М.: Мир, 1970. С. 236–245.
- [276]. Alle N., Lyndaae-Jorgensen J. Polypropylene and polyethylene blends I. Flow behaviour in capillaries. // *Rheol. Acta*. 1980. Vol. 19. P. 94–103.
- [277]. Kiss G., Orrell T. S., Porter R. S. Rheology and rheo-optics of anisotropic poly- β -benzyl-aspartate gel // *Rheol. Acta*. 1979. Vol. 18. P. 657–661.
- [278]. Tschoegl N. W. The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour, chapter 9, 443–483, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [279]. Graessly W. W., Milner S. T. Inertially driven transient response in polymeric liquids // *J. Non-Newtonian Fluid Mech*. 2009. Vol. 159. P. 26–33.
- [280]. Mackley M. R., Marshall R. T., Smeulders J., Zhao F. D. The rheological characterization of polymeric and colloidal fluids // *Chem. Eng. Sci*. 1994. Vol. 49. P. 2551–2565.
- [281]. Mitsoulis E. 50 years of the K-BKZ constitutive relations for polymers // *ISRN Polymer Science Volume 2013*, article 1D 952379. P. 1–22.
- [282]. Liang R. F., Mackley M. R. Rheological characterization of the time and strain dependence for polyisobutylene solutions // *J. non-Newtonian Fluid Mech*. 1994. Vol. 52. P. 387–405.

Публикации по теме монографии

- [1]. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Выбор уравнения течения // *Коллоидный журнал*. 1994. Т. 56. № 3. С. 393–399.
- [2]. Matveenko V. N. Kirsanov E. A., Remizov S. V. Rheology of highly paraffinaceous crude oil // *Colloids and Surfaces A*. 1995. Vol. 101. P. 1–7.
- [3]. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В., Волчкова И. Л., Барановская Л. А. Реологические свойства высокопарафинистой нефти и кристаллизация нефтяных n -алканов в присутствии депрессантов // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*. 1996. Т. 37. № 1. С. 78–86.
- [4]. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. Реологическое поведение концентрированных парафинсодержащих дисперсных систем с неполярной средой // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 1996. Т. 1. С. 99–106.
- [5]. Kirsanov E. A., Remizov S. V. Application of the Casson model to thixotropic waxy crude oil // *Rheol. Acta*. 1999. Vol. 38. P. 172–176.



- [6]. Remizov S. V., Kirsanov E. A., Matveenko V. N. Structural and rheological properties of microheterogeneous systems “solid hydrocarbons — liquid hydrocarbons” // *Colloids and Surfaces. A*. 2000. Vol. 175. P. 271–275.
- [7]. Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. Высокопарафинистая нефть как дисперсная система. Влияние механической предыстории образца на коэффициенты уравнения Кэссона // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*. 2001. Т. 42. № 5. С. 363–368.
- [8]. Кирсанов Е. А. Реология жидкокристаллических систем // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2004. Вып. 2(8). С. 57–65.
- [9]. Кирсанов Е. А., Бобров В. И. Реологические характеристики углеводородных пластичных смазок // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2005. Вып. 1–2. С. 23–30.
- [10]. Кирсанов Е. А. Теория течения структурированных систем // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2006. Вып. 1–2. С. 21–30.
- [11]. Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. Реология структурированных дисперсных систем // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2006. Т. 47. № 6. С. 393–397.
- [12]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н., Новоселова Н. В., Матвеенко В. Н. Реология дисперсных систем с заряженными частицами // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*. 2006. Т. 47. № 6. С. 387–392.
- [13]. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. — Иваново: Изд-во «Ивановский государственный университет», 2006. 232 с.
- [14]. Кирсанов Е. А. Течение полимерных растворов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2007. Вып. 1. С. 21–30.
- [15]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Динамическая и сдвиговая вязкость полимерных растворов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2007. Вып. 2. С. 46–53.
- [16]. Кирсанов Е. А., Ремизов С. В., Новоселова Н. В., Матвеенко В. Н. Физический смысл реологических коэффициентов в обобщенной модели Кэссона // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*. 2007. Т. 48. № 1. С. 22–26.
- [17]. Кирсанов Е. А. Реологическое поведение мицеллярных растворов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2007. Вып. 2. С. 54–62.
- [18]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Течение эмульсий как структурированных систем // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2008. Вып.1. С. 14–23.
- [19]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Сдвиговое течение структурированных систем // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2008. Вып.4. С. 62–72.
- [20]. Тимошин Ю. Н., Кирсанов Е. А. Вязкость структурированных суспензий // *Вестник КГПИ*. 2008. № 1(5). С. 110–116.
- [21]. Тимошин Ю. Н., Кирсанов Е. А. Тиксотропные свойства цементных и гипсовых растворов // *Вестник КГПИ*. 2009. № 1(7). С. 102–106.
- [22]. Кирсанов Е. А. Предельные вязкости и предельное напряжение сдвига в течении структурированных систем // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2009. Вып.4 (30). С. 16–25.

- [23]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Место обобщенного уравнения течения среди других реологических уравнений // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып.4 (34). С. 38–47.
- [24]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Течение суспензии глины и сила сцепления между частицами // Вестник МГОСГИ. 2010. № 1(9). С. 107–111.
- [25]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Течение суспензий углеродных нанотрубок и нановолокон // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып.1 (35). С. 48–56.
- [26]. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А. Вязкость и структура дисперсных систем // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2011. Т. 52. №4. С. 243–276.
- [27]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Характеристики течения суспензий. // Вестник МГОСГИ. 2011. № 1(11). С. 125–129.
- [28]. Кирсанов Е. А. Реология жидких кристаллов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып.4 (38). С. 110–119.
- [29]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Аппроксимация и экстраполяция реологических данных // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3 (37). С. 30–40.
- [30]. Тимошин Ю. Н., Кирсанов Е. А. Анализ коэффициентов обобщенного уравнения течения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 1 (39). С. 21–30.
- [31]. Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение структурированных систем. I. Теория равновесного и неравновесного состояния течения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 3 (41). С. 79–89.
- [32]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. II. Анализ кривых течения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4 (42). С. 71–80.
- [33]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. III. Физический смысл коэффициента χ // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 1 (43). С. 55–64.
- [34]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. IV. Полная реологическая кривая течения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 2 (44). С. 52–61.
- [35]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. V. Возможность универсального реологического уравнения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3 (45). С. 35–44.
- [36]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Течение электрореологических жидкостей в рамках обобщенной модели течения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3 (45). С. 79–88.
- [37]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. VI. Аппроксимация кривых течения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 4 (46). С. 14–23.
- [38]. Кирсанов Е. А. Вязкость и упругость полимерных систем // Актуальные проблемы подготовки инженерных и управленческих кадров для промышленности: сб. научных трудов, часть II. — Егорьевск, «СТАНКИН», 2014. С. 84–89.



- [39]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. VII. Сдвиговое расслоение // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 1. С. 22–31.
- [40]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. VIII. Течение в трубах // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 1. С. 32–38.
- [41]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. IX. Упругость растворов полимеров // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 2. С. 65–73.
- [42]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. X. Пределы неньютоновского поведения // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 2. С. 74–82.
- [43]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XI. Расплавы полимеров // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 3. С. 5–14.
- [44]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XII. Упругость расплавов полимеров // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 3. С. 15–23.
- [45]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XIII. Тиксотропные свойства // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14. № 4. С. 30–39.
- [46]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XIV. Кривые вязкости в приведенных координатах // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 1. С. 47–55.
- [47]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XV. Сдвиговые колебания // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 2. С. 63–72.
- [48]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XVI. Кривые вязкости расплавов полимеров // Жидкие кристаллы и их практическое использование.
- [49]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XVII. Реологические модели // Жидкие кристаллы и их практическое использование.
- [50]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XVIII. Нормальные напряжения // Жидкие кристаллы и их практическое использование.
- [51]. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XIX. Течение крови // Жидкие кристаллы и их практическое использование.
- [52]. Derkach S. R., Kuhkushkina A. N., Levachov S. M., Matveenko V. N. The role of the cationic surfactants in concentrated emulsions stabilized with globular protein. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV (Netherlands) 2011, том 391, № 1–3, с. 105–111.
- [53]. Matveenko V. N., Kirsanov E. A. The viscosity and structure of dispersed systems. *Moscow University Chemistry Bulletin*, Allerton Press Inc. 2011, том 66, № 4, с. 199–228.

- [54]. Буяновский И. А., Игнатьева З. В., Большаков А. Н., Левченко В. А., Матвеенко В. Н. Механизм повышения смазочного действия масел при трении сталей с углеродным покрытием-ориентантом. *Физика, химия и механика трибосистем*, 2011, № 10, с. 156–161.
- [55]. Buyanovskii I. A., Bolshakov A. N., Levchenko V. A., Matveenko V. N. Effect of Lubricating Oils on Friction of Steel over Ceramics + Monocrystalline Carbon Composite Coating *Journal of Friction and Wear*, 2014, том 35, № 2, с. 129–132 DOI
- [56]. Motyakin M. V., Yasina L. L., Wasserman A. M., Rogovina L. Z., Matveenko V. N. Local dynamics of micelles of new long-chain surfactants in aqueous media. *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*, Maik Nauka/Interperiodica Publishing, 2010, том 72, № 1, с. 31–39.
- [57]. Wasserman A. M., Motyakin M. V., Yasina L. L., Zakharova Yu. A., Matveenko V. N., Shulevich Yu. V., Rogovina L. Z. EPR Spin Probe Study of New Micellar Systems. *Applied Magnetic Resonance*, Springer Verlag (Germany), 2010, том 38, № 1, с. 117–135 DOI
- [58]. Буяновский И. А., Игнатьева З. В., Хрущов М. М., Левченко В. А., Матвеенко В. Н. Нанотрибология: некоторые тенденции развития. Трение и смазка в машинах и механизмах, 2008, № 1, с. 39–43.
- [59]. Буяновский И. А., Игнатьева З. В., Хрущов М. М., Левченко В. А., Матвеенко В. Н. Нанотрибология: некоторые тенденции развития. продолжение. Трение и смазка в машинах и механизмах, 2008, № 2, с. 31–40.
- [60]. Буяновский И. А., Игнатьева З. В., Левченко В. А., Матвеенко В. Н. Ориентационная упорядоченность граничных слоев и смазочная способность масел. Трение и износ, 2008, том 29, № 4, с. 375–381.
- [61]. Buyanovskii I. A., Drozdov Yu. N., Ignatieva Z. V., Savinova T. M., Levchenko V. A., Matveenko V. N. Effect of orienting coatings on the apparent activation energy of boundary film destruction. *Journal of Friction and Wear*, 2007, том 28, № 1, с. 12–18 DOI
- [62]. Kirsanov E. A., Remizov S. V., Novoselova N. V., Matveenko V. N. Physical meaning of the rheological coefficients in the generalized Casson model. *Moscow University Chemistry Bulletin*, издательство Allerton Press Inc. (United States), 2007, том 62, № 1, с. 18–21.
- [63]. Derkach S. R., Levachov S. M., Kuhkushkina A. N., Novosyolova N. V., Kharlov A. E., Matveenko V. N. Rheological properties of concentrated emulsions stabilized by globular protein in the presence of nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV (Netherlands), 2007, том 298, с. 225–234.
- [64]. Rogovina L. Z., Vasil'ev V. G., Matveenko V. N., Churochkina N. A., Pryakhina T. A., Khokhlov A. R. Rheological properties of solutions and gels of combined systems hydrophobically modified polyacrylamides-new viscoelastic cationic surfactants. *Polymer Science — Series A*, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2007, том 49, № 12, с. 1358–1365 DOI.
- [65]. Novoselova N. V., Bobyleva A. A., Lukovskaya E. V., Sumtsova E. V., Matveenko V. N., Anisimov A. V., Terenin V. I. Synthesis and colloid-chemical properties of new quaternary ammonium compounds. *Theoretical Foundations of Chemical*



- Engineering, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2007, том 41, № 5, с. 649–659.
- [66]. Derkach S. R., Levachev S. M., Kukushkina A. N., Novoselova N. V., Kharlov A. E., Matveenko V. N. Viscoelasticity of concentrated emulsions stabilized by bovine serum albumin in the presence of a nonionic surfactant. *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2007, том 69, № 2, с. 152–158.
- [67]. Новосёлова Н. В., Матвеенко В. Н. Бета-циклодекстрины в водных растворах. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 2007, том 50, № 5, с. 54–58.
- [68]. Буяновский И. А., Дроздов Ю. Н., Игнатьева З. В., Савинова Т. М., Левченко В. А., Матвеенко В. Н. Влияние покрытий-ориентантов на кажущуюся энергию активации разрушения граничного слоя. 2007, Трение и износ, том 28, № 1, с. 15–20.
- [69]. Деркач С. Р., Левачев С. М., Кукушкина А. Н., Новоселова Н. В., Харлов А. Е., Матвеенко В. Н. Вязкоупругость концентрированных эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии неионного ПАВ. *Коллоидный журнал*, 2007, том 69, № 2, с. 170–177.
- [70]. Matveenko V. N., Kirsanov E. A., Remizov S. V. Rheology of structured disperse systems. *Moscow University Chemistry Bulletin*, издательство Allerton Press Inc. (United States), 2006, том 61, № 6, с. 31–39.
- [71]. Levchenko V. A., Buyanovsky I. A., Ignatieva Z. V., Matveenko V. N. Effect of Coatings-Orientants on Antifriction Properties of Lubricants in Tribounits under Boundary Lubrication. *Journal of ASTM International*, издательство American Society for Testing and Materials (United States), 2006, том 3, № 5, с. 78–85 DOI
- [72]. Levachev S. M., Harlov A. E., Kukuchkina A. N., Novosyolova N. V., Matveenko V. N., Derkach S. R. Emulsions stabilized by bovine serum albumin and tween 80 rheological behavior of concentrated. *Vestnik moskovskogo universiteta. seriya 2, khimiya*, 2006, том 47, № 3, с. 222.
- [73]. Derkach S. R., Levachev S. M., Kukushkina A. N., Novoselova N. V., Kharlov A. E., Matveenko V. N. Non-Newtonian behavior of concentrated emulsions stabilized with globular protein in the presence of nonionic surfactant. *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2006, том 68, № 6, с. 700–706.
- [74]. Levachev S. M., Kharlov A. E., Kukushkina A. N., Novoselova N. V., Matveenko V. N., Derkach S. R. Rheological behavior of concentrated emulsions stabilized by bovine serum albumin and tween 80 *Moscow University Chemistry Bulletin*, Allerton Press Inc. (United States), 2006, том 61, № 3, с. 62–67.
- [75]. Kirsanov E. A., Timoshin Yu. N., Novoselova N. V., Matveenko V. N. Rheology of disperse systems with charged particles. *Moscow University Chemistry Bulletin*, Allerton Press Inc. (United States), 2006, том 61, № 6, с. 25–30.
- [76]. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н., Новоселова Н. В., Матвеенко В. Н. Коэффициенты Кэссона. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, 2006, том 47, № 6, с. 387–392.
- [77]. Левачев С. М., Харлов А. Е., Кукушкина А. Н., Новоселова Н. В., Матвеенко В. Н., Деркач С. Р. Реологическое поведение концентрированных

- эмульсий, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином в присутствии Твина 80. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, 2006, том 47, № 3, с. 218–222.
- [78]. Кирсанов Е. А., Ремизов С. В., Новосёлова Н. В., Матвеев В. Н. Тиксотропные эффекты в структурированных дисперсных системах. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, 2005, том 46, № 4, с. 248–252.
- [79]. Papisov I. M., Bolyachevskaya K. I., Litmanovich A. A., Matveenko V. N., Volchkova I. L. Structural effects in matrix polycondensation of silicic acid. *European Polymer Journal*, Pergamon Press Ltd. (United Kingdom), 1999, том 35, № 11, с. 2087–2094.
- [80]. Amelina E. A., Parfenova A. M., Matveenko V. N. The effect of depressant addition on agglutination of individual particles upon paraffin crystallization from solution. *Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal*, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 1996, том 58, № 6, с. 694–696.
- [81]. Амелина Е. А., Парфенова А. М., Матвеев В. Н. Влияние добавки депрессанта на срастание индивидуальных частиц при кристаллизации парафина из раствора. Коллоидный журнал, 1996 том 58, № 6, с. 738–741.
- [82]. Матвеев В. Н., Ремизов С. В. Реологическое поведение концентрированных парафинсодержащих дисперсных систем с неполярной средой. Механика композиционных материалов и конструкций, 1996, том 1, с. 99–106.
- [83]. Матвеев В. Н., Свитова Т. Ф., Волчкова И. Л. Современные исследования в области физико-химии микроэмульсионных систем. Микроэмульсии в процессах нефтевытеснения (обзор). Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 1995, № 6, с. 25–39.
- [84]. Аверочкина И. А., Матвеев В. Н., Паписов И. М. Структурообразование в водных растворах зольей поликремневой кислоты и некоторых полимеров. Высокомолекулярные соединения, серия А, 1993, том 35, № 12, с. 1986–1990.
- [85]. Matveenko V. N., Kirsanov E. A. The role of the surface tension anisotropy of liquid crystals in the orientation of molecules on solid substrat. *Kolloidnyi zhurnal*, 1992, том 54, № 3, с. 110–118.
- [86]. Петри Д. Н., Матвеев В. Н. Расчет оптимальных условий приготовления армированных гелей кремнезема. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, 1990, том 31, № N3–4, с. 402–406.
- [87]. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А. «Поверхностные явления в нематических жидких кристаллах (Обзор) Успехи химии, 1986, том 5, № 8, с. 1319–1343.
- [88]. Matveenko V. N., Kirsanov E. A. Anisotropy of work of adhesion for nematic crystal on shaped support. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Taylor & Francis (United Kingdom), 1978, том 102, № 8, с. 241–246.
- [89]. Матвеев В. Н., Кочанова Л. А., Кучумова В. М., Перцов Н. В., Савенко В. И., Шукин Е. Д., Сердюк О. А. Условие перехода от упругой к пластической деформации в монокристаллах GaAs. ФХММ, 1979, № 6, с. 98–100.
- [90]. Matveenko V. N., Perzov N. V., Shchukin E. D. The influence of substances reducing the surface energy of single crystals on plastic flow. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, издательство Taylor & Francis (United Kingdom), 1979, том 55, № 1–4, с. 227–236.



- [91]. Матвееenko В. Н., Перцов Н. В., Шукин Е. Д. Пластифицирование монокристаллов нафталина под действием поверхностно-активных сред. Физико-химическая механика материалов, 1977, № 5, с. 97–101.
- [92]. Матвееenko В. Н., Перцов Н. В., Шукин Е. Д. Закономерности ползучести монокристаллов нафталина. Физика твердого тела, 1975, том 17, с. 1474–1476.
- [93]. Матвееenko В. Н., Перцов Н. В., Шукин Е. Д. Системы деформационного скольжения в монокристаллах нафталина. Кристаллография, 1975, том 20, № 2, с. 444–445.
- [94]. Лан Ле Хоанг, Новожилова О. Г., Матвееenko В. Н. Влияние депрессорных добавок на реологические свойства высокопарафинистой нефти. Сб. Всесоюзного совещания «Современные методы увеличения нефтеотдачи пластов», место издания Бугульма, 1989, с. 184–185.
- [95]. Лан Ле Хоанг, Новожилова О. Г., Захарченко Т. Д., Ефимов А. В., Матвееenko В. Н. Изучение процессов релаксации в высокопарафинистых нефтях. Сб. Разработка нефтяных месторождений и методы повышения нефтеотдачи, Москва, 1991, том 1, с. 13–16.