

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

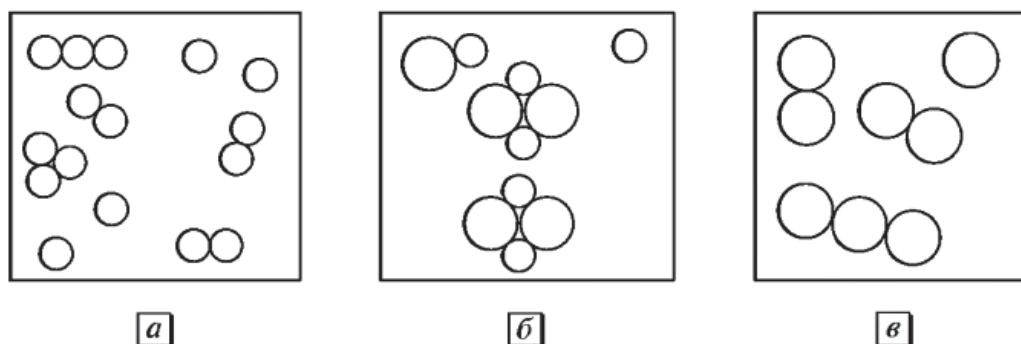


Рис. 3.35. Переход от монодисперсной системы мелких частиц (а) к бимодальной системе частиц (б) и к монодисперсной системе крупных частиц (в) при постоянной объемной концентрации Φ . Коэффициент χ становится максимальным в бимодальной системе (б)

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, *a*).

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, *b*). 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, *b*). 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-

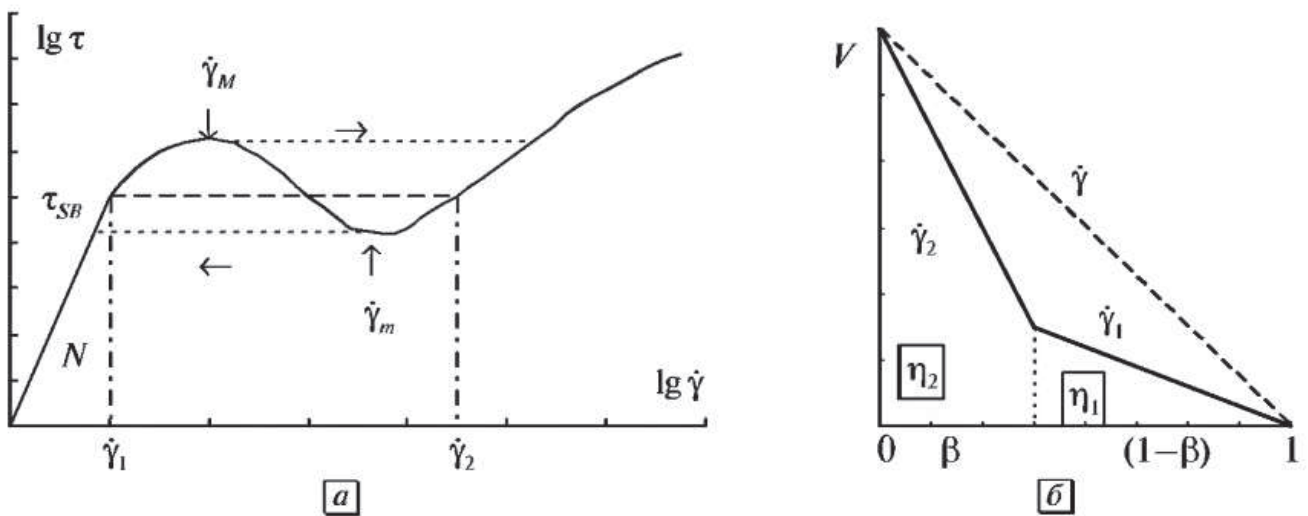


Рис. 3.36. Типичная кривая течения в двойных логарифмических координатах (*a*) и идеализированный профиль скорости в зазоре между коаксиальными цилиндрами (*b*). Ньютоновское течение наблюдается примерно до скорости $\dot{\gamma}_1$, затем наблюдается «волнообразное» изменение $\tau(\dot{\gamma})$ вплоть 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

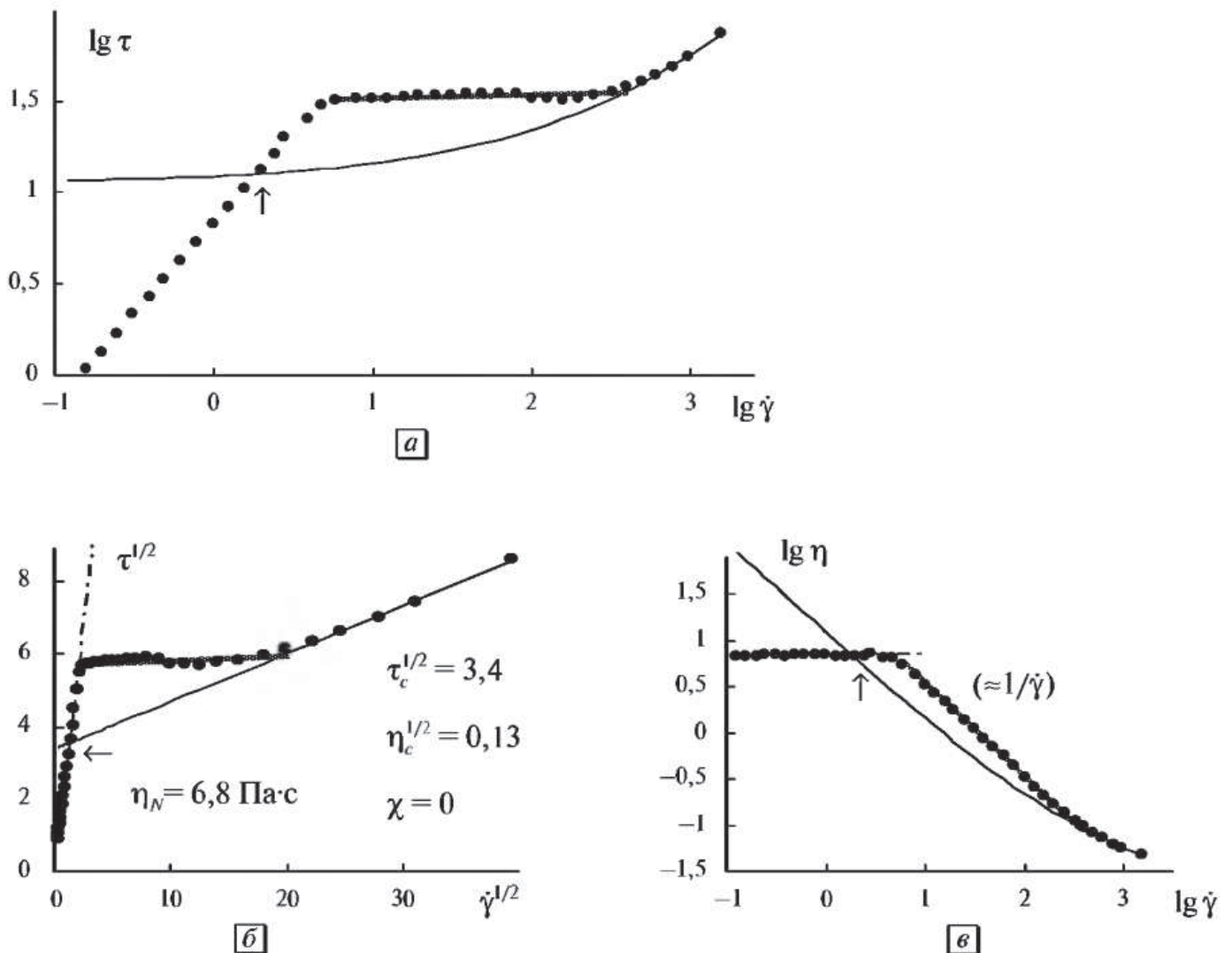


Рис. 3.37. Реологическое поведение раствора цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) в тяжелой воде (D_2O) при 32°C : *a* — кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах; *в* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует 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, °С	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

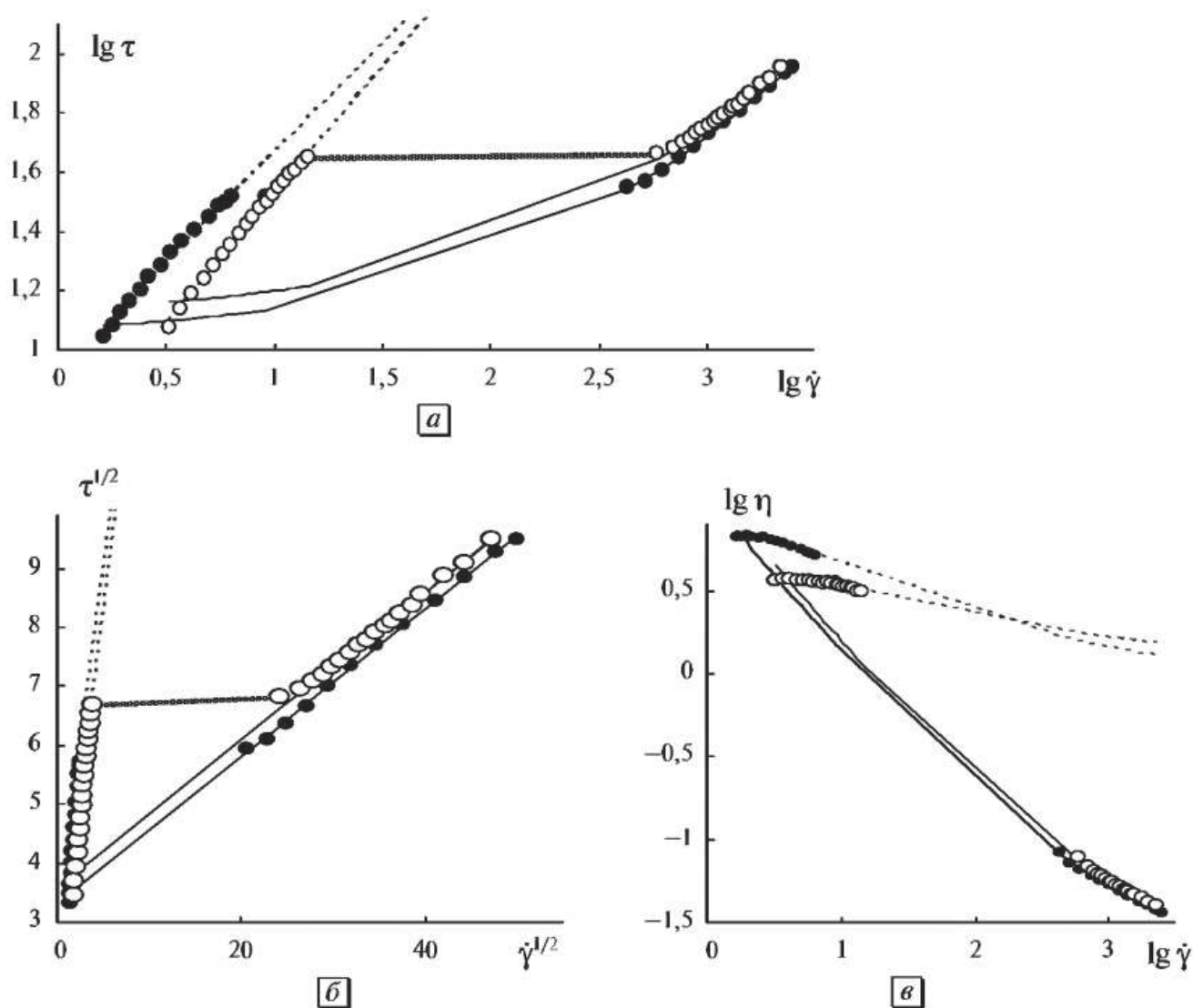


Рис. 3.38. Реологическое поведение раствора цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) при концентрации 18 % в тяжелой воде (D₂O) при 32 °С (точка) и при 34 °С (кружок): *а* — кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах; *в* — кривая вязкости в двойных логарифмических 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

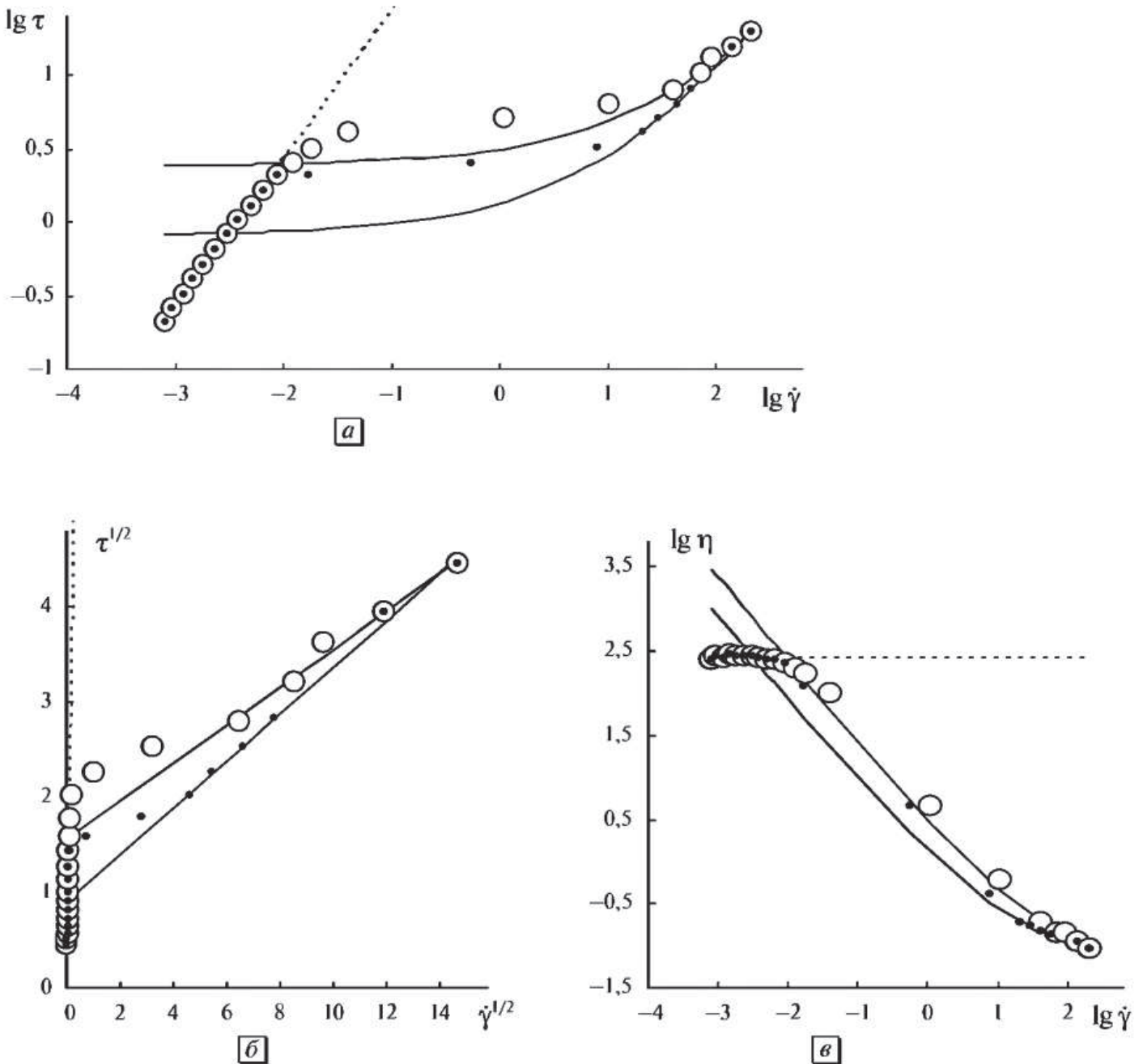


Рис. 3.39. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ эруцилбис(2-гидроксиэтил)метиламмонийхлорид (ЕНАС) с добавлением соли NH_4Cl при концентрации ПАВ 54 ммоль/л и соли 28,4 ммоль/л (система Fluid E1) при увеличении напряжения сдвига (кружок) и при уменьшении скорости сдвига (точка): а — 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.

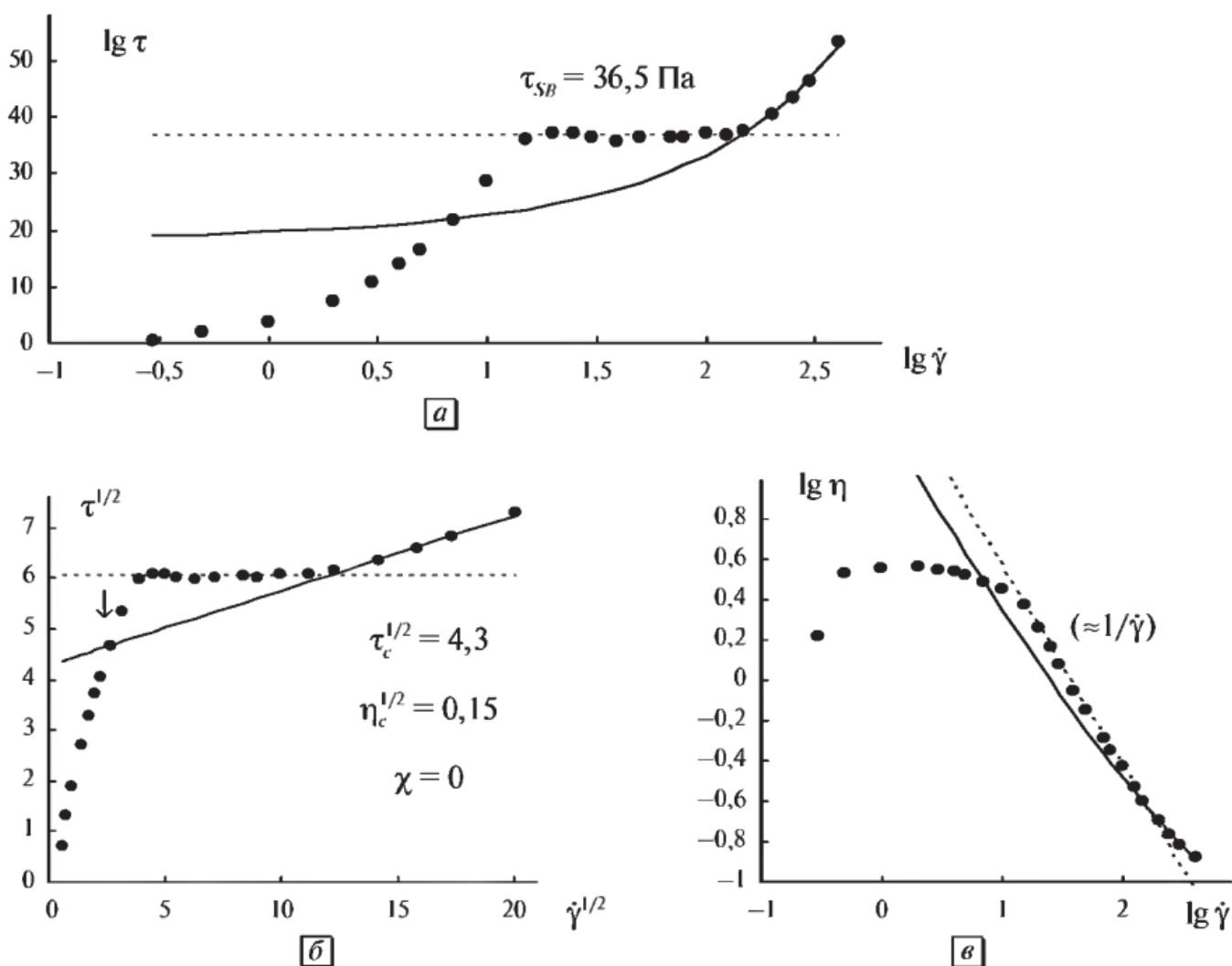


Рис. 3.40. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) в тяжелой воде (D_2O) при концентрации 20 масс.% при температуре изотропной фазы 41 °С: *а* — кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах; *в* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует пластичному течению, пунктирная линия — 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.

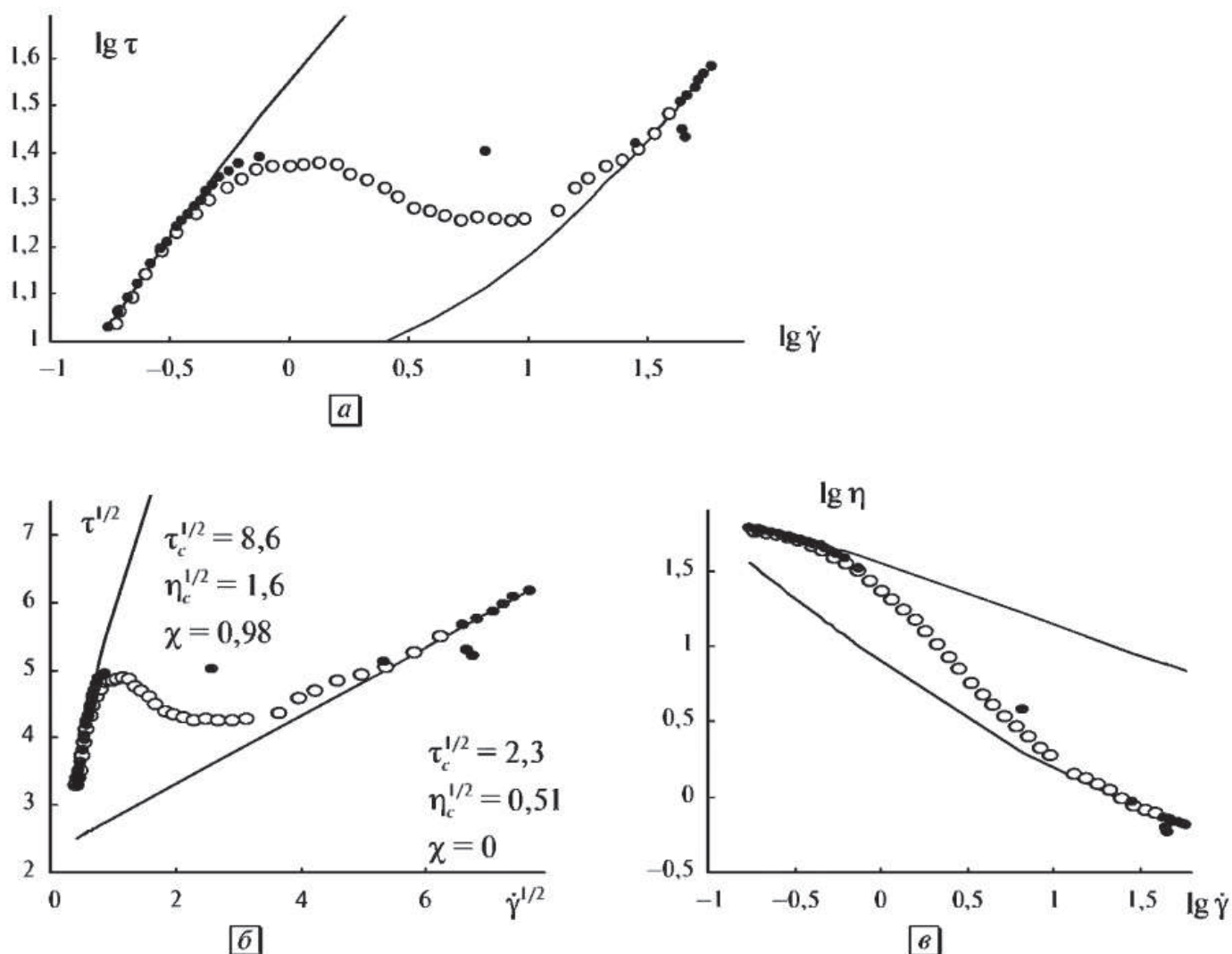


Рис. 3.41. Реологическое поведение водного раствора коллоидного ПАВ СруСІ/NaSal при температуре 25°С: *а* — кривая течения в двойных логарифмических координатах; *б* — кривая течения в корневых координатах; *в* — кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Сплошная линия соответствует псевдопластичному 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, *a*, 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 ньютоновского 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, *a* 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