

УДК 541.182.022:532.135

Ю. Н. Тимошин, Е. А. Кирсанов

АНАЛИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОБОБЩЁННОГО УРАВНЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ

ANALYSIS OF COEFFICIENTS OF THE GENERALIZED FLOW EQUATION

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
Коломна, Московская область. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Поведение коэффициентов реологического уравнения при изменении физико-химических характеристик системы обсуждается в рамках обобщённой модели течения структурированных систем. Объясняется зависимость величины коэффициентов от температуры, вязкости дисперсионной среды, ζ – потенциала.

Ключевые слова: обобщённая модель течения, реологическое уравнение, характеристики дисперсной системы.

Behavior of rheological equation coefficients is discussed in the framework of the generalized flow model of structured systems under change of physical and chemical characteristics of the system. The dependence of the coefficients on temperature, viscosity of dispersion medium and ζ – potential is explained.

Key words: generalized flow model, rheological equation, characteristics of the dispersed system.

Введение

Для проверки справедливости новой реологической модели совершенно недостаточно оценить точность аппроксимации экспериментальных данных. Как уже отмечалось [1], большое число эмпирических и полуэмпирических уравнений способно удовлетворительно описать пластичное или псевдопластичное поведение дисперсных систем в силу сходства математической формы уравнений. Увеличение числа коэффициентов (реологических параметров) значительно улучшает качество «подгонки», не облегчая понимания физико-химических процессов течения.

Наличие микрореологической модели, возможность получить уравнения, связывающие коэффициенты со структурными и физико-химическими характеристиками системы, придают реологической модели необходимую достоверность. Обобщённая модель течения [2] позволяет предсказать поведение коэффициентов реологического уравнения при изменении свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды. Обобщённое уравнение течения связывает напряжение сдвига со скоростью сдвига:

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

Коэффициент вязкости Кэссона η_c соответствует предельной эффективной вязкости при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, в этом предельном случае агрегаты полностью разрушены. Если коэффициент χ равен нулю, то размеры агрегата 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 остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига, при этом наблюдается псевдопластичное течение. Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы, он уменьшается при уменьшении объёмной концентрации Φ и равен нулю, если агрегаты отсутствуют. В последнем случае наблюдается ньютоновское течение.

Получены [2, 3] уравнения для коэффициентов:

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

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

$$\tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{F_A a_2}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a_2 \alpha - 1},$$

где

$$a_2 = \frac{2A_2 + 1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{4}{3}.$$

Коэффициенты k и A описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, коэффициенты k_2 и A_2 , в общем, связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов. При этом коэффициенты k и A не обусловлены какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах.

Таким образом, коэффициенты связаны с вязкостью дисперсионной среды η_0 и с силой сцепления между частицами F_s . В уравнение (3) входит величина F_A , т. е. сила, препятствующая разрыву агрегата и нормированная на единицу площади сечения агрегата ($F_A = F_s / \pi r^2$). В общем виде:

$$\begin{aligned} \eta_c^{1/2} &= \eta_0^{1/2} f_1(\Phi), \\ \tau_c^{1/2} &= F_A^{1/2} f_2(\Phi). \end{aligned} \quad (4)$$

Функциональные зависимости от объёмной концентрации Φ , показанные в уравнениях (2) и (3), подтверждены в работах [3, 4].

Можно предположить, что характер гидродинамического взаимодействия (т. е. значения коэффициентов k и A) не зависит существенно от вязкости жидкости, в которой диспергированы частицы, и от размеров частиц, тогда величина (η_c / η_0) не должна зависеть от вязкости η_0 и от размеров частиц (среднего радиуса r). Для суспензий монодисперсных латексов, например, показано [5], что величина $\eta_c^{1/2}$ практически не зависит от концентрации электролита в водной дисперсионной среде или от размеров частиц при постоянной объёмной концентрации Φ , а величина $\tau_c^{1/2}$ увеличивается с уменьшением размеров частиц или с уменьшением концентрации электролита.

Рассмотрим более подробно характер изменения коэффициентов реологического уравнения при изменении физико-химических характеристик системы.

Водная суспензия синтетического латекса GR-S X-667

Обобщенная модель течения [2, 3] использована для описания течения водной суспензии синтетического латекса, исследованного Мароном и Фоком [6]. 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. 1 показаны экспериментальные данные и теоретические кривые течения, построенные с помощью обобщенного уравнения течения (1) по табличным данным Марона и Фока [6]. Значения реологических параметров приведены в табл. 1.

При низкой объемной концентрации Φ система обладает предельным динамическим напряжением сдвига τ_c и может быть отнесена к нелинейным пластичным жидкостям ($\chi = 0$). При более высокой концентрации суспензия обнаруживает псевдопластичное поведение ($\chi \neq 0$).

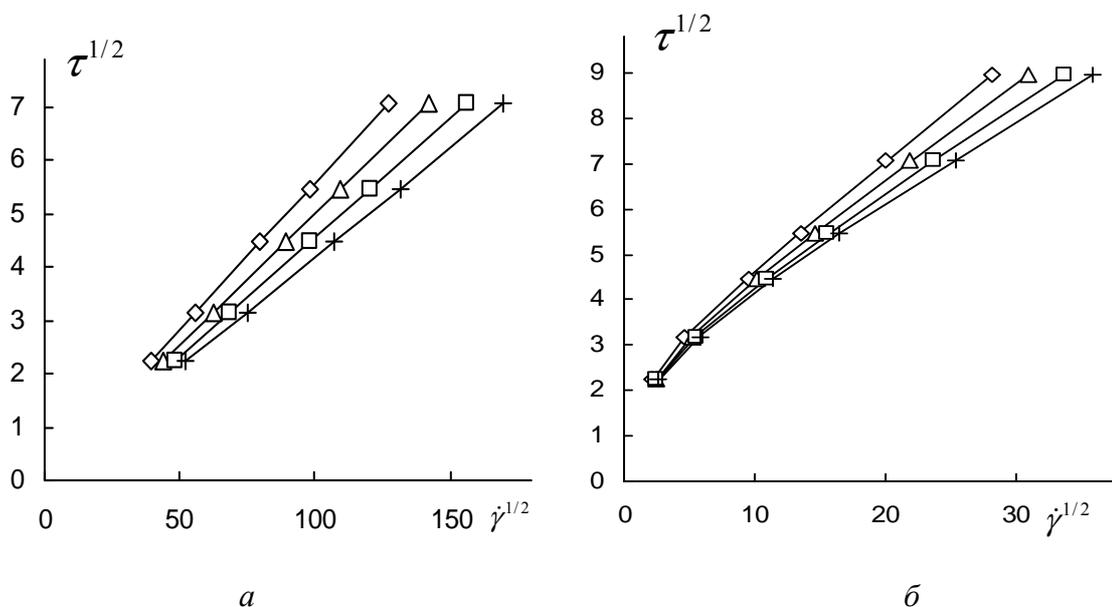


Рис. 1. Реологическое поведение водной суспензии GR-S X-667 в корневых координатах при различных температурах:
a – при минимальной концентрации $\Phi = 0,2990$, *б* – при наибольшей концентрации $\Phi = 0,6017$.
 Сплошные кривые построены по уравнению (1). Пояснения в табл. 1

Таким образом, не существует принципиального отличия между пластичным и псевдопластичным поведением в водной суспензии синтетического латекса. При увеличении концентрации дисперсной фазы возникают некоторые ограничения на размеры агрегатов, которые препятствуют их неограниченному росту и образованию сплошной сетки при бесконечно низкой скорости сдвига. Возможно, эти ограничения связаны с увеличением числа столкновений агрегатов частиц.

Поведение коэффициентов реологического уравнения (табл. 1) позволяет сделать выводы об увеличении значений $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ с ростом объёмной концентрации Φ , уменьшении $\eta_c^{1/2}$ с ростом температуры. Коэффициент χ характеризует рыхлость или компактность упаковки частиц внутри агрегатов, его нулевое значение указывает на образование сетки при нулевой скорости сдвига. Большие положительные значения χ свидетельствуют о возможности спонтанного отрыва частиц от агрегатов и о конечном размере агрегатов при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Таблица 1

Коэффициенты обобщённого уравнения течения водной суспензии синтетического латекса GR-S X-667 при различных объёмных 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	-

В табл. 1 также приведены значения корня вязкости воды $\eta_0^{1/2}$ при соответствующих температурах.

На рис. 2 представлены результаты проверки уравнения (2). Приемлемая аппроксимация получается при исключении из расчёта значений коэффициентов при объёмной концентрации $\Phi = 0,539$. Эти точки представлены на графике, но выделены «тенью». По нашему мнению [7] некоторая неоднозначность рассчитанных значений коэффициентов связана с некорректностью обратной задачи и необходимо повышение

точности измерений, чтобы получить «гладкие» зависимости коэффициентов от физико-химических характеристик системы.

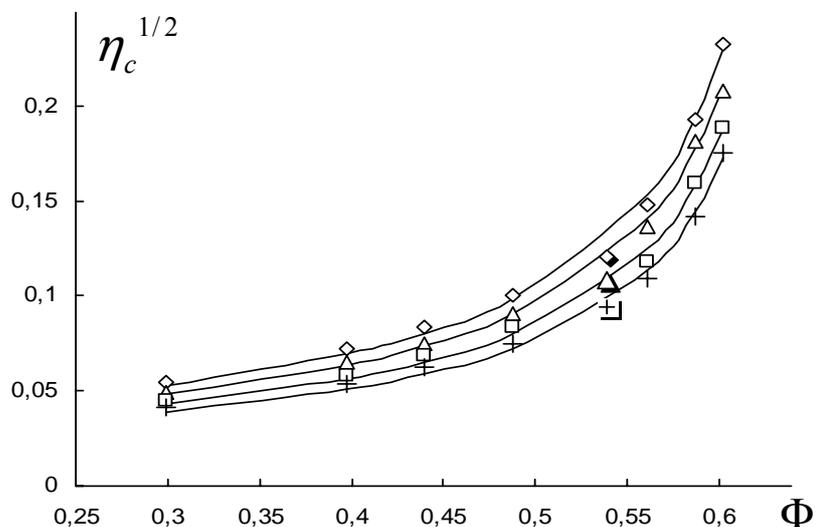


Рис. 2. Зависимость величины ($\eta_c^{1/2}$) от объемной концентрации Φ для водной суспензии латекса GR-S X-667 при температурах: 20,13 °С (ромб); 29,94 °С (треугольник); 39,74 °С (квадрат); 50,00 °С (крест). Аппроксимация с помощью уравнения (2). Значения ($\eta_c^{1/2}$) при концентрации 0,5390 явно занижены и исключены из аппроксимации.

Коэффициенты уравнения (2) представлены в табл. 2

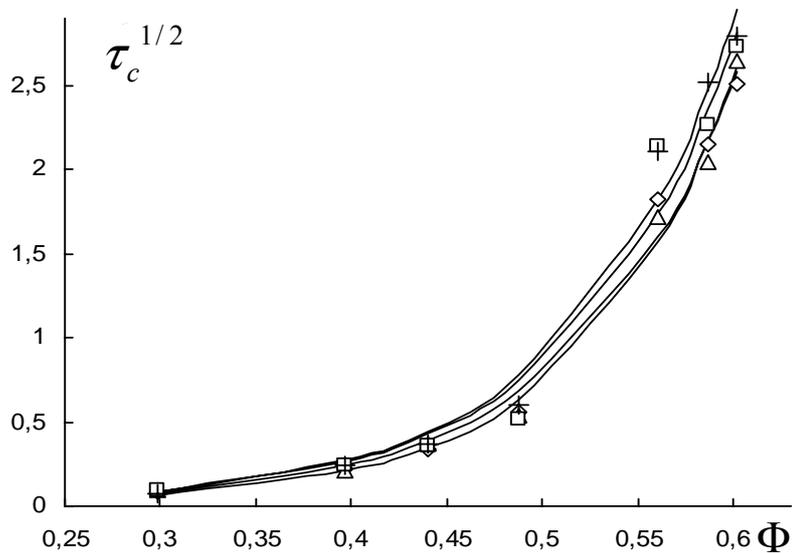


Рис. 3. Зависимость величины ($\tau_c^{1/2}$) от объемной концентрации Φ для GR-S X-667 при температурах: 20,13 °С (ромб); 29,94 °С (треугольник); 39,74 °С (квадрат); 50,00 °С (крест). Аппроксимация выполнена с помощью уравнения (3), коэффициенты указаны в табл. 2

Таблица 2

Коэффициенты уравнений (2) и (3) для водной суспензии синтетического латекса GR-S X-667 при различных температурах образца и рассчитанное значение силы сцепления между частицами F_S

$t, ^\circ\text{C}$	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

Коэффициенты k и A уравнения (2) почти не зависят от температуры системы, причём увеличение k всегда связано с уменьшением A , что явно обусловлено особенностями аппроксимации методом суммы квадратов разностей. Поэтому кривые на рис. 2 расположены параллельно друг другу. Изменение величины $\eta_c^{1/2}$ с температурой, скорее всего, связано с изменением вязкости воды ($\eta_0^{1/2}$).

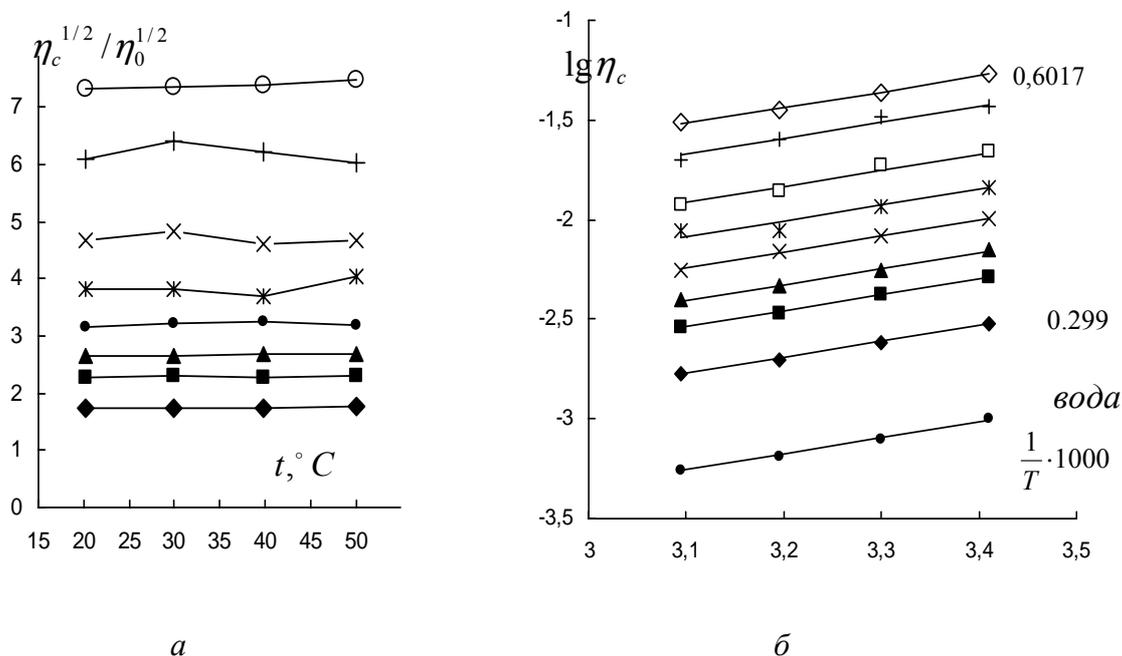


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента вязкости Кэссона водной суспензии GR-S X-667: отношение $\eta_c^{1/2} / \eta_0^{1/2}$ при разных температурах при увеличении концентрации от 0,299 до 0,6017 (а); $\lg \eta_c$ как функция обратной температуры ($1/T$) (б)

На рис. 4, а показана вариация отношения $\eta_c^{1/2} / \eta_0^{1/2}$ при изменении температуры. С учётом неоднозначности коэффициентов реологического уравнения, можно считать, что это отношение остаётся постоянным, что вполне согласуется с постоянством коэффициентов k и A . В соответствии с законом Аррениуса получаются прямые в системе координат $(\lg \eta_c - 1/T)$, причём коэффициент наклона прямых, полученных при увеличении концентрации дисперсной фазы, практически совпадает с наклоном нижней прямой, соответствующей вязкости дистиллированной воды. На графике (рис. 4, б) указан интервал концентраций. 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. 2, б представлена зависимость коэффициента агрегации от объёмной концентрации и выполнена аппроксимация по уравнению 3 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 3 в табл. 2. Можно считать, что $A_2 = 222,94$; $k_2 = 0,051$ и оценить величину силы сцепления, т. е. 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).

Водная суспензия оксида алюминия

Рассмотрим поведение коэффициентов реологического уравнения на примере водной суспензии порошка оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, стационарное течение которой исследовано в [8]. Частицы имеют почти сферическую форму, средний диаметр 0,43 мкм, вязкость воды при температуре измерения 15 °С 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). Экспериментальные данные [8] и кривые, рассчитанные по уравнению (1), показаны на рис. 5.

Таблица 3

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензии оксида алюминия при объёмной концентрации $\Phi = 0,175$ и различном 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

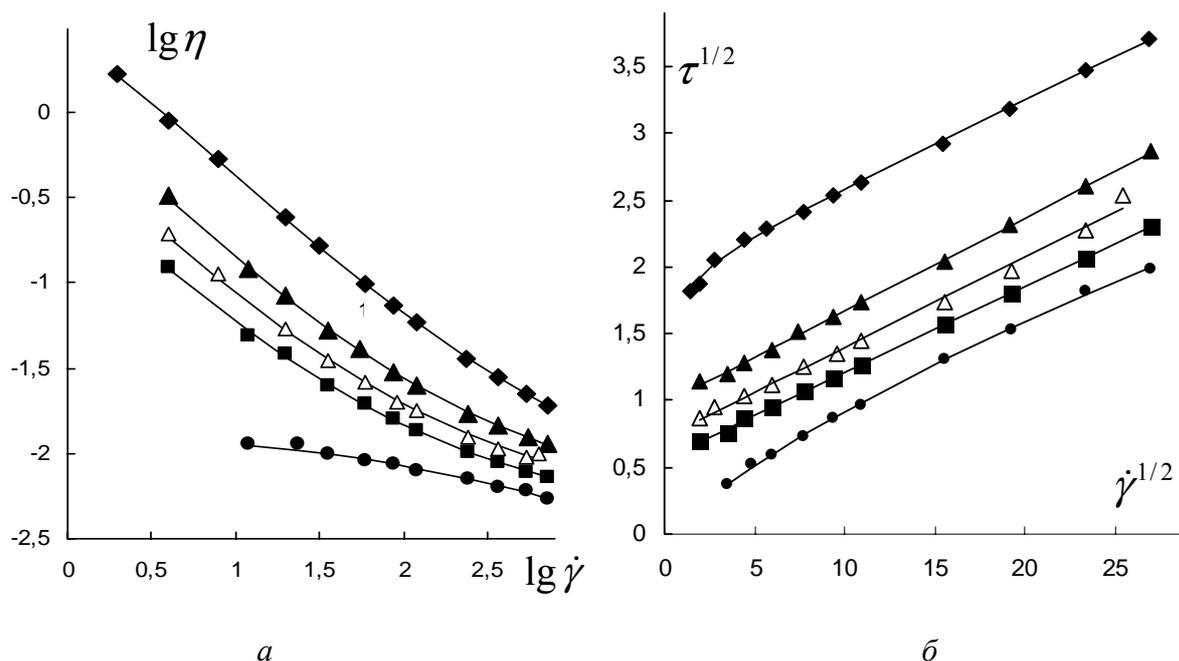


Рис. 5. Реологическое поведение водной суспензии оксида алюминия:
 а – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах;
 б – кривые течения в корневых координатах. Пояснения в табл. 3

Как указывалось авторами [8], 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 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).

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

Неводные суспензии поливинилхлорида (пластизоли)

ПВХ–пластизоли представляют собой неводные суспензии поливинилхлорида, полученные эмульсионной полимеризацией. Пластизоли демонстрируют неньютоновское поведение, которое существенно зависит от природы дисперсионной среды [9]. При нагревании частицы смолы могут растворяться в пластификаторе, кроме того, происходит набухание смолы, что приводит к увеличению объёма дисперсной фазы. Коллоидная стабильность ПВХ–пластизолей обусловлена их стерической стабилизацией. Роль стабилизирующей добавки играет растворённая часть полимерных цепей ПВХ, которая необратимо закреплена на ПВХ–частице.

Полагают, что частицы ПВХ в минеральном масле или глицерине способны к образованию агрегатов (значительно флокулированная суспензия). На рис. 6 показаны кривые течения в корневых координатах для частиц ПВХ большого размера. Реологические характеристики системы приведены в табл. 4.

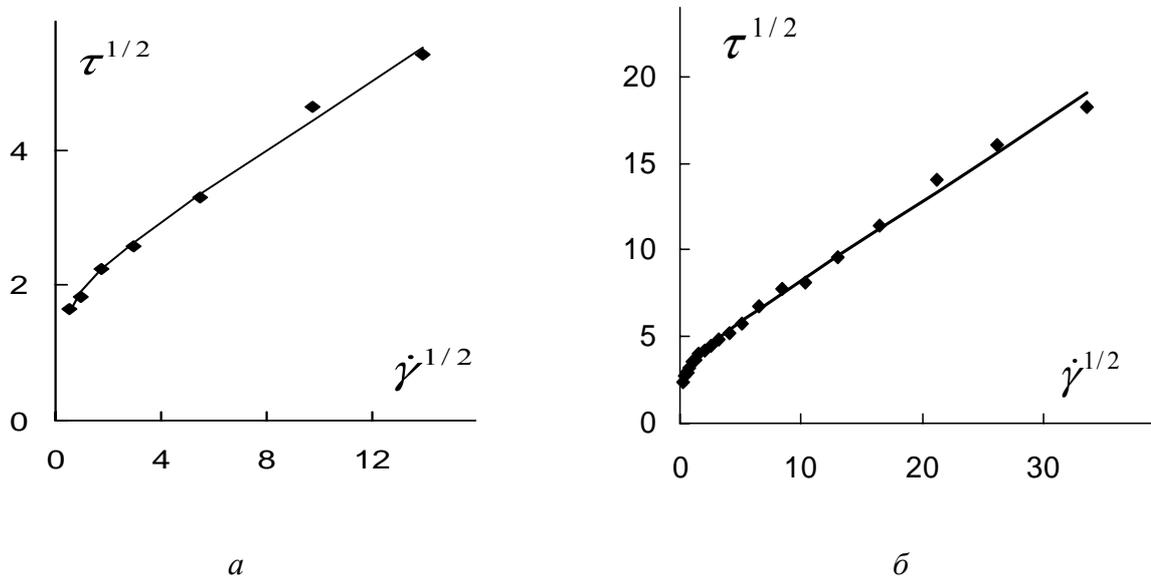


Рис. 6. Кривая течения пластизоля PVC в корневых координатах при объёмной концентрации 0,2 и среднем диаметре частиц 1154 нм в минеральном масле (а) и в глицерине (б)

Пластификатор ди-2-этилгексил θ -фталат (DOP) имеет ньютоновскую вязкость 0,059 Па·с и частично растворяет частицу поливинилхлорида. Такая дисперсионная среда (DOP) обеспечивает флокуляционную стабильность пластизоля. Кривые течения в корневых координатах сходны с теми, что показаны на рис. 6, и так же описываются обобщённым уравнением течения. Структурно-реологические параметры различных суспензий пластизолой ПВХ представлены в табл. 4.

Таблица 4

Реологические характеристики ПВХ-пластизолой

Система	Φ	$\eta_c^{1/2}$	$\tau_{\dot{\eta}}^{1/2}$	χ	η_c/η_o
PVC-C (1154 нм) в минеральном масле ($\eta_o=0,03$ Па·с)	0,2	0,255	2,00	0,187	2,16
PVC-C (1154нм) в глицерине (0,103 Па·с)	0,2	0,458	3,73	0,221	2,04
PVC-A (293нм) в DOP (0,059 Па·с)	0,2	0,354	0,291	0,03	2,12
PVC – В(619нм)в DOP (0,059 Па·с)	0,2	0,377	0,144	0,03	2,40
PVC – В (619нм) в DOP (0,059 Па·с)	0,54	4,04	6,62	0	276,8

Для частиц разного размера в жидкости с разной вязкостью, но при одинаковой объёмной концентрации Φ , величина отношения η_c / η_o является практически постоянной. Это означает, что коэффициенты k и A в уравнении (2) мало изменяются при переходе от одной системы к другой, вне зависимости от вязкости дисперсионной среды или размера частицы.

Коэффициент $\tau_{\tilde{n}}^{1/2}$ существенно выше в тех жидкостях, которые являются плохими растворителями, это вполне понятно, поскольку плохая растворимость способствует флокуляции ПВХ-частиц в этих жидкостях.

Величина $\tau_{\tilde{n}}^{1/2}$ увеличивается с уменьшением размера частиц при фиксированной объёмной концентрации Φ , поскольку растёт число частиц и тем самым увеличивается возможность агрегирования. Это происходит в соответствии с уравнением [10]

$$\tau_c^{1/2} = B N \tilde{k}_2 / \tilde{k}_1 = B (\Phi / 4 / 3 \pi r^3) (\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1), \quad (5)$$

в котором N – полное число частиц в единице объема, \tilde{k}_2 – константа скорости формирования агрегатов, $\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}$ – константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил.

Увеличение объёмной концентрации Φ приводит к резкому увеличению обоих коэффициентов Кэссона ($\tau_{\tilde{n}}^{1/2}$ и $\eta_{\tilde{n}}^{1/2}$).

Таким образом, характер изменения коэффициентов обобщённого уравнения течения согласуется с предсказаниями обобщённой модели течения.

Список использованной литературы

1. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4 (34). С. 38 – 47.
2. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 21 – 30.
3. Кирсанов Е. А., Ремизов С. В., Новоселова Н. В., Матвеев В. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 22 – 26.
4. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 393 – 397.
5. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н., Новоселова Н. В., Матвеев В. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 387 – 392.
6. Maron S. N., Fok S. M. // J. Colloid Sci. 1955. Vol. 10. P. 482 – 493.
7. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 1 (35). С. 48 – 56.
8. Ishihara T., Katsuki H., Kuno H. // Rheologica Acta. 1987. Vol. 26. P. 172 – 181.
9. Willey S. J., Macosko C. W. // J. Rheology. 1978. Vol. 22. № 5. P. 525 – 545.
10. Тимошин Ю. Н., Кирсанов Е. А. // Вестник МГОСГИ. Математические и естественные науки. 2010. № 1 (9). С. 97 – 102.

Поступила в редакцию 29.11.2011 г.