Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 1 (43). С. 55—64

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю.Н. Тимошин

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. III. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ КОЭФФИЦИЕНТА χ

NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. III. PHYSICAL MEANING OF χ COEFFICIENT

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

В рамках обобщённой модели течения описывается сдвиговая вязкость монодисперсных суспензий и бинарных смесей полистироловых латексов. Хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными величинами получено при использовании обобщённого уравнения течения. Коэффициент η_c не зависит от отношения между долями латекса 141 и латекса 84 при постоянной полной объёмной концентрации латекса. Коэффициент τ_c увеличивается при увеличении отношения между долями при переходе от больших частиц к малым. Коэффициент χ становится минимальным при среднем отношении концентраций латекса 141 к латексу 84. Минимум нулевой сдвиговой вязкости является результатом более эффективной упаковки полидисперсных сфер в агрегате.

Ключевые слова: *реология бимодальных суспензий, обобщённая модель течения.*

The shear viscosity of monodisperse suspensions and binary mixtures of polystyrene latexes are described in the frames of a generalized flow model. The good agreement between the experimental and calculated values was obtained with the help of the generalized flow equation. The coefficient η_c is independent of the concentration ratio between the parts of latex 141 and latex 84 at a constant total volume concentration of latex. The coefficient τ_c increases with increasing the ratio between the parts at transition from large to small particles. The coefficient χ has the minimum value at middle concentration ratio of latex 141 to latex 84. The minimum of zero shear viscosity is the result of a more efficient packing of polydisperse spheres in aggregate.

Key words*: bimodal suspension rheology, generalized flow model.*

Известна [1] следующая классификация видов неньютоновского течения: пластичное течение с предельным напряжением сдвига, псевдопластичное течение с предельной «нулевой» вязкостью (сдвиговое разжижение), дилатантное поведение (сдвиговое затвердевание). Можно выделить как отдельное реологическое поведение явление срыва потока (течения). Полагают, что силы сцепления между частицами приводят к образованию агрегатов частиц [2, 3], в результате чего вязкость резко увеличивается и реологическое поведение суспензии становится неньютоновским (пластичным или псевдопластичным).

Суспензии частиц, которые не образуют агрегатов при низких объемных концентрациях, демонстрируют ньютоновское течение с вязкостью, не зависящей от скорости. Полагают, что при достаточно высокой концентрации таких «независимых» частиц наблюдается псевдопластичное поведение, которое обычно описывают «моделью твердых сфер». В общем, «независимые» частицы двигаются независимо друг от друга в том смысле, что между ними отсутствуют дальнодействующие силы притяжения и отталкивания, а при столкновениях они отталкиваются как твердые сферы.

Рассел [4] подробно описал реологию «твердых сфер», предположив, что частицы малых размеров участвуют в интенсивном броуновском движении, сдвиговое течение упорядочивает системы, выстраивая частицы слоями или столбиками вдоль течения. Случайное распределение частиц в пространстве при низких скоростях сдвига обусловливает высокую вязкость суспензии, при высоких значениях $\dot{\gamma}$ частицы выстраиваются как бусинки на нити и вязкость резко уменьшается. Полуэмпирическое уравнение для модели «твердых сфер» получили Кригер и Догерти [5]:

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

Для $n = 1$ это уравнение сводится к реологическому уравнению Кригера — Догерти, для которого имеется теоретическое обоснование, однако содержащее неправомерные допущения. Позднее Рассел и Баскэл использовали для расчета произвольное значение показателя степени n. Здесь η_∞ и $\eta(0)$ – значения вязкости суспензии при бесконечно большом и при бесконечно малом напряжении сдвига соответственно.

Другое полуэмпирическое уравнение Кригера — Догерти имеет вид :

$$\eta = \eta_0 (1 - \Phi / \Phi_m)^{-[\eta]\Phi_m} , \tag{2}$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды, $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

Чтобы описать количественно «сдвиговое разжижение», предполагают, что «упаковочная концентрация» в этом уравнении Кригера — Догерти увеличивается с ростом напряжения сдвига: $\Phi_m(\tau)$. Удивительно, но эти два совершенно разные уравнения одновременно используются для анализа одних и тех же экспериментальных данных.

Известен [6] эффект влияния распределения частиц по размерам на вязкость суспензии, особенно при низких напряжениях или скоростях сдвига. Он состоит в том, что при смешивании фракций крупных и мелких частиц вязкость бимодальной грубодисперсной суспензии много ниже вязкости составляющих её монодисперсных суспензий при такой же суммарной объёмной концентрации. Аналогичное явление обнаружено [7] для бимодальной дисперсии, составленной из двух монодисперсных фракций сферических частиц коллоидного размера. Таким образом, смешивание частиц большого и малого размера снижает вязкость как грубодисперсной суспензии, так и системы частиц, подверженных броуновскому движению. Имеются различные объяснения этого эффекта [6], в том числе в рамках модели «твердых сфер» [7, 8].

Рассмотрим реологические свойства бимодальной суспензии монодисперсных латексов с точки зрения обобщённой модели течения [9].

Описание экспериментальных результатов

Нами использованы экспериментальные данные, полученные [7] для стационарного сдвигового течения двух монодисперсных суспензий полистиролового латекса с частицами сферической формы и коллоидными размерами (гидродинамический радиус 141 нм для латекса 141 и радиус 84 нм для латекса 84), а также их бимодальной суспензии. В качестве дисперсионной среды использовалась органическая жидкость бромоформ. Кривые вязкости получены с помощью ротационного вискозиметра методом коаксиальных цилиндров при контролируемом напряжении сдвига.

Экспериментальные данные [7] представлены нами в двойных логарифмических координатах *скорость сдвига – вязкость* и в координатах *корень скорости сдвига – корень напряжения сдвига* (рис. 1—3). Такое представление данных удобно для дальнейшего анализа кривых течения с помощью обобщённого уравнения течения [9].

Авторы [7] описали реологическое поведение суспензий в рамках модели «твердых сфер», используя уравнения (1) и (2). В согласии с мнением Рассела [4] они считают, что суспензии представляют собой неагрегированную концентрированную коллоидную дисперсию. Предполагают, что такая суспензия демонстрирует ньютоновское поведение при низких напряжениях сдвига, сдвиговое разжижение при промежуточных напряжениях сдвига и, наконец, ньютоновское поведение при высоких напряжениях или скоростях сдвига. Кроме того, возможно дилатантное поведение (сдвиговое затвердевание) при еще более высоких напряжениях сдвига.

Также был использован анализ размерностей, предложенный Кригером [10], позволяющий построить универсальную кривую течения, используя некоторые приведённые координаты. Все три подхода, по мнению авторов [7], показали хорошее соответствие теории и эксперимента.

Предельные вязкости η_∞ и η (0), рассчитанные из уравнения (1), демонстрируют минимум, когда две монодисперсные фракции смешиваются примерно поровну при постоянной полной объемной концентрации. Это явление было объяснено [7] более плотной упаковкой сфер в бимодальной суспензии, что соответствует большей величине Φ_m в уравнении (2). Подобная интерпретация соответствует представлению о том, что более мелкие частицы попадают в зазоры между крупными частицами.

Анализ экспериментальных данных с помощью обобщенной модели течения

В обобщённой модели течения [9] используется реологическое уравнение

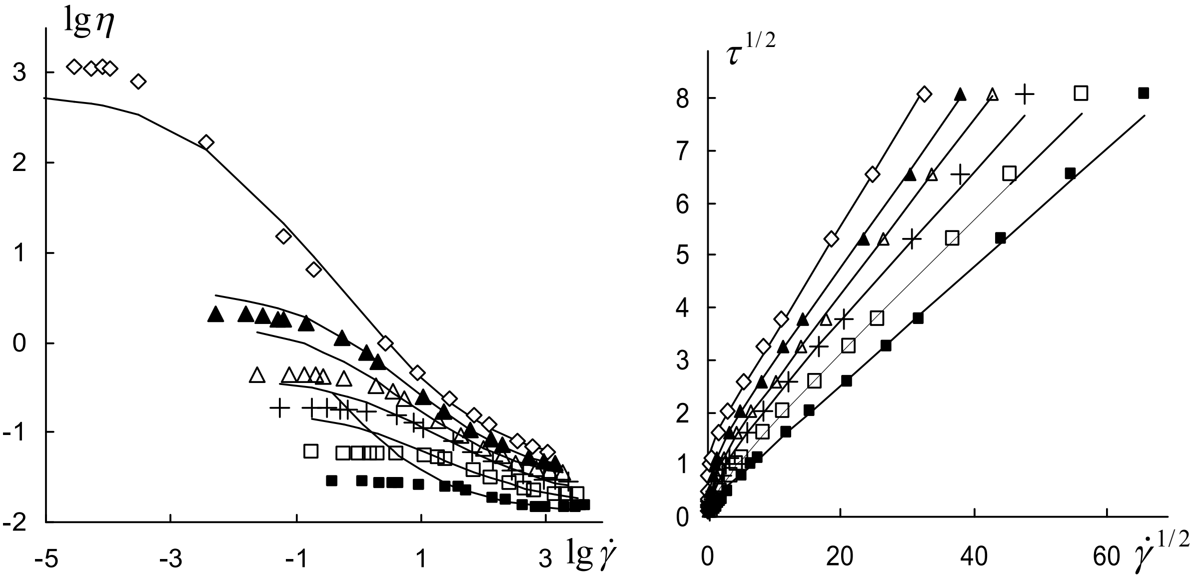
$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \tag{3}$$

где коэффициенты $\tau_c^{1/2}$, $\eta_c^{1/2}$, χ характеризуют степень агрегации суспензии, вязкость системы отдельных частиц и тенденцию к образованию сплошной сетки внутри образца соответственно. Коэффициент вязкости Кэссона описывается уравнением

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} (1 - k\Phi)^{-A}. \tag{4}$$

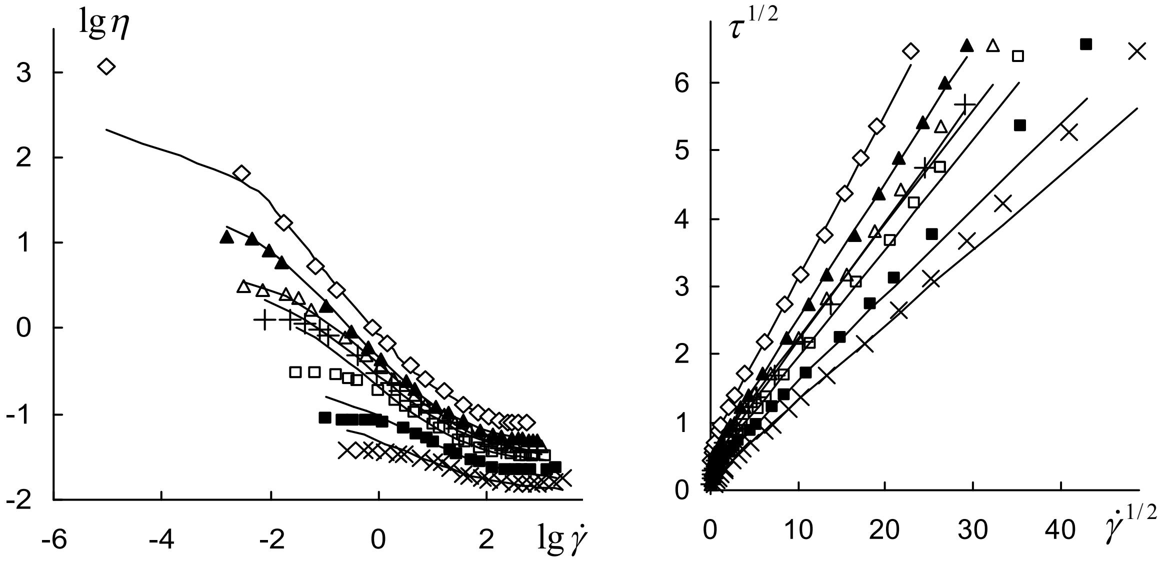
Здесь Φ – объемная концентрация дисперсной фазы, η_0 – вязкость дисперсионной среды. Коэффициенты k и A описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, поэтому величина $\eta_c^{1/2}$ не зависит от наличия или отсутствия агрегатов в системе. Чтобы установить связь других коэффициентов со степенью агрегации системы, было использовано [9] уравнение состояния системы, описывающее процессы образования и разрушения агрегатов частиц. В состоянии равновесного течения оно имеет вид

$$\frac{dN_2}{dt} = N\tilde{k}_2 - \left(\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}\right) N_2 = 0. \tag{5}$$



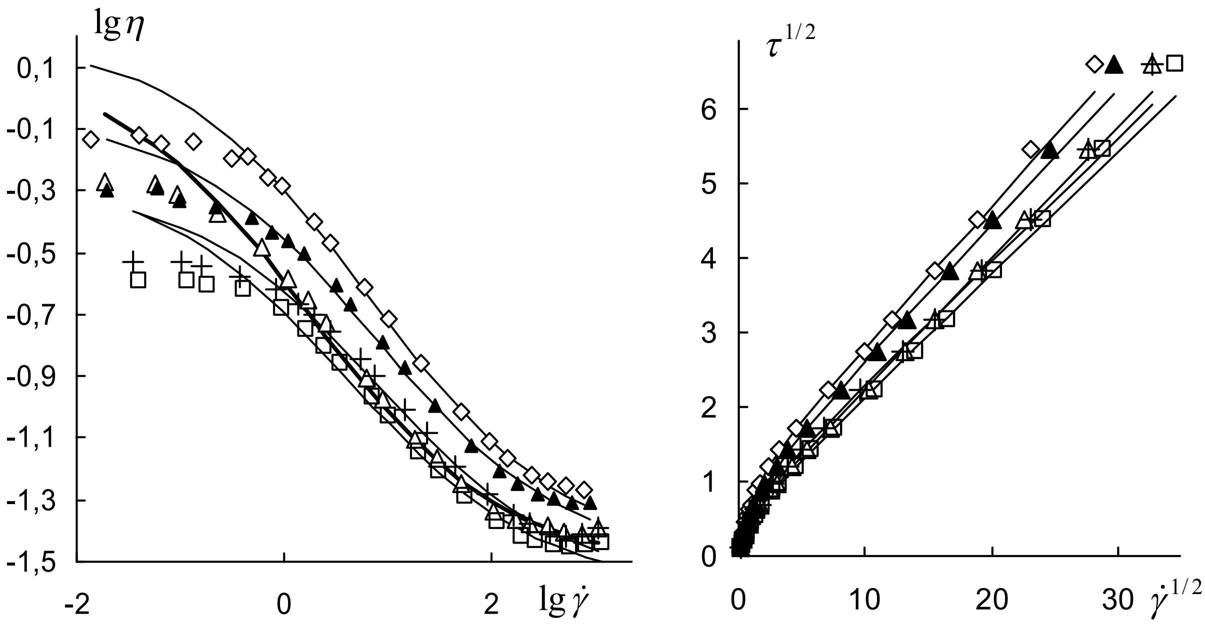
а *б*

Рис. 1. Реологическое поведение монодисперсной суспензии латекса 84:
а – зависимость вязкости от скорости сдвига; *б* – кривые течения в корневых координатах.
Пояснения в табл.1



а *б*

Рис. 2. Реологическое поведение монодисперсной суспензии латекса 141:
а – зависимость вязкости от скорости сдвига; *б* – кривые течения в корневых координатах.
Пояснения в табл. 2



а *б*

Рис. 3. Реологическое поведение бимодальной суспензии смеси латекса 84 и латекса 141:
а – зависимость вязкости от скорости сдвига; *б* – кривые течения в корневых координатах. Пояснения в табл. 3

В уравнении (5) используются обозначения: N_2 – число частиц, объединенных в агрегаты, N – полное число частиц в единице объема, $\widetilde{k}_2$ – константа скорости формирования агрегатов, $\widetilde{k}_0$ – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, $\widetilde{k}_1\,\dot{\gamma}^{1/2}$ – константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил. Объединяя этот подход с чисто гидродинамическим методом, получим соотношения, связывающие коэффициенты реологического уравнения с константами уравнения состояния, а именно:

$$\tau_c^{1/2} = B\,N\,\widetilde{k}_2\,/\,\widetilde{k}_1\,, \tag{6}$$

$$\chi = \widetilde{k}_0\,/\,\widetilde{k}_1\,. \tag{7}$$

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (3) производилась нами только на участке спада вязкости, участки ньютоновского течения и сдвигового затвердевания были отброшены. Значения коэффициентов обобщенного уравнения течения представлены в табл. 1—3 (размерность в системе СИ).

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 ранее [9] и соответствует уравнениям обобщенной модели течения. Поведение реологических коэффициентов при исследовании бимодальной суспензии отображено на рис. 4.

Коэффициент $\eta_c^{1/2}$ практически не изменяется, как и следует из уравнения (4), 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 $\tau_c^{1/2} = B\,N\,\widetilde{k}_2 / \widetilde{k}_1 = B\,(\Phi / 4/3\pi\, r^3)(\widetilde{k}_2 / \widetilde{k}_1)$. Тогда коэффициент $\tau_c^{1/2}$ обратно пропорционален радиусу в кубе r^3.

Таблица 1

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 2

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	черн. треугол.	треугол.	крест	квадрат	черн. квадрат	косой крест

Таблица 3

Коэффициенты обобщенного уравнения течения для суспензий с разным соотношением долей крупных и мелких частиц (латекс 141/ латекс 84) при постоянной полной концентрации дисперсной фазы Ф = 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	

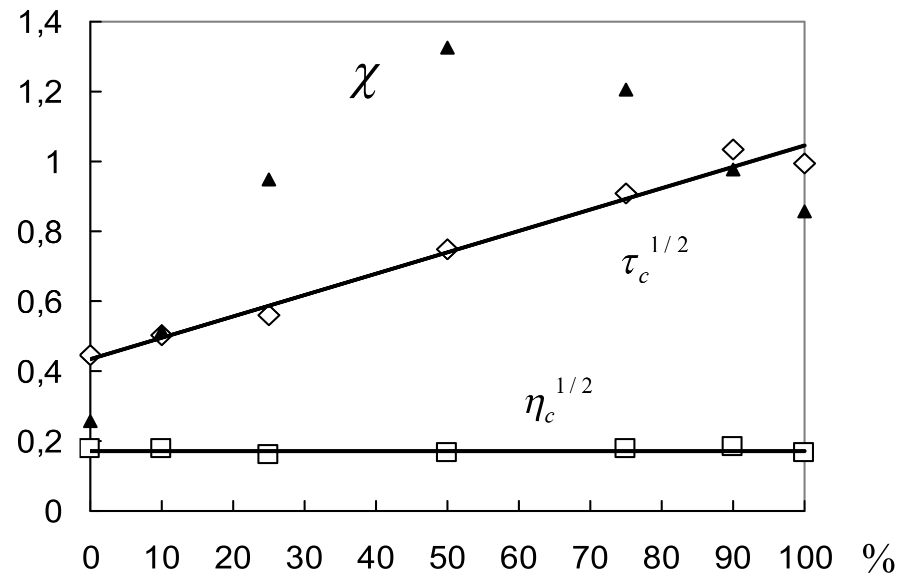


Рис. 4. Изменение коэффициентов реологического уравнения при увеличении объемной доли (%) латекса 84 в бимодальной суспензии смеси латекса 84 и латекса 141 при постоянной полной объёмной концентрации Φ = 0,582. Данные из табл. 3. Прямые – линии «трендов»

Однако эта зависимость может быть только приближенной, поскольку силы сцепления между частицами разных размеров, в общем, различны. Пренебрегая этим обстоятельством, можно получить следующее уравнение для бимодальной суспензии сферических частиц:

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

Отсюда, если полная концентрация Φ постоянна, то коэффициент $\tau_c^{1/2}$ увеличивается прямо пропорционально концентрации мелкой фракции Φ_{84}.

Коэффициент χ имеет максимальную величину при примерно равном соотношении крупной и мелкой фракции частиц, при этом соотношении действительно 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. Предельные значения вязкости представлены на рис. 5.

Уравнение (3) легко представить в виде $\eta^{1/2} = \dfrac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}$, откуда получим предельное значение вязкости при нулевой скорости сдвига

$$\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}. \qquad (8)$$

Рассчитанные предельные значения вязкости (треугольники) показаны на рис. 5 и демонстрируют характерный минимум в интервале от 30 до 50 %. Таким образом, эта особенность реологического поведения бимодальной суспензии определяется характером изменения коэффициента χ. Сходно ведут себя корни из значений вязкости $\eta^{1/2}(\dot{\gamma}_{мин})$, определенные при наименьших скоростях сдвига (ромбы) непосредственно из графиков (рис. 1—3).

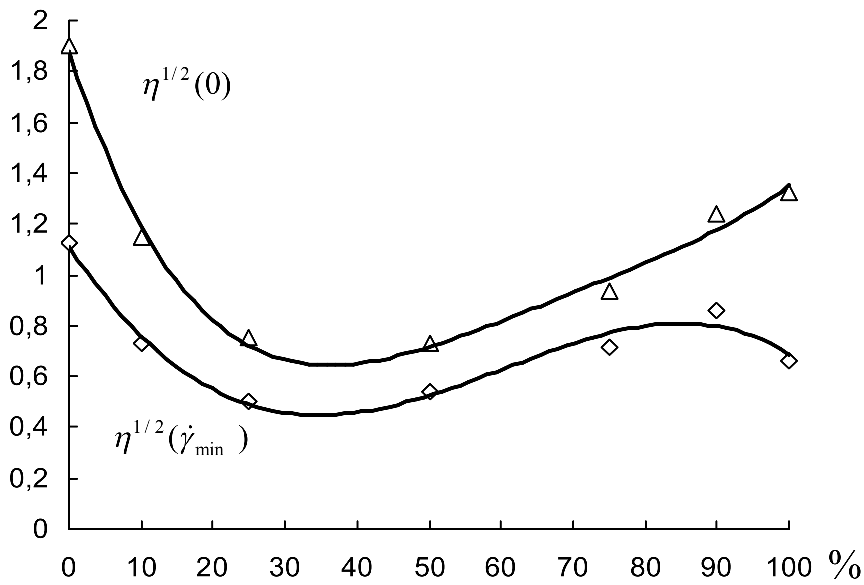
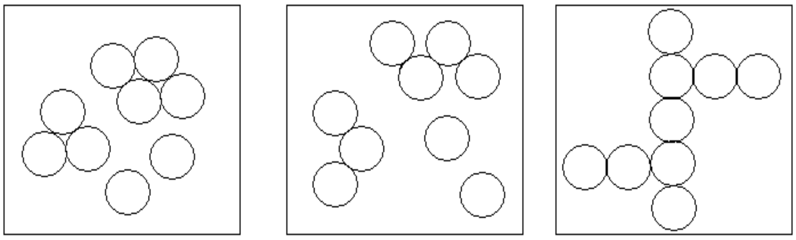


Рис. 5. Изменение корней предельных значений вязкости при увеличении объемной доли (%) латекса 84 в бимодальной суспензии смеси латекса 84 и латекса 141 при постоянной полной объемной концентрации Ф = 0,582.
Данные из табл. 3 использованы при расчете по уравнению (8)

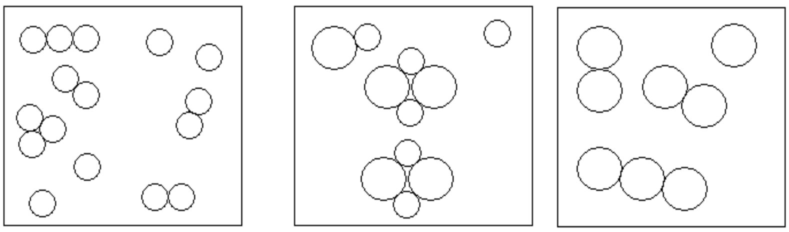
Анализ реологического поведения бимодальных суспензий позволил уточнить смысл коэффициента χ. Спонтанное разрушение агрегатов происходит независимо от скорости течения и может быть связано с отрывом частиц от поверхности агрегата в результате теплового (броуновского) движения частиц. При этом в агрегате будут удерживаться преимущественно те частицы, которые связаны с несколькими соседними. Поэтому с увеличением вероятности отрыва и, соответственно, увеличением величины $\widetilde{k}_0$, агрегаты будут становиться более компактными или менее рыхлыми. С другой стороны, вероятность разрыва агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил увеличивается с увеличением линейных размеров агрегата. Поэтому величина $\widetilde{k}_1$ должна возрастать по мере увеличения рыхлости агрегата. В итоге для системы с фиксированным числом частиц (фиксированной объемной концентрацией Ф) увеличение компактности агрегатов соответствует увеличению кинетической константы $\widetilde{k}_0$ и уменьшению константы $\widetilde{k}_1$. Отсюда следует, что коэффициент χ увеличивается, если агрегаты становятся более компактными, т. е. имеют более плотную упаковку частиц. Наоборот, при увеличении рыхлости агрегатов, образовании цепочек или сеток частиц величина коэффициента χ уменьшается (рис. 6). Коэффициент χ равен нулю, если спонтанного отрыва вообще не происходит ($\widetilde{k}_0$ = 0). В таком случае наблюдается нелинейное пластичное течение, которое описывается уравнением Кэссона. Происходит образование сплошной сетки частиц в пределе нулевой скорости сдвига, коэффициент τ_c приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига.

Причиной спонтанного отрыва крупных частиц с поверхности агрегата может быть столкновение агрегатов при их относительном движении. В общем, в процессе сдвигового течения агрегаты могут непрерывно возникать и разрушаться, сохраняя некоторый средний размер и равновесное распределение размеров в системе при фиксированной скорости сдвига. Анализ бимодальной суспензии коллоидных частиц показал, что величина χ действительно увеличивается при уравнивании объемных концентраций в смеси крупных и мелких частиц. Это согласуется с представлениями об увеличении компактности агрегатов, что связано с размещением мелких частиц в зазорах между более крупными частицами (рис. 7).



а *б* *в*

Рис. 6. 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



а *б* *в*

Рис. 7. Переход от монодисперсной системы мелких частиц (*а*) к бимодальной системе частиц (*б*) и к монодисперсной системе крупных частиц (*в*) при постоянной объемной концентрации Ф. Коэффициент χ становится максимальным в бимодальной системе (*б*)

Можно поэтому сделать предположение, что коэффициент χ является показателем компактности или рыхлости агрегатов частиц в структурированной суспензии.

Заключение

Проблема уменьшения эффективной вязкости при смешивании суспензий крупных и мелких частиц рассмотрена на примере смеси двух монодисперсных латексов, частицы которых имеют коллоидные размеры. Показано хорошее сходство уравнений обобщенной модели течения с экспериментальными данными. Аппроксимация обобщенным уравнением течения проводилась только на участках уменьшения вязкости со скоростью сдвига.

Рассмотрено поведение коэффициентов реологического уравнения и показано, что характерные изменения вязкости полидисперсных суспензий связаны с формированием более рыхлой или более компактной упаковки частиц внутри агрегатов. Характер упаковки частиц в агрегатах определяет величину реологического коэффициента χ, который стремится к нулю при образовании сплошной сетки и соответствующем переходе системы к пластичному течению.

Список использованной литературы

1. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М. : КолосС, 2003. 312 с.
2. *Бибик Е. Е.* Реология дисперсных систем. Л. : Изд-во ЛГУ, 1981. 171 с.
3. *Урьев Н. Б., Потанин А. А.* Текучесть суспензий и порошков. М. : Химия, 1992. 264 с.
4. *Russel W. B.* // J. Rheol. 1980. Vol. 24, № 3. P. 287—317.
5. *Krieger I. M., Dougherty T. J.* // Trans. Soc. Rheol. 1959. № 3. P. 137—152.
6. *Ходаков Г. С.* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2003. Т. XLVII, № 2. С. 33—44.
7. *Rodrigues B. E., Kaler E. D. Wolfe M. S.* // Langmuir. 1992. Vol. 8. P. 2382—2389.
8. *Qin K., Zaman A. A.* // J. Coll. Interface Sci. 1996. Vol. 180. P. 261—268.
9. *Кирсанов Е. А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
10. *Krieger I. M.* // Advances in Colloid and Interface science. 1972 . Vol. 3. P. 111—136.

Поступила в редакцию 28.08.2012 г.