

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин*

ТЕЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ КАК СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

THE FLOW OF EMULSIONS AS STRUCTURAL SYSTEMS

Коломенское высшее артиллерийское командное училище (военный институт),
кафедра физики и механики, 140403 Коломна, пр. Артиллеристов, 5.

E-mail: kirsanov@falkon.ru

*Коломенский государственный педагогический институт
Коломна, Московская область

Свойства сдвигового течения эмульсий объясняются в рамках обобщённой модели структурированных систем. Кривые течения разделены на два района с различными значениями реологических коэффициентов обобщённого уравнения Кэссона.

The properties of the shear flow of emulsions are explained in framework of generalized model of structural systems. A flow curves are divided in two regions with different values of the rheological coefficients of generalized Casson equation.

Введение

Эмульсии представляют собой дисперсные системы, образованные двумя взаимно нерастворимыми жидкостями. 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 слияние (коалесценцию).

При концентрациях до 0,1 % (об.) эмульсии называют разбавленными; при концентрациях ниже 74 % (об.) эмульсия считается концентрированной. Разбавленные эмульсии демонстрируют ньютоновское течение с постоянной вязкостью η_N , при увеличении объемной концентрации Φ течение становится неньютоновским. Общие представления о реологии эмульсий изложим, следуя статьям [1 – 4].

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

$$\eta_r = 1 + \frac{(5\kappa + 2)}{(2\kappa + 2)} \Phi, \quad \text{где } \eta_r = \eta / \eta_0, \quad \kappa = \eta_d / \eta_0.$$

В этом уравнении не учтено возможное гидродинамическое взаимодействие между соседними каплями и изменение формы капель в сдвиговом течении.

Расширение модели Тейлора привело к уравнению [1]



$$\eta_r^{2/5} \left[\frac{2\eta_r + 5\kappa}{2\kappa + 2} \right]^{3/5} = (1 - \Phi)^{-1},$$

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 [3], 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 с достаточной хорошей точностью укладываются на одну «универсальную» кривую.

Различные ячеистые модели использовались [2] 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 вернуть каплю к сферической форме.

Ячеистые модели для концентрированных эмульсий должны объяснять сдвиговое разжижение и появление нормальных напряжений при сдвиговом течении [2]. 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 $\eta_a = \eta_a(\kappa, \Phi)$, $h_1 = h_1(\kappa, \Phi, \eta_0 r / \sigma)$, $h_2 = h_2(\kappa, \Phi, \eta_0 r / \sigma)$. Эта модель учитывает как деформацию капель (через капиллярное число $N_{ca} = \eta_0 \dot{\gamma} / (\sigma / r)$), так и гидродинамическое взаимодействие между соседними каплями. Описанная выше ячеистая модель является феноменологической и не учитывает возможности агрегирования достаточно стабильных капель, то есть образования агрегатов или кластеров капель.

Недавно [1] 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_c и Φ_m) позволяет, в общем, объяснить отклонение экспериментальных данных от теоретических кривых известных ячеистых моделей.

Барнес [4] 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 величина 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.

Покажем, что обобщенное уравнение Кэссона [5] хорошо описывает экспериментальные результаты, если предположить наличие двух режимов течения на полном интервале скоростей сдвига.

Описание течения с помощью обобщенной модели

Течение концентрированной эмульсии амилацетата (АА) в глицерине (G) описано в работе [2]. Содержание амилацетата составляло 70 об. %. Экспериментальные данные представлены на рис. 1, а.

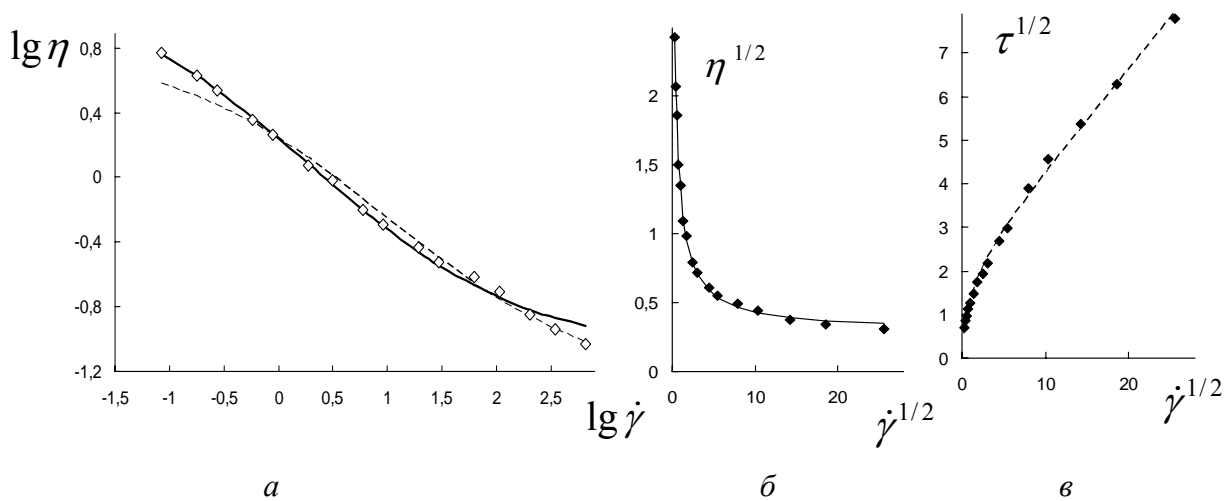


Рис. 1. Течение эмульсии амилацетата в глицерине:

а – экспериментальные данные в логарифмических координатах; б – аппроксимация по уравнению (2) в корневых координатах; в – аппроксимация по уравнению (1) в координатах Кэссона

Каждая жидкость в отдельности показывает ньютоновские свойства, эмульсия демонстрирует сдвиговое разжижение. Средний размер капель равен 2 мкм. Полагают, что вязкость эмульсий увеличивается при уменьшении размеров капель, поскольку возрастает количество непрерывной дисперсионной фазы, иммобилизованной внутри агрегатов. Эмульсия АА/G также демонстрирует значительные нормальные напряжения, особенно при высоких скоростях.

Для аппроксимации экспериментальных данных нами выбраны две различные формы обобщенного уравнения Кэссона:

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

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

Уравнение (1) обеспечивает лучшую аппроксимацию в области высоких скоростей сдвига, уравнение (2) лучше описывает участок низких скоростей сдвига. Соответственно, результаты показаны на рис. 1, б, в; полученные теоретические кривые перенесены на рис. 1, а. Для расчета выбирались суммы квадратов разностей вида

$$f_2 = \sum (\eta^{1/2} - \eta_{cabc}^{1/2})^2 \text{ и } f_1 = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{cabc}^{1/2})^2.$$

Можно видеть, что ни одно из уравнений не способно достаточно хорошо описать весь интервал скоростей сдвига. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты реологического уравнения для эмульсии амилацетата в глицерине при объёмной концентрации 70 %

Аппроксимация	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	f
Уравнение 1	2,12	0,23	0,94	0,23
Уравнение 2	1,4	0,29	0,37	0,0075

В интервале низких скоростей (от 0,1 до 1 с⁻¹) имеется хорошее соответствие между теорией и экспериментом; при дальнейшем увеличении скорости реологические коэффициенты, по-видимому, изменяются.

Можно сделать предварительный вывод, что в области высоких скоростей сдвига и в области низких скоростей необходимо выбирать разные значения коэффициентов реологического уравнения. В первом приближении, кривую течения следует разбивать на два участка (высокие и низкие скорости сдвига).

Более подробно течение эмульсий описано в статье Р. Пала [3], экспериментальные результаты из которой будем использовать для проверки обобщенной модели течения.

Эмульсия состоит из капель нефтяного масла *EDM* ($\eta_d = 0,00552$ Па с) в деионизированной воде. Капли стабилизированы с помощью поверхностно – активного вещества Triton X-100, имеющего *ГЛБ* величиной 13,5. Изучены четыре серии эмульсий (SET1, 2, 3, 4) с различным средним размером капель. Первоначально была приготовлена высококонцентрированная эмульсия с объёмной концентрацией $\Phi \approx 0,72$; затем она разбавлялась раствором (2,1 мас. % Triton X-100 в воде). Предполагается, что при разбавлении размеры капель существенно не изменяются. Размеры капель определялись по микрофотографиям; поверхностное натяжение масла на границе с водой равно 33,5 мДж/м², после добавления ПАВ – 1,5 мДж/м². Зависимость вязкости от напряжения сдвига измерена на реометре с коаксиальными цилиндрами при фиксированных напряжениях сдвига и при температуре 25 °С. Результаты представлены на рис. 1 – 4, а в двойных логарифмических координатах ($\lg \eta, \lg \dot{\gamma}$). Аппроксимация проводилась с помощью уравнения (1). Значения коэффициентов реологического уравнения приведены в табл. 2 – 7.

Эмульсия *SET3* имеет капли среднего размера (средний диаметр 8,1 мкм), неньютоновское течение возникает при объёмной концентрации $\Phi = 0,6149$.

Как уже ранее отмечалось для эмульсии AA/G, обобщенное уравнение Кэссона не позволяет с достаточно хорошей точностью аппроксимировать экспериментальные данные на всем интервале скоростей сдвига.

Поэтому для аппроксимации уравнением (1) были выбраны точки на интервале высоких скоростей сдвига, нижняя граница аппроксимации отмечена стрелкой на рис. 2, а. Коэффициенты реологического уравнения приведены в табл. 2, причем для ньютоновского течения приведены значения $\eta_N^{1/2}$, для течения Кэссона – значения $\eta_c^{1/2}$.

Сплошные линии построены по обобщенному уравнению Кэссона. На рис. 2, б эти результаты представлены в координатах Кэссона.

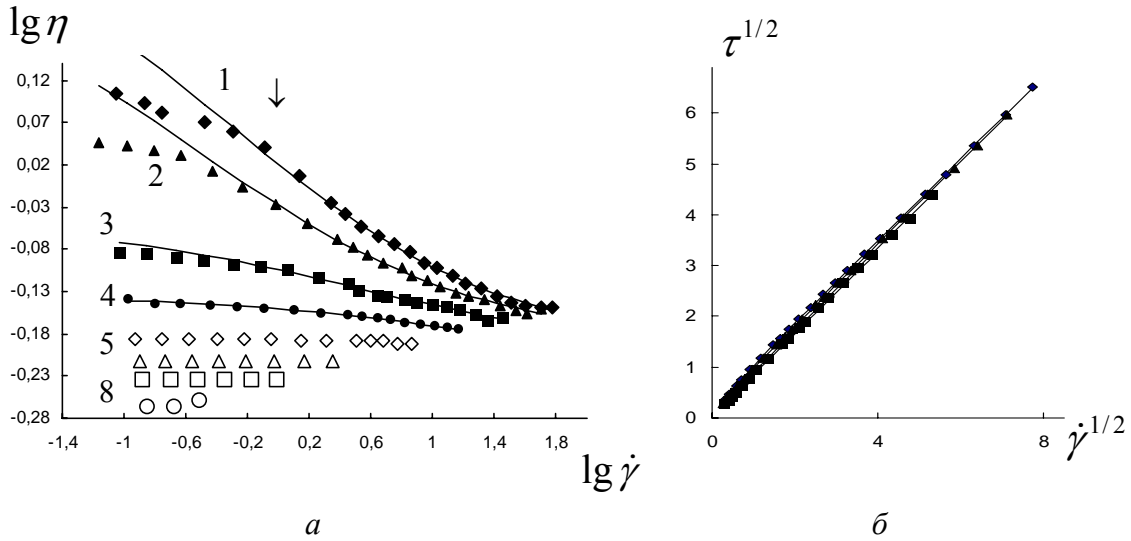


Рис. 2. Эмульсия масло в воде, стабилизированная Triton X-100(SET- 3):
 а – кривые вязкости; б – кривые течения в координатах Кэссона. Стрелка указывает нижний предел интервала аппроксимации с помощью уравнения (1)

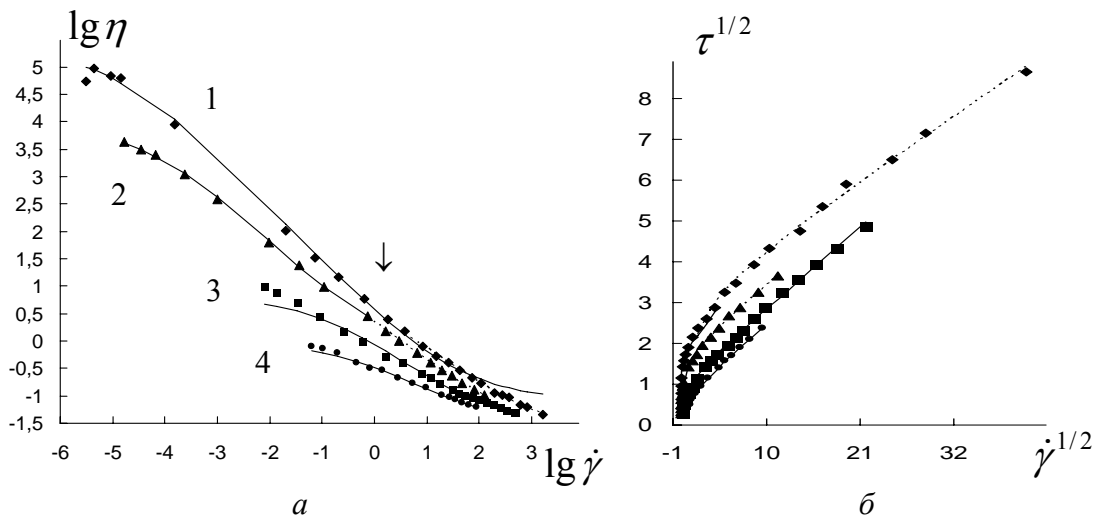


Рис. 3. Эмульсия масло в воде, стабилизированное Triton X-100(SET- 4):
 а – кривые вязкости; б – кривые течения в координатах Кэссона. Стрелка отмечает границу интервалов аппроксимации, отдельно для высоких скоростей (штриховая линия)

Эмульсия SET4 содержит капли малого размера, со средним диаметром 4,6 мкм. Её вязкость очень велика и диапазон скоростей сдвига достаточно широк (рис. 3, а). Это позволяет выделить на кривых вязкости два участка, которые описываются обобщенным уравнением Кэссона, но с разными значениями коэффициентов (кривые 1 и 2). Кривые 3 и 4 описываются полностью с помощью уравнения (1) на всем изученном интервале скоростей. Эти результаты представлены в координатах Кэссона на рис. 3, б и сведены в табл. 3.

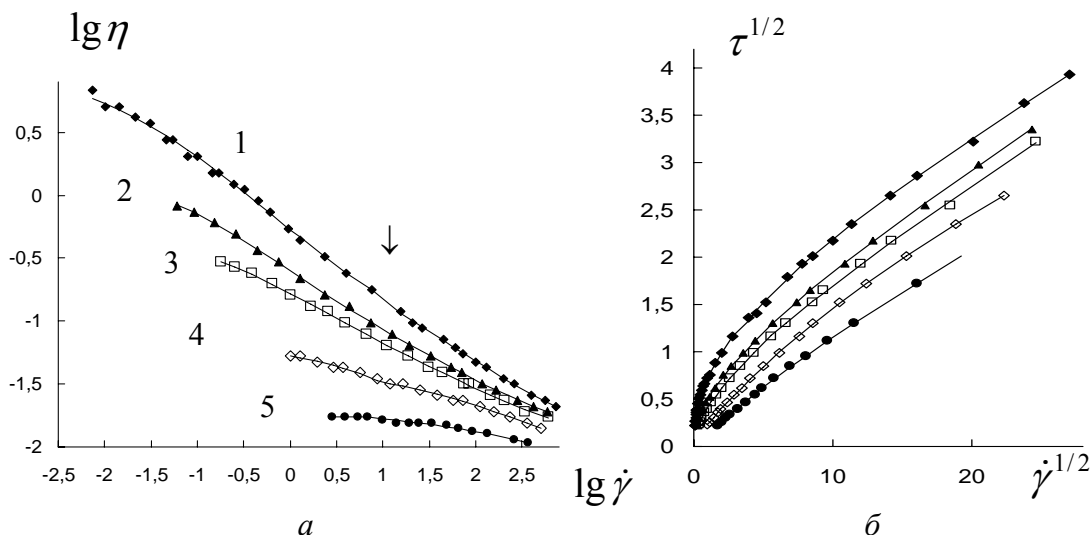


Рис. 4. Эмульсия масло в воде, стабилизированное Triton X-100(SET- 1):
 а – кривые вязкости; б – кривые течения в координатах Кэссона. Стрелка указывает границу двух разных интервалов аппроксимации с помощью уравнения (1)

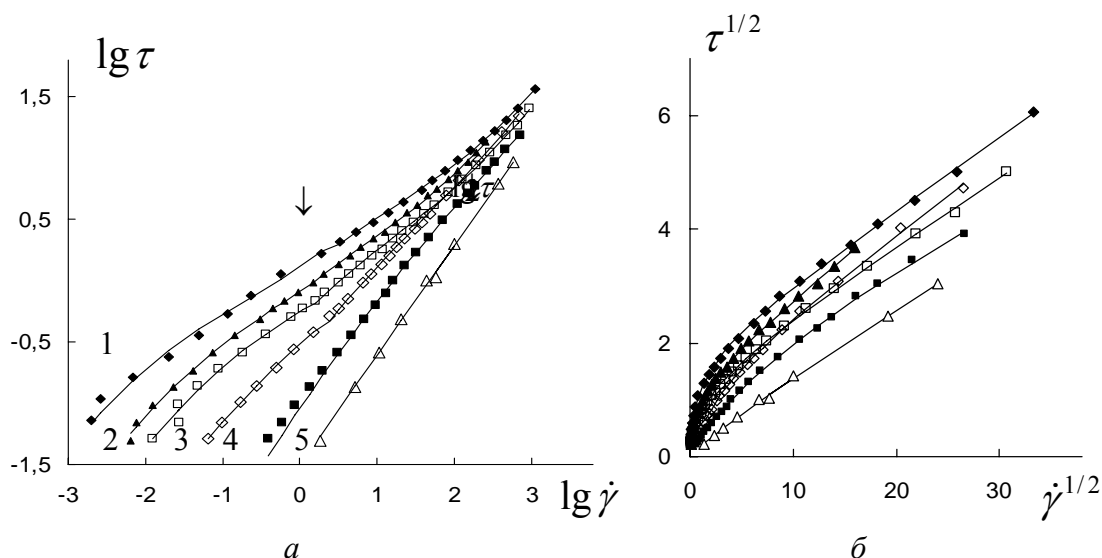


Рис. 5. Эмульсия масло в воде, стабилизированное Triton X-100(SET- 2):
 а – кривые «напряжение-скорость сдвига»; б – кривые течения в координатах Кэссона. Стрелка указывает границу двух разных интервалов аппроксимации с помощью уравнения (1)

Эмульсия SET1 содержит капли большого размера со средним диаметром 21,4 мкм. Ее вязкость невелика, но на полном интервале скоростей сдвига можно выде-

лить два отдельных участка для аппроксимации экспериментальных данных. Граница этих районов примерно соответствует скорости $\dot{\gamma}_p \sim 10 \text{ с}^{-1}$ и отмечена стрелкой на графике (рис. 4, а). Те же данные в координатах Кэссона представлены на рис. 4, б, а рассчитанные значения коэффициентов – в табл. 4.

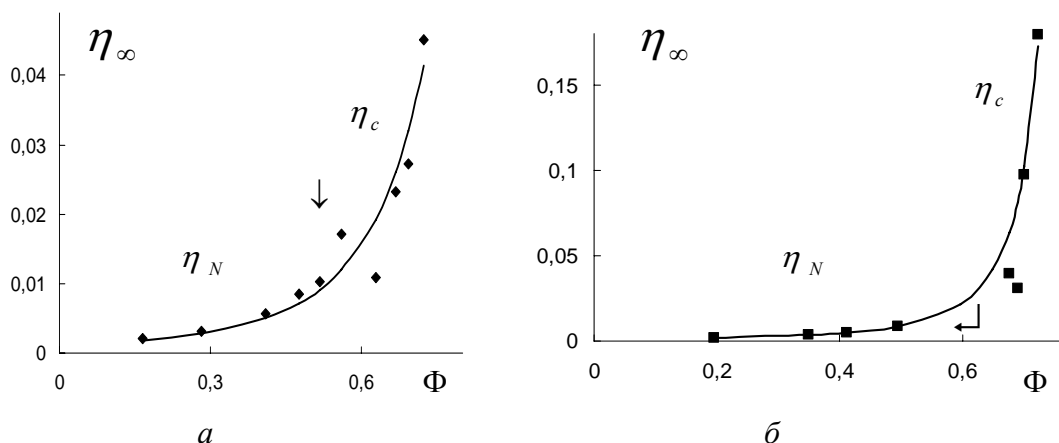


Рис. 6. Зависимость предельной вязкости от концентрации:
а – для эмульсии (SET-1), б – для эмульсии (SET-2). Стрелка отделяет район коэффициента вязкости Ньютона от района коэффициента вязкости Кэссона

Таблица 2

Коэффициенты реологического уравнения для эмульсии масла в воде (SET3) со средним диаметром капель 8,1 мкм. Аппроксимация произведена в области высоких скоростей сдвига (кривые 1 – 4). Указаны значения корня из ньютоновской вязкости (кривые 5 – 8)

кривая	1	2	3	4	5	6	7	8
Φ	0,7121	0,6942	0,6521	0,6149	0,5529	0,4762	0,3859	0,2258
$\tau_c^{1/2}$	0,345	0,238	0,238	0,441	0	0	0	0
$\eta_c^{1/2}$	0,797	0,804	0,795	0,767	0,807	0,782	0,762	0,736
χ	0,522	0,448	1,59	4,97	0	0	0	0

Анализ табл. 2 – 4 показывает, что в районе высоких скоростей сдвига отсутствует монотонное увеличение коэффициента вязкости η_c с ростом концентрации Φ. В то же время значения η_c , рассчитанные на участке низких скоростей, монотонно уменьшаются при уменьшении объемной концентрации.

Таблица 3

Коэффициенты реологического уравнения для эмульсии масла в воде (SET4) со средним диаметром капель 4,6 мкм. Звездочками отмечены значения, полученные при аппроксимации в интервале низких скоростей

кривая	1		2		3	4
Φ	0,7224		0,701		0,6775	0,6612
$\tau_c^{1/2}$	3,15	1,65*	1,73	1,29*	1,08	0,789
$\eta_c^{1/2}$	0,141	0,288*	0,175	0,222*	0,18	0,175
χ	1,19	0,0035*	0,332	0,034*	0,452	0,972

Таблица 4

Коэффициенты реологического уравнения для эмульсии масла в воде (SET1) 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

Таблица 5

Вязкости η_N и η_C как функции концентрации, рассчитанные для интервала низких скоростей сдвига (SET1)

Φ	0,7223	0,693	0,668	0,6284	0,5604
η_C	0,0451	0,0272	0,0233	0,0108	0,0172
Φ	0,5159	0,4752	0,4097	0,2809	0,1649
η_N	0,0103	0,0084	0,0056	0,00306	0,00204

Аналогичное уменьшение наблюдается для вязкости η_N ньютоновского течения при низких концентрациях дисперсной фазы. Значения η_N и η_c сведены нами в табл. 5 и представлены на рис. 6, а.

Экспериментальные точки описаны теоретической кривой с помощью уравнения

$$\eta_{\infty} = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-A^*}, \quad (3)$$

где $k = 0,9033$; $A^* = 3,524$. Можно заключить, что в области низких скоростей сдвига неньютоновского течения и в области ньютоновского течения предельные вязкости η_{∞} (η_c или η_N) зависят от концентрации одинаковым образом. Этот же эффект ранее описан нами для суспензий твердых частиц в различных жидкостях [6]

Эмульсия SET2 содержит капли со средним диаметром 9,12 мкм. Зависимость напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ показана на рис. 5, а в двойных логарифмических координатах. Стрелками отмечены границы двух отдельных интервалов аппроксимации, они находятся в районе скорости сдвига $\dot{\gamma}_p \sim 1 \text{ с}^{-1}$. Кривые течения в координатах Кэссона представлены на рис. 5, б, а значения реологических коэффициентов в табл. 6.

Таблица 6

Коэффициенты реологического уравнения для эмульсии масла в воде (SET2) 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		0,6492	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*	0,121	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

В общем, несмотря на разброс значений $\eta_c^{1/2}$, имеется тенденция к резкому увеличению коэффициента η_c с ростом концентрации Φ , но только при использовании интервала низких скоростей. Рассчитанные для интервала высоких скоростей сдвига значения η_c незначительно и нерегулярно изменяются при возрастании концентрации.



В табл. 7 приведены значения ньютоновской вязкости η_N и некоторые значения η_c , которые имели приемлемый разброс величин. Эти результаты показаны на рис. 6, б и описаны теоретической кривой в соответствии с уравнением (3), где коэффициенты имели величину $k = 1,238$; $A^* = 2,29$.

Таблица 7

Вязкости η_N и η_C как функции концентрации, рассчитанные для интервала низких скоростей сдвига (SET2)

Φ	0,7223	0,7005	0,6893	0,6755
η_C	0,179	0,097	0,031	0,04
Φ	0,4944	0,412	0,3489	0,1953
η_N	0,0088	0,0051	0,0036	0,0021

Отметим, что значения коэффициентов вязкости Кэссона ($\eta_c^{1/2}$), рассчитанные для высоких скоростей сдвига, близки по величине для разных концентраций и не обнаруживают монотонного изменения с ростом концентрации. Это наблюдается для всех четырех эмульсий (от SET-1 до SET-4).

Представляет интерес сравнение реологических коэффициентов для капель разного диаметра при одной объемной концентрации. Увеличение диаметра приводит к уменьшению ($\tau_c^{1/2}$) и ($\eta_c^{1/2}$) как в области высоких скоростей, так и в области низких скоростей сдвига. Отметим, что значения коэффициента χ в области малых скоростей всегда существенно меньше, чем в области высоких скоростей сдвига. Это указывает на тенденцию образования сплошного каркаса (сетки) в случае низких скоростей течения.

Список литературы

1. Kyazze G., Starov V. // Колл. журнал. 2003. Т. 66. № 3. С. 358.
2. Han Ch. D., King R. G. // J. Rheol. 1980. Vol. 24. № 2. P. 231.
3. Pal R. // J. Colloid Interface Sci. 2000. Vol. 225. P. 359.
4. Barnes H. A. // Colloids and Surf. A. 1994. Vol. 91. P. 89.
5. Кирсанов Е. А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2(8). С. 57.
6. Матвеевко В. Н., Кирсанов Е. А., Ремизов С. В. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 393.

Поступила в редакцию 16.07.2007 г.