

Научная статья

УДК 541.64:532.783

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXXIV. ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОТ АМПЛИТУДЫ
ДЕФОРМАЦИИ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ЛАТЕКСА**

Михаил Петрович Вековищев*, Евгений Александрович Кирсанов

Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

АННОТАЦИЯ

История статьи:

Поступила 7.04.2022

Одобрена 29.04.2022

Принята 5.05.2022

Ключевые слова:

реология,
динамические модули,
амплитуда деформации,
структурная реологическая
модель,
сuspензия

Структурная реологическая модель распространена на описание зависимости динамических модулей от амплитуды деформации при фиксированной частоте сдвиговых осцилляций. Представлены кинетические уравнения, которые описывают процесс одновременного формирования и разрушения агрегатов частиц под действием сдвига. Полученные реологические уравнения связывают характер изменения динамических модулей с изменением структуры супензии. Уравнения использованы для аппроксимации реологических кривых, полученных для водной супензии латекса. На интервале высоких амплитуд деформации преобладает процесс разрушения агрегатов. На интервале малых амплитуд деформации формирование контактов между частицами приводит к постепенному увеличению модуля потерь по мере роста амплитуды.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.58

Для цитирования:

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение структурированных систем. XXXIV. Зависимость динамических модулей от амплитуды деформации в водной супензии латекса // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 3. С. 58–70.

*Автор для переписки: mpv.71@mail.ru

© Вековищев М. П., Кирсанов Е. А., 2022

Research Article

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXXIV. DEPENDENCE OF DYNAMIC VISCOSITY AND DYNAMIC ELASTICITY
ON STRAIN AMPLITUDE IN AQUEOUS LATEX SUSPENSION**

Mikhail P. Vekovishchev*, Evgeniy A. Kirsanov

State University of Humanities and Social Studies, Kolomna, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 7 April 2022

Approved 29 April 2022

Accepted 5 May 2022

Key words:

rheology,
dynamic moduli,
strain amplitude,
structural rheological model,
suspension

ABSTRACT

The structural rheological model is extended to describe the dependence of dynamic moduli on strain amplitude at the fixed frequency of shear oscillations. Kinetic equations that describe the process of simultaneous formation and destruction of particle aggregates under the action of shear are presented. The obtained rheological equations establish linkage between the nature in dynamic moduli change and the change in suspension structure. The equations were used to approximate the rheological curves obtained for the aqueous latex suspension. In the range of high strain amplitudes, the process of destruction of aggregates prevails. In the range of small strain amplitudes, the formation of contacts between particles leads to a gradual increase in the loss modulus as the amplitude increases.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.58

For citation:

Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A. Non-newtonian flow of structured systems. XXXIV. Dependence of dynamic viscosity and dynamic elasticity on the strain amplitude in aqueous latex suspension. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (3), 58–70 (in Russ.).

* Corresponding author: mpv.71@mail.ru

© Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A., 2022

Введение

При динамических (циклических) испытаниях система подвергается деформации, изменяющейся по гармоническому закону [1–3]. Обычно в процессе измерения задается циклическая частота ω и амплитуда сдвиговой деформации γ_0 , измеряется величина амплитуды напряжения τ_0 и угол сдвига фаз δ . Вязкоупругая жидкость частично запасает упругую энергию и частично рассеивает энергию в виде теплоты за счет внутреннего трения.

Модуль накопления G' и модуль потерь G'' , определяют как:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta; G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta.$$

Выражение для напряжения сдвига описывают в виде:

$$\tau = G' \gamma_0 \sin \omega t + G'' \gamma_0 \cos \omega t.$$

Вводят динамическую вязкость η' , которая сходна со сдвиговой вязкостью стационарного течения, и динамическую упругость η'' , которая связана с упругостью вещества:

$$\eta' = G'' / \omega, \quad \eta'' = G' / \omega.$$

Тогда выражение для напряжения сдвига приобретает вид:

$$\tau = \eta'' \gamma_0 \omega \sin \omega t + \eta' \gamma_0 \omega \cos \omega t.$$

Обычно рассчитывают зависимости $G'(\omega)$ и $\eta'(\omega)$, либо $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ по соответствующим формулам.

Изменяющееся по синусоиде измеряемое напряжение сдвига можно представить как сумму двух гармонических функций:

$$\tau = \tau'' + \tau' = G' \gamma + \eta' \dot{\gamma}.$$

Таким образом, можно отдельно записать напряжение сдвига τ'' , отвечающее за упругую деформацию сдвига, и напряжение сдвига τ' , связанное с преодолением вязкого сопротивления вещества. Таким образом, напряжение сдвига явным образом разделяется на «упругую» и на «вязкую» составляющие.

Динамические величины зависят, в общем, от двух параметров, задаваемых при измерении: ω и γ_0 . Поэтому логично проводить динамические

измерения либо при фиксированном значении γ_0 , либо при фиксированном значении ω_0 .

Вполне понятно, что использовать при расчете простые тригонометрические соотношения можно только, если возникающее напряжение также изменяется по синусоидальному закону с той же циклической частотой, что и деформация. Кроме того, форма синусоиды $\tau(t)$ не должна существенно искажаться, чтобы измерение амплитуды напряжения τ_0 имело смысл. Из экспериментальных данных получают реологические кривые $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при постоянной величине γ_0 и кривые $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ при постоянной величине ω_0 .

Известно, что значения $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ слабо изменяются на интервале низких амплитуд, затем быстро уменьшаются с ростом γ_0 , причем возможны искажения синусоиды измеряемого сигнала. Предполагается, что в области «плато» структура вещества не изменяется при увеличении амплитуды деформации γ_0 , а снижение динамических модулей при больших амплитудах объясняется разрушением структуры вещества.

Структурная модель для зависимости динамических модулей от амплитуды

Если форма синусоиды не искажается, то можно допустить, что вязкость и упругость вещества в течение одного цикла колебаний не изменяются. Но при изменении частоты колебаний или амплитуды деформации, увеличение амплитуды скорости сдвига ($\gamma_0 \omega$) может привести к изменению структуры системы и новым значениям величин вязкости и упругости.

Структурная реологическая модель [4] была ранее использована нами для описания стационарного сдвигового течения и для интерпретации сдвиговых осцилляций или «сдвиговых колебаний» при постоянной амплитуде деформации. Было получено реологическое уравнение для зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига при стационарном сдвиговом течении (обобщенное уравнение течения).

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

Для частотных зависимостей динамической вязкости и динамической упругости при малой амплитуде деформации получены уравнения:

$$\eta'^{1/2} = \frac{g'}{\omega^{1/2} + \chi'}, \quad (2)$$

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\omega^{1/2} + \chi''}. \quad (3)$$

Физический смысл коэффициентов этих реологических уравнений объясняется в рамках структурной реологической модели [4].

Будем использовать аналогичный структурный подход для описания зависимостей $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$ при постоянной фиксированной величине частоты ω_0 .

Введем уравнение для динамической вязкости в виде

$$\eta'^{1/2} = \eta_\infty'^{1/2} + BN_2. \quad (4)$$

При отсутствии агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул) динамическая вязкость обусловлена диссилиацией энергии вязкого трения при движении отдельных частиц, т.е. величиной $\eta_\infty'^{1/2}$. Вклад агрегатов частиц описывается величиной BN_2 . Здесь B – некоторая постоянная, не зависящая от амплитуды деформации, N_2 – количество агрегированных частиц, N_1 – количество индивидуальных частиц, N – общее количество частиц.

Кинетическое уравнение для процесса разрушения и формирования агрегатов частиц выбираем в виде

$$\frac{dN_2}{dt} = k'_2 N - k'_0 N_2 - k'_1 \gamma_0^{1/2} N_2. \quad (5)$$

Здесь k'_2 – константа скорости формирования агрегатов при произвольных столкновениях частиц (макромолекул); k'_0 – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, например, в результате теплового движения; k'_1 – константа скорости разрушения агрегатов под действием растягивающих гидродинамических сил. Скорость разрушения агрегатов под действием сдвига равна $k'_1 \gamma_0^{1/2} N_2$.

Отсюда получим уравнение равновесного состояния при условии $dN_2 / dt = 0$:

$$\frac{N_2}{N} = \frac{k'_2}{k'_1 \gamma_0^{1/2} + k'_0}. \quad (6)$$

Уравнение для динамической вязкости принимает вид $\eta'^{1/2} = \eta_\infty'^{1/2} + \frac{BN k'_2 / k'_1}{\gamma_0^{1/2} + k'_0 / k'_1}$.

Таким образом, получим уравнение вида

$$\eta'^{1/2} = \frac{g'}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + \eta_\infty'^{1/2}, \quad (7)$$

со значениями коэффициентов $\chi'_A = k'_0 / k'_1$; $g' = BN k'_2 / k'_1$.

Используя соотношение $G'' = \eta' \omega$, получим уравнение

$$G''^{1/2} = (\omega \eta')^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + \eta_\infty'^{1/2} \omega^{1/2}.$$

Вводя обозначения коэффициентов $G''_\infty = \eta_\infty'^{1/2} \omega$, $g_A' = BN \omega^{1/2} k'_2 / k'_1$, получим уравнение для модуля потерь вида

$$G''^{1/2} = \frac{g_A'}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + G''_\infty^{1/2}. \quad (8)$$

Это реологическое уравнение описывает зависимость модуля потерь при изменении амплитуды деформации для системы, где под действием сдвига разрываются контакты между частицами или зацепления между макромолекулами. Легко видеть, что зависимости $G''(\gamma_0)$ или $\eta'(\gamma_0)$ имеют ту же форму, что зависимости сдвиговой вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ или динамической вязкости $\eta'(\omega)$.

Чтобы использовать стандартные методы расчета [4] введем величину амплитудного модуля потерь $G_A'' = \gamma_0 G''$. Тогда можно получить уравнение, сходное по форме с обобщенным уравнением течения:

$$G_A''^{1/2} = \gamma_0^{1/2} G''^{1/2} = \frac{g_A' \gamma_0^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + G''_\infty^{1/2} \gamma_0^{1/2}. \quad (9)$$

При определенных условиях количество контактов между частицами или прочность этих контактов могут увеличиваться под действием сдвига, что приводит к «структуре, индуцированной сдвигом». Процесс формирования новых контактов можно описать, вводя новую константу скорости k'_3 , которая входит в скорость формирования агрегатов $k'_3 \gamma_0^{1/2} N_1$.

Новое кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dN_2}{dt} = k'_2 N - k'_0 N_2 - k'_1 \gamma_0^{1/2} N_2 + k'_3 \gamma_0^{1/2} N_1. \quad (10)$$

Уравнение равновесного состояния приобретает вид

$$\eta'^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + BN - BN \frac{(k'_0 - k'_2)/k'_0 + \gamma_0^{1/2} k'_1/k'_0}{1 + \gamma_0^{1/2} k'_3/k'_0 + \gamma_0^{1/2} k'_1/k'_0}.$$

При условии $\gamma_0^{1/2} (k'_3 + k'_1)/k'_0 \gg 1$ получим выражение

$$\eta'^{1/2} \approx (\eta_\infty^{1/2} + BN \frac{k'_3}{k'_3 + k'_1}) - BN \frac{(k'_0 - k'_2)}{(k'_3 + k'_1) \gamma_0^{1/2}}. \quad (12)$$

Используя выражение $G'' = \eta' \omega$, получим уравнение вида

$$G''^{1/2} \approx g'_{0A} - \frac{\Delta G_A''^{1/2}}{\gamma_0^{1/2}}, \quad (13)$$

где $g'_{0A} \approx \omega^{1/2} \eta_\infty^{1/2} + BN \frac{\omega^{1/2} k'_3}{k'_3 + k'_1}$,

$$\Delta G_A''^{1/2} = \omega^{1/2} BN \frac{(k'_0 - k'_2)}{(k'_3 + k'_1)}.$$

Умножая на $\gamma_0^{1/2}$, получим удобное для расчета уравнение

$$G_A''^{1/2} = \gamma_0^{1/2} G''^{1/2} \approx g'_{0A} \gamma_0^{1/2} - \Delta G_A''^{1/2}. \quad (14)$$

Аналогичным образом можно получить уравнения для параметров упругости:

$$G'^{1/2} = \frac{g_A''}{\gamma_0^{1/2} + \chi_A''} + G_\infty'^{1/2}, \quad (15)$$

$$G'^{1/2} \approx g'_{0A} - \Delta G_A''^{1/2} / \gamma_0^{1/2}, \quad (16)$$

$$G_A'^{1/2} = \gamma_0^{1/2} G'^{1/2} = \frac{g_A'' \gamma_0^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi_A''} + G_\infty'^{1/2} \gamma_0^{1/2}, \quad (17)$$

$$G_A'^{1/2} = \gamma_0^{1/2} G'^{1/2} \approx g'_{0A} \gamma_0^{1/2} - \Delta G_A''^{1/2}. \quad (18)$$

В уравнениях для упругих свойств в соответствующих коэффициентах следует использовать два штриха (k_i''). Значения B и k_i не обязаны совпадать между собой для разных вариантов осциллирующего течения. Коэффициенты $\Delta G_A''$ или $\Delta G_A'$ имеют положительную величину, если $k_0 > k_2$.

$$\frac{N_1}{N} = \frac{k'_1 - k'_2 + k'_1 \gamma_0^{1/2}}{k'_1 \gamma_0^{1/2} + k'_0 + k'_3 \gamma_0^{1/2}}. \quad (11)$$

После подстановки получим

Аппроксимация экспериментальных данных

В работе [5] исследованы реологические свойства водной суспензии латекса. Латекс L1-0,55 имеет следующий состав: стирол 88 %, бутадиен 8 %; акриловая кислота 4 %. Сферические частицы латекса диаметром 128 нм образуют суспензию в деионизированной воде с добавлением щелочи: массовая концентрация 55 мас. %; ζ -потенциал равен -41 мВ; pH = 2.5. Измерения зависимости динамических модулей от амплитуды деформации выполнены на реометре с коаксиальными цилиндрами при температуре 22,5 °C. При наличииискажений синусоиды был использован метод Фурье-трансформации. Взаимодействие между частицами (электростатические силы и силы Вандер-Ваальса) создает условия для образования структуры. Чтобы получить одинаковые структурные условия перед началом каждого цикла измерений образец подвергался сдвигу при 200 с⁻¹ в течение 200 с. Пристеночное проскальзывание предполагается ничтожно малым. Гистерезис при увеличении и уменьшении амплитуды практически отсутствует. При осциллирующем сдвиговом течении поведение суспензии является нелинейным уже при очень малой амплитуде деформации. Экспериментальные данные для модуля потерь $G''(\gamma_0)$ показаны на рис. 1, а. Авторы [5] полагают, что наличие максимума функции $G''(\gamma_0)$ обусловлено конкуренцией между формированием структуры благодаря броуновскому движению и разрушением структуры в результате действия гидродинамических сил. Резкое снижение модуля потерь указывает на значительное разрушение структуры при больших амплитудах деформации.

Аппроксимация экспериментальных данных производилась нами методом нелинейной регрессии и с помощью программы в пакете Excel для стандартных функций с определением коэффициента детерминации R^2 .

При расчете использовались уравнения (9), (14), (17), (18); сумма квадратов разностей рассчитывалась следующим образом:

$$\text{СКР} = \sum \{(\gamma_0 G'')^{1/2} - (\gamma_0 G'')_{\text{РАСЧ}}^{1/2}\}^2;$$

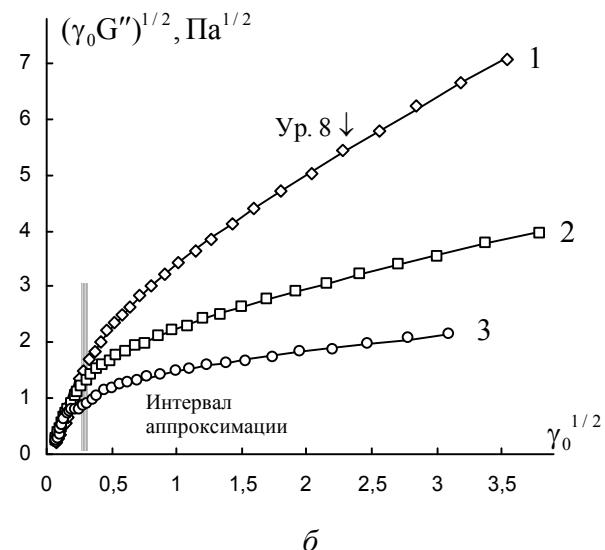
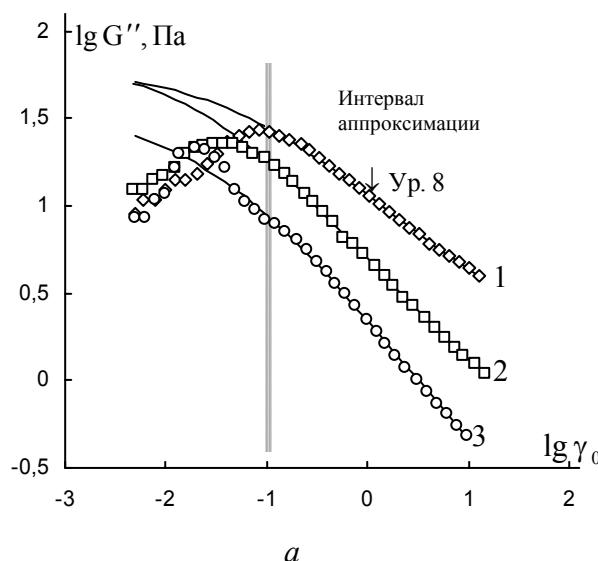
$$\text{СКР} = \sum \{(\gamma_0 G')^{1/2} - (\gamma_0 G')_{\text{РАСЧ}}^{1/2}\}^2.$$

На графиках представлены кривые, которые соответствуют уравнениям (8), (13), (15), (16).

При больших значениях амплитуды γ_0 на всех трех частотах колебаний кривая $G''(\gamma_0)$ хорошо аппроксимируется уравнением (8), что соответствует постепенному закономерному разрушению контактов между частицами латекса в результате сдвига (рис. 1).

На участке низких амплитуд экспериментальные данные аппроксимируются уравнением (13), что соответствует процессу одновременного разрушения и формирования структуры с увеличением числа контактов между частицами по мере роста амплитуды деформации (рис. 2, 3). Аппроксимация на этом участке становится лучше при высокой частоте 10 Гц и практически невозможна при низкой частоте 0,1 Гц.

Пунктирные линии на рис. 2 и 3 показывают экстраполированную расчетную кривую уравнения (8). Коэффициенты уравнений, описывающих вязкие свойства, представлены в табл. 1.



Rис. 1. Зависимости модуля потерь (G'') и амплитудного модуля потерь ($\gamma_0 G''$) от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C при частотах 10 Гц (1), 1 Гц (2), 0,1 Гц (3):
*a – $G''(\gamma_0)$ в двойных логарифмических координатах, *b* – $(\gamma_0 G'')$ в корневых координатах*

Fig. 1. Dependences of the loss modulus (G'') and the amplitude loss modulus ($\gamma_0 G''$) on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0.55 latex at the temperature of 22,5 °C at frequencies of 10 Hz (1), 1 Hz (2), 0.1 Hz (3):
*a – $G''(\gamma_0)$ in double logarithmic coordinates, *b* – $(\gamma_0 G'')$ in root coordinates*

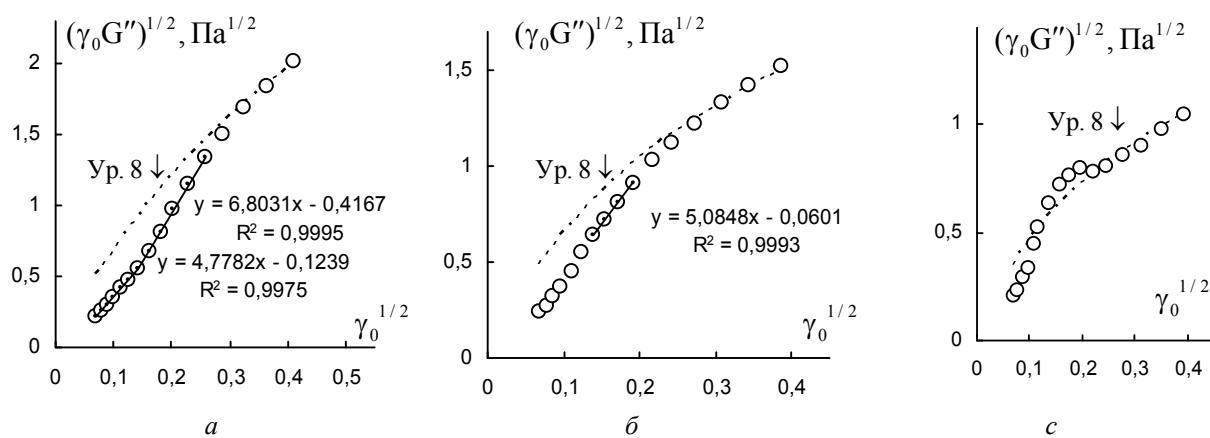


Рис. 2. Зависимость амплитудного модуля потерь ($\gamma_0 G''$) от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C в корневых координатах на интервале низких амплитуд деформации:
a – при частоте колебаний 10 Гц, б – при частоте 1 Гц, с – при частоте 0,1 Гц

Fig. 2. Dependences of the amplitude loss modulus ($\gamma_0 G''$) on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C in root coordinates in the range of low strain amplitudes:
a – at vibration frequency of 10 Hz, b – at frequency of 1 Hz, c – at frequency of 0,1 Hz

Коэффициенты g'_A и $G''^{1/2}$ уменьшаются с уменьшением частоты колебаний ω_0 , но структурная часть модуля потерь g'_A/χ'_A практически не изменяется с уменьшением частоты ω_0 . Коэффициент χ'_A , в общем, уменьшается.

С другой стороны, исходной фундаментальной характеристикой вещества в структурной модели является динамическая вязкость $\eta'(\gamma_0)$, которая описывается уравнением (7). Рассчитанные коэффициенты уравнения для динамической вязкости представлены в нижних строках табл. 1. С уменьшением частоты ω_0 возрастают все коэффициенты g' , $\eta_\infty^{1/2}$, g'/χ'_A . Это означает, что агрегация частиц увеличивается, структурная часть динамической вязкости резко возрастает, часть вяз-

кости, связанная с индивидуальными частицами, увеличивается незначительно.

Что происходит в области больших амплитуд γ_0 при уменьшении частоты ω_0 ? Можно предложить следующее качественное описание поведения реологических коэффициентов. С одной стороны, уменьшается амплитуда скорости сдвига ($\omega_0 \gamma_0$), что должно уменьшать возможность разрыва агрегатов частиц (происходит увеличение агрегации и структурной вязкости g'/χ'_A).

С другой стороны, увеличивается время гидродинамического взаимодействия частиц, пропорциональное периоду колебаний, что увеличивает суммарную вязкость индивидуальных частиц, выраженную с помощью $\eta_\infty^{1/2}$.

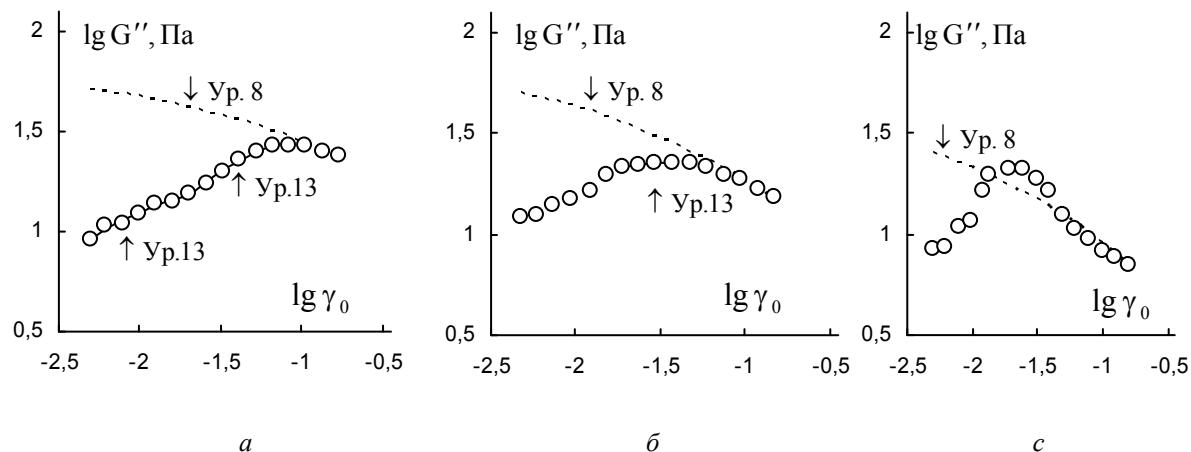


Рис. 3. Зависимость модуля потерь G'' от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C в двойных логарифмических координатах на интервале низких амплитуд деформации:
 а – при частоте 10 Гц, б – при частоте 1 Гц, с – при частоте 0,1 Гц

Fig. 3. Dependences of the loss modulus G'' on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C in double logarithmic coordinates in the range of low strain amplitude at frequencies of: а – 10 Hz, б – 1 Hz, с – 0.1 Hz

Таблица 1. Коэффициенты уравнений (8), (13) и (7) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C и различных фиксированных частотах

Table 1. Coefficients of the equations (8), (13) and (7) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C and various fixed frequencies

Частота, Гц	10	1	0,1	Частота, Гц	10	1
g'_A , Па $^{1/2}$	3,22	2,17	1,61	g'_{0A} , Па $^{1/2}$	6,803	5,09
$G''_∞^{1/2}$, Па $^{1/2}$	1,20	0,517	0,211	$ΔG''_A^{1/2}$	0,417	0,06
$χ'_A$	0,467	0,260	0,264	g'_{0A} , Па $^{1/2}$	4,778	–
$g'_A/χ'_A$	6,90	8,34	6,08	$ΔG''_A^{1/2}$	0,124	–
g' , (Па с) $^{1/2}$	0,406	0,866	2,03	$g'_{0A}/ω_0^{1/2}$	0,858	2,03
$η''_∞^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	0,151	0,206	0,266	$ΔG''_A^{1/2}/ω_0^{1/2}$	0,053	0,024
$g'/χ'_A$	0,869	3,330	7,689	–	–	–

Реологические кривые $G'(\gamma_0)$ имеют более сложную форму, поэтому будем их рассматривать для каждой частоты ω_0 отдельно. На рис. 4 показаны экспериментальные данные и результаты аппроксимации. Особенности аппроксимации легче представить по зависимости амплитудного модуля накопления ($\gamma_0 G'$) от амплитуды γ_0 (рис. 5). На реологической кривой можно выделить три характерных участка: интервал высоких амплитуд описывается уравнением (15); интервал низких амплитуд можно аппроксимировать уравнением (16); на интервале средних амплитуд наблюдается «плато» с постоянной величиной $(\gamma_0 G')$, которое сходно с «плато» при сдвиговом расслоении или при срыве течения [4]. Будем называть подобное реологическое состояние «срывом модуля накопления G' », при котором $G' \sim \frac{1}{\gamma_0}$ и, соответственно,

$$\eta'' \sim \frac{1}{\gamma_0}.$$

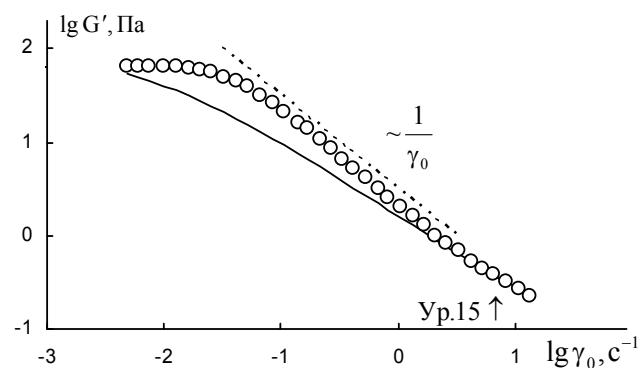


Рис. 4. Зависимость модуля накопления (G') от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C при частоте 10 Гц в двойных логарифмических координатах

Fig. 4. Dependence of the storage modulus on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C and the frequency of 10 Hz in double logarithmic coordinates

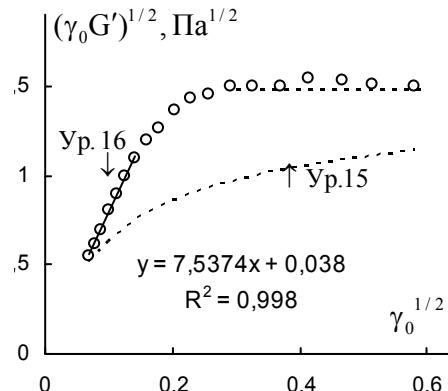
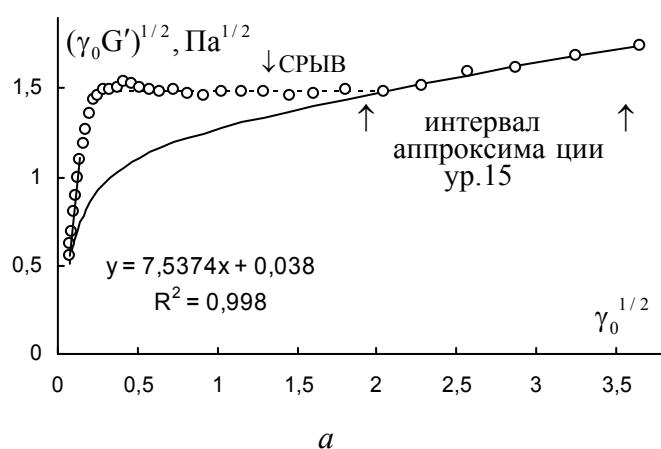


Рис. 5. Зависимость амплитудного модуля накопления ($\gamma_0 G'$) от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C в корневых координатах при частоте колебаний 10 Гц:

a – на полном интервале амплитуд деформации, б – на интервале низких амплитуд деформации

Fig. 5. Dependence of the amplitude storage modulus ($\gamma_0 G'$) on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C in root coordinates at the oscillation frequency of 10 Hz:

a – in the full range of strain amplitudes, b – in the range of low strain amplitudes

При фиксированной частоте 1 Гц форма кривой $G'(\gamma_0)$ несколько изменяется (рис. 6). Аппроксимация уравнением (15) допустима на начальном участке низких амплитуд деформации (рис. 7). Затем наблюдается длительный переход к постоянному значению $(\gamma_0 G')$, т.е. к «срыву модуля накопления G' ». При установлении фикси-

рованной частоты 0,1 Гц форма кривой $G'(\gamma_0)$ становится сложной (рис. 8). Аппроксимация уравнением (16) возможна только на двух небольших интервалах амплитуды на начальном участке низких амплитуд деформации (рис. 9). Длительный переход к постоянному значению $(\gamma_0 G')$ практически не завершается.

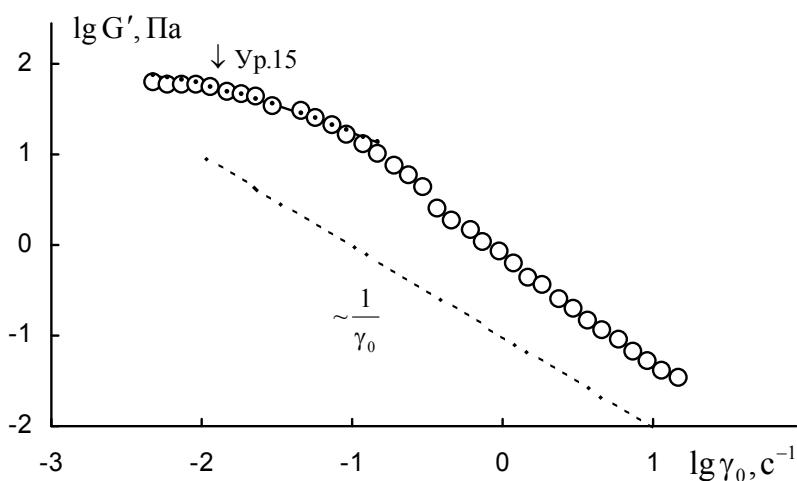


Рис. 6. Зависимость модуля накопления (G') от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при 22,5 °C и частоте 1 Гц в двойных логарифмических координатах

Fig. 6. Dependence of the storage modulus (G') on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C and the oscillation frequency of 1 Hz in double logarithmic coordinates

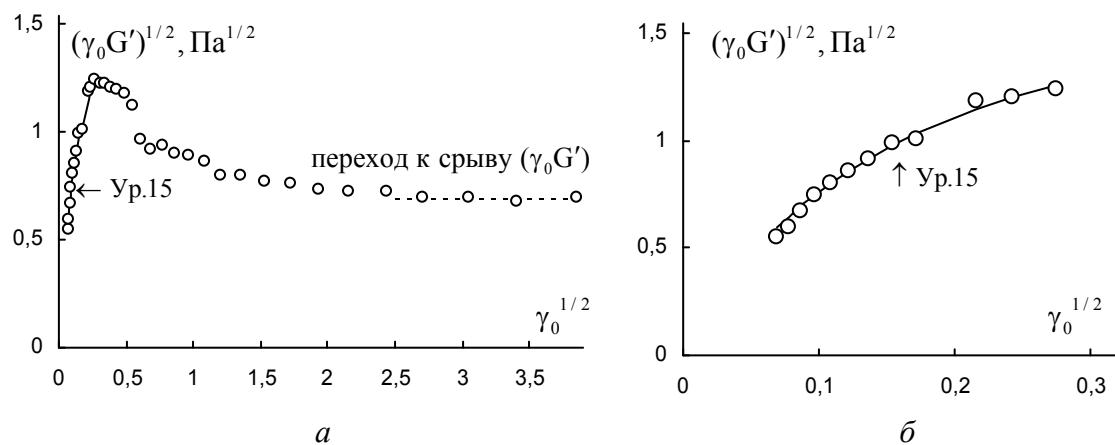


Рис. 7. Зависимость амплитудного модуля накопления ($\gamma_0 G'$) от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при 22,5 °C в корневых координатах при частоте колебаний 1 Гц: а – на полном интервале амплитуд сдвиговой деформации, б – на интервале низких амплитуд сдвиговой деформации

Fig. 7. Dependence of the amplitude storage modulus ($\gamma_0 G'$) on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at 22,5 °C in root coordinates at the oscillation frequency of 1 Hz: а – in the full range of strain amplitudes, б – in the range of low strain amplitudes

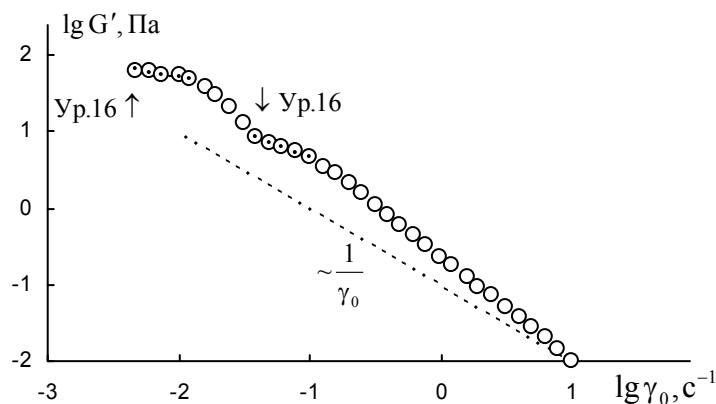


Рис. 8. Зависимость модуля накопления (G') от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C при частоте колебаний 0,1 Гц в двойных логарифмических координатах

Fig. 8. Dependence of the storage modulus (G') on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C and the oscillation frequency of 0,1 Hz in double logarithmic coordinates

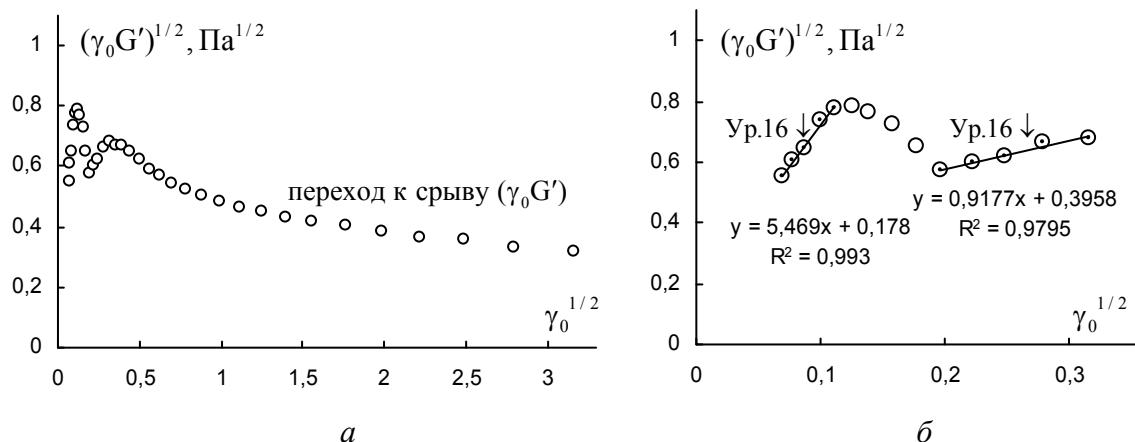


Рис. 9. Зависимость амплитудного модуля накопления ($\gamma_0 G'$) от амплитуды деформации γ_0 (относ. ед.) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C

a – на полном интервале амплитуд сдвиговой деформации, *b* – на интервале низких амплитуд сдвиговой деформации

Fig. 9. Dependence of the amplitude storage modulus ($\gamma_0 G'$) on the strain amplitude γ_0 (relative units) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature 22,5 °C and the oscillation frequency of 0,1 Hz in root coordinates:
a – in the full range of strain amplitudes, *b* – in the range of low strain amplitudes

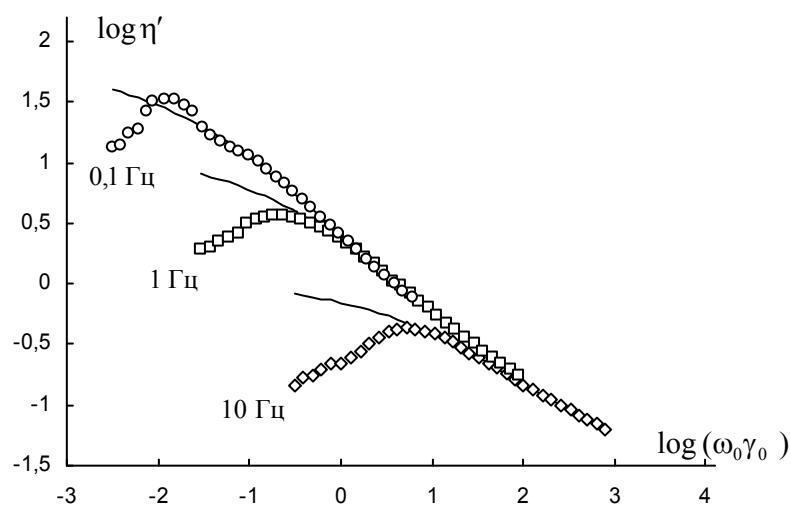


Рис. 10. Зависимость динамической вязкости η' от амплитуды скорости деформации ($\gamma_0\omega_0$) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C в двойных логарифмических координатах: 10 Гц – ромб; 1 Гц – квадрат; 0,1 Гц – круг

Fig. 10. Dependence of the dynamic viscosity on the strain rate amplitude ($\gamma_0\omega_0$) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C in double logarithmic coordinates: 10 Hz – rhombus; 1 Hz – square; 0,1 Hz – circle

На рисунке 10 показана зависимость динамической вязкости η' от амплитуды скорости деформации ($\gamma_0\omega_0$) для трех фиксированных частот колебаний. Хорошо видно, что с увеличением частоты ω_0 величина динамической вязкости существенно уменьшается. Однако, на интервалах, где справедливы уравнения (7) и (8), экспериментальные

значения располагаются на одной кривой (расчетные кривые показаны сплошной линией). Это означает, что в процессе разрыва контактов между частицами доминируют гидродинамические силы, связанные с амплитудой скорости сдвига.

Коэффициенты уравнений, описывающих упругие свойства, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (15) и (16) для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55 при температуре 22,5 °C и различных фиксированных частотах

Table 2. Coefficients of the equations (15) and (16) for the aqueous suspension of poly(styrene-butadiene) L1-0,55 latex at the temperature of 22,5 °C and various fixed frequencies

Частота, Гц	10	1	Частота, Гц	10	0,1
g''_A , Па $^{1/2}$	1,24	2,02	g''_{0A} , Па $^{1/2}$	7,54	5,47
$G''_\infty^{1/2}$, Па $^{1/2}$	0,149	0	$\Delta G_A'^{1/2}$	-0,038	-0,178
χ''_A	0,101	0,164	g''_{0A} , Па $^{1/2}$	–	0,918
g''_A/χ''_A	12,2	12,3	$\Delta G_A'^{1/2}$	–	-0,396
g'' , (Па с) $^{1/2}$	0,156	0,806	$g''_{0A}/\omega_0^{1/2}$	0,951	2,183
$\eta''_\infty^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	0,019	0	$\Delta G_A'^{1/2}/\omega_0^{1/2}$	-0,005	-0,071
g''/χ''_A	1,545	4,915	–	–	–

Полагаем, что фундаментальной характеристикой вещества в структурной модели является динамическая упругость $\eta''(\gamma_0)$. Рассчитанные коэффициенты уравнения для динамической упругости представлены в нижних строках табл. 2. С уменьшением частоты ω_0 возрастает коэффициент агрегации g'' ; величина части динамической упругости $\eta''_{\infty}^{1/2}$, обусловленной индивидуальными частицами, пренебрежимо мала. Структурная часть упругость g'/χ_A' увеличивается при переходе к более низкой частоте колебаний. Таким образом, при более низких фиксированных частотах упругость, связанная со структурой, возрастает.

Выводы

Нами предложена новая интерпретация зависимости динамических модулей от амплитуды деформации при фиксированной частоте сдвиговых колебаний. На основе структурной реологической модели получены реологические уравнения для отдельных интервалов амплитуды деформации. Эти уравнения показывают связь реологических величин с состоянием структуры вещества. Проверка предложенных уравнений проведена с помощью аппроксимации реологических кривых для водной суспензии латекса поли(стирол-бутадиен) L1-0,55.

Список источников / References

1. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с. [Malkin A.Ya., Isaev A.I. Rheology: concepts, methods, applications. 3-rd ed. ChemTecPublishing, 2017. 500 p. ISBN 978-1927885215].
 2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ., под ред. В. Г. Куличихина. М. : КолосС, 2003. 312 с. [Schramm G. A Practical approach of rheology and rheometry / transl. from English, ed. V.G. Kulichikhina. Moscow: Kolos, 2003. 312 p. (in Russ.)].
 3. Barnes H.A. A Handbook of elementary rheology. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000. 200 p.
 4. Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техносфера, 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow : Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].
 5. Craciun L., Carreau P.J., Heuzey M.-C., van de Ven Th.G.M., Moan M. Rheological properties of concentrated latex suspensions of poly(styrene-butadiene). *Rheol. Acta*, 2003, **42** (5), 410–420.
- DOI:** 10.1007/s00397-003-0295-x.
- Вклад авторов:**
Авторы сделали эквивалентный вклад в эту статью.
- Contribution of the authors:**
The authors contributed equally to this article.
- Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**
The authors declare no conflicts of interests.
- Вековицев М. П. – <https://orcid.org/0000-0001-9100-9526>
Кирсанов Е. А. – <https://orcid.org/0003-3030-7989>

*Поступила 7.04.2022, одобрена 29.04.2022, принята 5.05.2022
Received 7.04.2022, approved 29.04.2022, accepted 5.05.2022*