

УДК: 541.8

СДВИГОВЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ТЕЧЕНИИ
СТРУКТУРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ© 2021 г. А. И. Левинский^{a,*}^a Bekro Chemie GmbH Industriestraße 104, 66802 Überherrn (Saarland, BRD)

*e-mail: Dr.Levinsky@yandex.com

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Выведено полуэмпирическое уравнение, описывающее зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига при течении однокомпонентной суспензии. Суспензия рассматривается как состоящая из двух фракций: одиночных зерен и их димеров, между которыми устанавливается равновесие, зависящее от скорости сдвига. Уравнение основано на формуле Кригера, обобщенной на случай многокомпонентных суспензий. Выведенное уравнение хорошо аппроксимирует экспериментальные данные и может быть использовано для экстраполяции к нулевой скорости сдвига для определения предела текучести.

Ключевые слова: реология, суспензии, кривые течения

DOI: 10.31857/S0044453721070165

ТЕОРИЯ РАСЧЕТА

Известно, что зависимость вязкости суспензии η от объемной доли φ диспергированной фазы при постоянной скорости сдвига хорошо описывается формулой Кригера [1, 2]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_0}\right)^{-[\eta]\varphi_0}, \quad (1)$$

где η_0 – вязкость растворителя, $[\eta]$ – характеристическая вязкость суспензии, φ_0 – предельная объемная доля твердой фазы (при которой ее вязкость стремится к бесконечности).

Формула Кригера является феноменологической и полуэмпирической, и величины $[\eta]$ и φ_0 являются “подстроечными” параметрами, т.е. подбираются таким образом, чтобы график функции (1) наилучшим образом проходил через экспериментальные точки.

В нашей работе [3] в числе прочего было выведено обобщение формулы Кригера на случай многокомпонентных суспензий:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi}{\bar{\varphi}_0}\right)^{-[\bar{\eta}]\bar{\varphi}_0}. \quad (2)$$

Здесь $[\bar{\eta}]$ и $\bar{\varphi}_0$ – значения параметров, усредненные по всем твердым компонентам:

$$\begin{cases} [\bar{\eta}] = \frac{\sum [\eta_i]\varphi_i}{\varphi}, \\ \bar{\varphi}_0 = \frac{\varphi}{\sum \varphi_i/\varphi_{0,i}}, \end{cases} \quad (3)$$

где φ – суммарная объемная доля всех твердых компонентов, $[\eta_i]$ – характеристическая вязкость i -того компонента, φ_i и $\varphi_{0,i}$ – его объемная доля и предельная концентрация соответственно.

Обобщенную формулу Кригера (2), (3) можно использовать для описания зависимости сдвигового напряжения τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, если ввести следующие предположения:

1) однокомпонентную суспензию можно рассматривать как систему, состоящую из двух фракций: одиночных зерен суспензии и их димеров¹, причем одиночным зернам и их димерам соответствуют различные значения параметров $[\eta]$ и φ_0 ;

2) димеризацию одиночных зерен можно рассматривать как реакцию с константой скорости k_1 , распад димеров – как реакцию с константой скорости, линейно зависящей от скорости сдвига $\dot{\gamma}$: $k = k_2 + k_3\dot{\gamma}$.

¹ Попытка учета тримеров, как оказалось, не дает заметного улучшения согласия с экспериментом и приводит, таким образом, лишь к неоправданному росту числа “подстроечных” параметров.

Аналогичные идеи были высказаны в [4], но там они носят качественный характер.

Таким образом, любой скорости сдвига соответствуют свои равновесные концентрации одиночных зерен и димеров, исходя из которых, по формулам (2), (3) можно вычислить вязкость. Последняя является коэффициентом пропорциональности между сдвиговым напряжением τ и сдвиговой скоростью $\dot{\gamma}$: $\tau = \eta \dot{\gamma}$. Необходимо еще учесть предел текучести τ_0 :

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \quad (4)$$

(уравнение Шведова–Бингама; η_B – пластическая вязкость).

Пусть в единице объема суспензии находится n зерен твердой фазы, и пусть средний объем зерна равен v . Тогда объемная доля твердой фазы равна $\phi = nv$. При заданной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ между одиночными зернами и димерами устанавливается равновесие: $2n_1 \rightleftharpoons n_2$, причем

$$n_1 + 2n_2 = n. \quad (5)$$

Умножая левую и правую часть последнего равенства на v , получим:

$$\phi_1 + \phi_2 = \phi. \quad (6)$$

Константа равновесия K (“константа нестойкости” димеров) равна

$$K = \frac{n_1^2}{n_2} = \frac{k_2 + k_3 \dot{\gamma}}{k_1}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) с учетом (5) следует: $\frac{2n_1^2}{n - n_1} = K$,

или $2n_1^2 + Kn_1 - Kn = 0$ – квадратное уравнение относительно равновесной объемной доли одиночных зерен n_1 . Его положительное решение имеет вид

$$n_1 = \sqrt{\frac{K^2}{16} + \frac{Kn}{2}} - \frac{K}{4}.$$

Умножая последнее равенство на v , получим:

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{K^2 v^2}{16} + \frac{Kv\phi}{2}} - \frac{Kv}{4}.$$

Вводя обозначение $\frac{Kv}{4} = \kappa$, получим окончательное решение для равновесной концентрации одиночных зерен:

$$\phi_1 = \sqrt{\kappa^2 + 2\kappa\phi} - \kappa. \quad (8)$$

При этом объемная доля димеров равна

$$\phi_2 = \phi - \phi_1. \quad (9)$$

Полученное решение можно теперь подставить в формулу Кригера, обобщенную на случай двухкомпонентной суспензии:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_1}{\phi_{10}} - \frac{\phi_2}{\phi_{20}} \right)^{\frac{[\eta_1]\phi_1 + [\eta_2]\phi_2}{\phi_1/\phi_{10} + \phi_2/\phi_{20}}}.$$

Или, учитывая (4), окончательно:

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 - \frac{\phi_1}{\phi_{10}} - \frac{\phi_2}{\phi_{20}} \right)^{\frac{[\eta_1]\phi_1 + [\eta_2]\phi_2}{\phi_1/\phi_{10} + \phi_2/\phi_{20}}}, \quad (10)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 вычисляются с помощью формул (8) и (9) и опосредованно зависят, таким образом, от параметра κ , зависящего, в свою очередь, вследствие (7), от скорости сдвига:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \dot{\gamma}. \quad (11)$$

Таким образом, функциональная зависимость $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ описывается формулами (8)–(11) и содержит семь “подстроечных” параметров: предел текучести τ_0 , предельные объемные доли ϕ_{10} и ϕ_{20} , характеристические вязкости $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$, а также параметры κ_0 и κ_1 , входящие в константу равновесия между одиночными зернами и их димерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовались жидкие краски для полимерных материалов – суспензии окиси хрома (“зеленые краски”) и алюмосиликата натрия (“синие краски”) в дисперсионной среде, представляющей собой смесь 70% сорбитантриолеата с 30% диоктиладипината. Вязкость дисперсионной среды $\eta_0 \approx 0.113$ Па с, плотность $\rho \approx 930$ кг/м³. Суспензии различных концентраций приготавливались путем смешения пигмента с дисперсионной средой и последующего интенсивного диспергирования в течение 30 мин, затем суспензия разбавлялась дисперсионной средой до нужной концентрации. Геометрические параметры частиц твердой фазы не определялись.

Вязкость суспензий измерялась на ротационном вискозиметре фирмы ThermoHaake с погрешностью не более 5%. Использовалась измерительная ячейка с геометрией конус–плоскость; измерения проводились в режиме контролируемой скорости сдвига, при этом измерялся крутящий момент. Для контроля стационарности течения сканирование по скорости сдвига выполнялось в двух сериях измерений: при росте скорости сдвига и при ее убывании; при этом результаты измерения для обеих серий совпадали в пределах погрешности измерения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты для дилатантной суспензии (“синяя краска” – дисперсия алюмосиликата натрия) представлены на рис. 1, для псевдопластичной (“зеленая краска” – дисперсия окиси хрома) – на рис. 2 и 3. Точки показывают результаты измере-

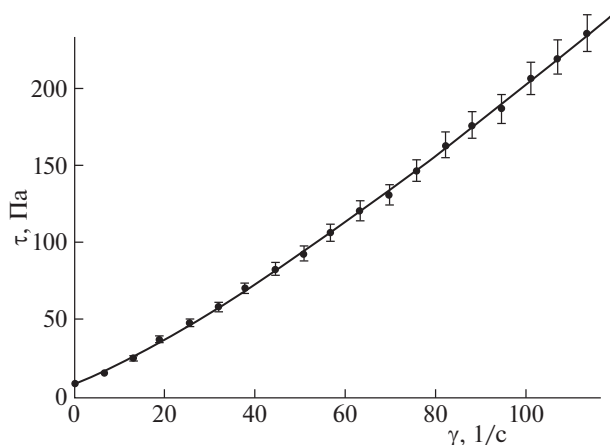


Рис. 1. “Синяя краска”. Объемная доля пигмента 38.0%, среднеквадратичное отклонение точек от кривой – 0.34 Па, предел текучести $\tau_0 \approx 6.8$ Па.

ния, кривая – расчет по формулам (8)–(11). Индикатор ошибок показывает 5% разброс. Экстраполяция кривой к нулю скорости сдвига дает предел текучести τ_0 .

Из рисунков видно, что предлагаемые уравнения демонстрируют исключительно хорошее согласие с экспериментом и могут быть использованы для экстраполяции экспериментальных данных к нулю скорости сдвига с целью определения предела текучести. Это имеет большое значение в особенности для псевдопластичных суспензий, у которых зависимость $\tau(\dot{\gamma})$ в окрестности точки $\dot{\gamma} = 0$ демонстрирует быстрое возрастание.

Представляет также интерес сопоставление точности аппроксимации экспериментальных данных выведенной здесь формулы с наиболее известными уравнениями [5, с. 30]: Гершеля–Балкли $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$, Кэссона $\tau = (\sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}})^2$, Освальда (является частным случаем формулы Гершеля–Балкли при $\tau_0 = 0$, поэтому не согласуется с наличием предела текучести и здесь не тестировалась), $\tau = \tau_0 + \eta_1 \dot{\gamma} + \eta_2 \dot{\gamma}^n$ [5, с. 37].

Это сопоставление было выполнено на примере “зеленой краски” с объемной долей пигмента 31.6%. Оно показало, что всем трем формулам соответствуют кривые, которые в масштабе рис. 2 практически сливаются с кривой для формул (8)–(11). Поэтому соответствующие три кривые не показаны на рис. 2. Тем не менее, формулы (8–11) имеют преимущества по сравнению с формулами Гершеля–Балкли, Кэссона и Сиско: 1) среднеквадратичное отклонение кривой для формул (8)–(11) от экспериментальных точек равно 0.24 Па, тогда как для формулы Гершеля–Балкли оно равно 2.3 Па, для формулы Кэссона – 3.0 Па, для формулы Сиско – 2.0 Па; 2) упомянутые уравнения описывают зависимость сдвигового напря-

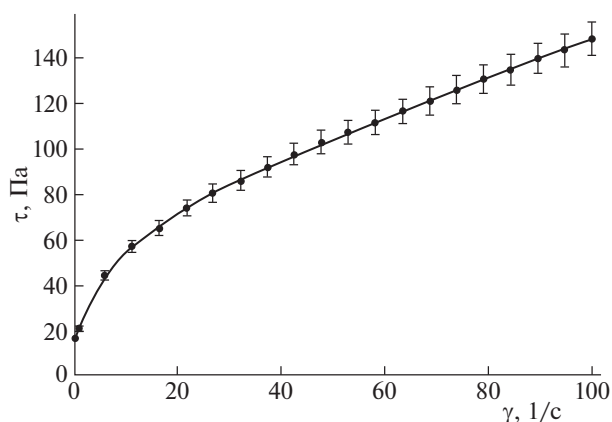


Рис. 2. “Зеленая краска”. Объемная доля пигмента 31.6%, среднеквадратичное отклонение точек от кривой – 0.24 Па, предел текучести $\tau_0 \approx 16.1$ Па. Значения параметров: $\kappa_0 \approx 0.0665$, $\kappa_1 \approx 0.0100$, $[\eta_1] \approx 5.24$, $[\eta_2] \approx 16.1$, $\phi_{10} \approx 1.0$, $\phi_{20} \approx 1.0$.

жения лишь от скорости сдвига при заданной концентрации суспензии и не описывают зависимость от концентрации; 3) они являются эмпирическими, и для них отсутствует теоретическое обоснование [5], а входящие в них параметры лишены физического смысла, тогда как выведенные здесь уравнения теоретически обоснованы, а их параметры имеют ясный физический смысл. Также и численные значения параметров лежат в разумных пределах: предельные объемные доли не превышают единицы, характеристические вязкости больше теоретического значения, вытекающего из формулы Эйнштейна ($[\eta] = 2.5$), но по порядку величины не сильно от него отличаются. При этом известно [2], что $[\eta] = 2.5$ выполняется только для идеально сферических зерен, а в реальных суспензиях всегда больше.

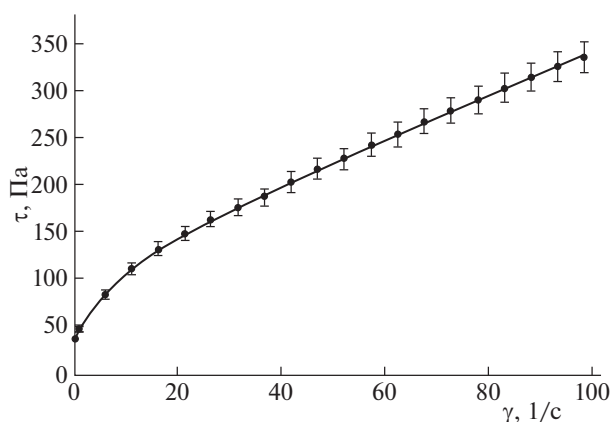


Рис. 3. “Зеленая краска”. Объемная доля пигмента 39.5%, среднеквадратичное отклонение точек от кривой – 0.25 Па. Предел текучести $\tau_0 \approx 41.0$ Па. Значения параметров: $\kappa_0 \approx 0.390$, $\kappa_1 \approx 0.0304$, $[\eta_1] \approx 5.91$, $[\eta_2] \approx 17.6$, $\phi_{10} \approx 1.0$, $\phi_{20} \approx 0.988$.

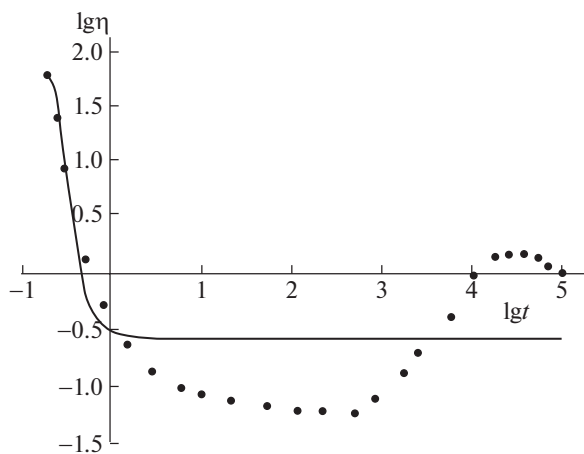


Рис. 4. Зависимости логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига для латекса сополимера стирола и этилакрилата; объемная доля сополимера 50%. Точки – эксперимент (по данным [6]), кривая – аппроксимация с помощью выведенных формул.

Вычисление погрешности определения значений параметров не являлось целью работы, тем не менее оно в данном случае представляет определенный интерес. Задача решалась численно на примере “зеленой краски” с объемной долей пигмента 31.6%: численное значение каждого параметра при фиксированных значениях остальных параметров варьировалось таким образом, чтобы кривая оставалась в пределах коридора, ширина которого определялась разбросом в 5%. Результаты: $\kappa_0 \in (0.055; 0.080)$, $\kappa_1 \in (0.0089; 0.012)$, $[\eta_1] \in (5.07; 5.36)$, $[\eta_2] \in (15.6; 16.6)$, $\phi_{10} \in (0.9; 1)$, $\phi_{20} \in (0.8; 1)$.

Из литературы известно, что существуют системы, для которых псевдопластичное поведение сменяется дилатантным, например, латексы сополимера стирола и этилакрилата [6]. Из рис. 4 видно, что выведенные здесь уравнения не описывают такое поведение. Вероятно, учет образования тримеров могло бы улучшить качество аппроксимации таких систем; исследование этой возможности могло бы стать темой отдельной работы.

Выведенные здесь уравнения имеют еще один недостаток: параметры уравнения для одной и той же суспензии при разных концентрациях твердой фазы имеют различные значения (см. подписи к рис. 2 и 3). Однако уравнения (8)–(11) описывают зависимость сдвигового напряжения одновременно от двух переменных – концентрации твердой фазы и скорости сдвига: $\tau = \tau(\phi; \dot{\gamma})$. Это значит, что одной суспензии при любых концентрациях и скоростях сдвига должен соответствовать один-единственный набор параметров.

Результат описания зависимости $\tau = \tau(\phi; \dot{\gamma})$ с помощью универсального набора параметров показан на рис. 5.

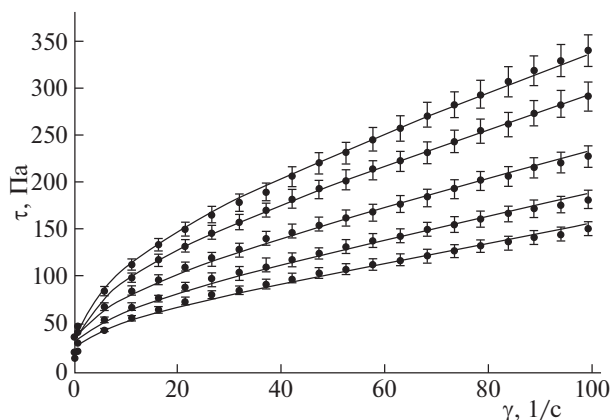


Рис. 5. “Зеленая краска”. Среднеквадратичное отклонение точек от кривых – 0.70 Па. Значения параметров: $\kappa_0 \approx 0.0111$, $\kappa_1 \approx 0.000933$, $[\eta_1] \approx 5.50$, $[\eta_2] \approx 11.4$, $\phi_{10} \approx 0.911$, $\phi_{20} \approx 1.0$.

Теоретические кривые демонстрируют хорошее согласие с экспериментом всюду, за исключением окрестности точки $\dot{\gamma} = 0$. Причиной расхождения является, вероятно, не вполне корректное предположение, что константа скорости “обратной реакции”, т.е. диссоциации димеров, линейно зависит от скорости сдвига (предположение 2 на стр. 1). Более естественно было бы предположить, что она зависит не от скорости сдвига, а от скорости диссипации энергии, т.е. от произведения скорости сдвига и сдвигового напряжения: $k = k_2 + k_3 \dot{\gamma} \tau$. К сожалению, в этом случае решение получаемых уравнений сталкивается с существенными математическими трудностями: уравнения становятся трансцендентными, и их аналитическое решение невозможно. Однако их можно решать численными методами; исследованию этой возможности будет посвящена следующая работа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krieger I.M. // Surfaces and Coatings Related to Paper and Wood. A Symposium, State University College of Forestry at Syracuse University. Syracuse University Press, 1967. P. 25.
2. Орлов Е.В. // Физика аэродисперсных систем. 2020. № 58. С. 51.
3. Левинский А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 12. С. 22. Levinsky A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. № 12. P. 22.
4. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун.-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
5. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. // Мир химии. М.: Техносфера, 2016. С. 29.
6. Laun H.M. // Angew. Macromol. Chem. 1984. V. 123. P. 335.