

УДК 541.182.022:532.135

## РЕОЛОГИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В.Н. Матveenко, Е.А. Кирсанов, С.В. Ремизов

*(кафедра коллоидной химии; e-mail: matveenko@colloid.chem.msu.ru)*

**Предложена новая реологическая модель, основанная на обобщении модели Кэссона. Показано ее применение для частиц различных размеров, формы в дисперсионных средах с разной вязкостью.**

Реологию дисперсных систем можно рассматривать как часть коллоидной химии [1], поскольку свойства течения определяются характером взаимодействия микроскопических частиц, в том числе с помощью коагуляционных контактов.

Структурированные суспензии образуют агрегаты в виде дублетов или цепочек, в предельном случае эти цепочки образуют сплошную сетку. Неструктурированные суспензии представлены как шарообразные или анизометричные частицы, не связанные между собой силами притяжения. Взаимодействие частиц выражается в создании достаточно прочных контактов прежде всего коагуляционной природы [2].

Если при предельно низких скоростях сдвига наблюдается течение, но эффективная вязкость зависит от скорости сдвига (или от напряжения сдвига), то систему называют псевдопластичной, а явление уменьшения вязкости при увеличении скорости называют сдвиговым разжижением. Систему, уравнение течения которой содержит предельное напряжение сдвига, называют пластичной или нелинейно пластичной. Неньютоновскую жидкость с постоянной дифференциальной вязкостью называют идеальной пластичной жидкостью или жидкостью Бингама [2, 3].

Обычно различают низкоконцентрированные (разбавленные) дисперсии, концентрированные дисперсии и высококонцентрированные дисперсии. Принято считать, что механизмы их течения существенно отличаются. Течение предельно разбавленной неструктурированной суспензии сферических частиц описывается уравнением Эйнштейна  $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \Phi)$ , где  $\eta_0$  – вязкость жидкой дисперсионной среды,  $\Phi$  – объемная концентрация твердой дисперсионной фазы.

В работе [3] предложена модель пластичного тела, в котором течение отсутствует вплоть до напряжения  $\tau_c$ , которое можно назвать пределом текучести или статическим предельным напряжением. Затем появляется пластичное течение с постоянной дифференциальной вязкостью  $\eta_B = d\tau/d\dot{\gamma}$  (пластической вязкостью). Модель описывается кривой течения, на

которой можно выделить прямолинейный участок течения:

$$\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}.$$

Модель, развитая в [4], описывает сдвиговое течение жестких цепочек, в которых частицы связаны вместе силами Ван-дер-Ваальса. Для обеспечения гидродинамических вычислений эти цепи описывались как модельные цилиндры с осевым отношением  $J$ . Фактически предельное напряжение  $\delta_c$  возникало в завершающем выражении модели Кэссона из-за уменьшения потерь на вязкое трение в результате уменьшения размеров агрегата:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

Псевдопластичное течение описывается уравнениями, где отсутствует предельное напряжение, но имеются конечные значения предельной вязкости при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  и при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . Среди большого числа полуэмпирических выражений выделяется уравнение, выведенное Кроссом [5]:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m}$$

и уравнение Кригера–Догерти [6]:

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

В работе [7] представлено кинетическое уравнение, описывающее коагуляцию частиц, обусловленную броуновским движением, а также действием сдвигового течения (модель Джиллесли). В результате получено уравнение течения, учитывающее криволинейную форму зависимости

$$\tau = \frac{\tau_B}{1 + \beta/\dot{\gamma}} + \eta_B \dot{\gamma}.$$

Кривая течения имеет два асимптотических состояния, а именно ньютоновскую прямолинейную зависимость при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  и зависимость, описываемую

уравнением Бингама при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . С появлением предельных значений вязкости  $\eta(0)$  и  $\zeta_\infty$  модель Джиллеспи может быть справедлива для псевдопластичного течения при конечном значении  $\hat{a}$ , а также описывать пластичное течение при предельно малых значениях  $\hat{a}$ .

В настоящей работе предлагается обобщение микрореологической модели Кэссона, позволяющее описывать как нелинейное пластичное течение, так и псевдопластичное течение.

### Обобщенная модель Кэссона

В основу модели положены следующие предположения:

в структурированной системе существуют агрегаты, возникшие в результате столкновений частиц при броуновском движении, при сдвиговом течении и при седиментации;

агрегаты двигаются как независимые единицы течения до столкновения с другими агрегатами (или частицами);

агрегаты вращаются и способны разрываться под действием растягивающих гидродинамических сил;

при столкновениях агрегаты способны объединяться;

линейные размеры агрегатов находятся в интервале от минимального размера отдельной частицы до максимального размера агрегата, при превышении которого агрегат способен разорваться;

при увеличении скорости линейные размеры агрегата уменьшаются;

в пределе бесконечной скорости сдвига все агрегаты разрушаются до отдельных частиц.

Согласно Кэссону, мы заменяем систему реальных агрегатов системой модельных цилиндров, способных разрываться под действием гидродинамических растягивающих сил и образовывать более длинные цилиндры при столкновениях. Осевое отношение цилиндров находится в интервале от минимального значения  $j$ , соответствующего отдельной частице, до предельного критического осевого отношения  $J_c$ , при превышении которого модельный цилиндр способен разорваться. При увеличении скорости сдвига предельное осевое отношение  $J_c$  уменьшается, в пределе бесконечной скорости сдвига достигая минимального осевого отношения  $j$ , соответствующего отдельной частице. Рассчитанная скорость диссипации энергии системы модельных цилиндров приравнивается к скорости диссипации энергии, наблюдаемой в эксперименте.

Нами внесены следующие изменения в оригинальную модель Кэссона:

1) введена функция распределения числа цилиндров по осевому отношению  $\mathcal{O}(J)$ ;

2) принято в первом приближении, что существу-

ет одинаковое число цилиндров с большими и малыми осевыми отношениями, т.е. используется равновероятная функция распределения;

3) принято, что общий объем модельных цилиндров равен  $k\Phi$ , где  $\Phi$  – объемная концентрация твердой дисперсной фазы;

4) предполагается, что критическое осевое отношение  $J_c$  не может быть меньше  $j$  при скорости сдвига  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ;

5) введен параметр  $\chi$ , описывающий ограничение размера агрегата (осевого отношения модельного цилиндра) при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ .

Обобщенное уравнение Кэссона имеет следующий вид:

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

$$\text{где } \eta_c = \eta_0 (1 - k\Phi)^{-A^*} \dot{\gamma}, \quad (2)$$

$$\tau_c = F_A f(\Phi). \quad (3)$$

В этих уравнениях:  $F_A$  – сила сцепления, нормированная на площадь сечения модельного цилиндра, препятствующая разрыву модельного цилиндра;  $k$  и  $A^*$  – коэффициенты, связанные с гидродинамическим взаимодействием отдельных частиц (модельных цилиндров). Когда агрегаты полностью разрушены, при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$  эффективная вязкость составляет  $\eta_\infty = \eta_c$ .

Очевидно, что обобщенное уравнение имеет сходство как с оригинальным уравнением Кэссона, так и с уравнением Джиллеспи. При  $\chi = 0$  мы возвращаемся к обычным условиям, когда осевое отношение (или размер агрегата) неограниченно возрастает при уменьшении скорости.

Вязкость такой системы определяется как

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + \frac{\eta_{(0)}^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{1 + (\chi / \dot{\gamma})^{1/2}}. \quad (4)$$

При предельно высоких скоростях сдвига значение эффективной вязкости описывается формулой:

$$\eta_\infty = \eta_0 \cdot \left[ \frac{1}{1 - k\Phi} \right]^{A^*}, \quad (5)$$

сходной с формулой Догерти [8]. Важно отметить, что это выражение справедливо как для неньютоновского, так и для ньютоновского режимов течения.

### Анализ кривых течения

Данные Марона и Леви–Паскаля [9] для водной суспензии латекса *Neoprene Type 60* показаны в координатах Кэссона ( $\tau^{1/2}$ ,  $\dot{\gamma}^{1/2}$ ) на рис. 1, а. Нижние кривые описываются прямолинейной зави-

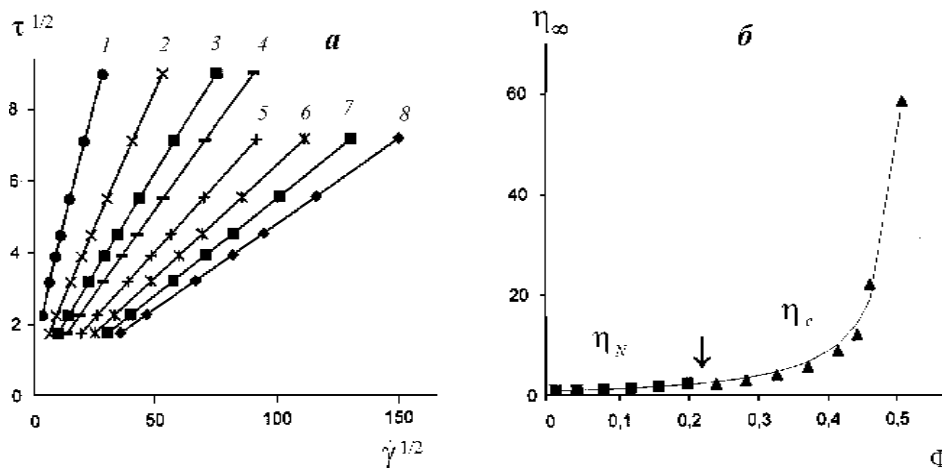


Рис. 1. Реологические характеристики водной суспензии латекса “Неопрен”: *a* – экспериментальные значения и теоретические кривые течения при различной объемной концентрации дисперсной фазы: 0,5115 (1); 0,4617 (2); 0,4429 (3); 0,4147 (4); 0,3713 (5); 0,3263 (6); 0,2821 (7); 0,2393 (8); *b* – зависимость предельного значения относительной вязкости (относительного коэффициента вязкости Кэссона) от величины объемной концентрации дисперсной фазы

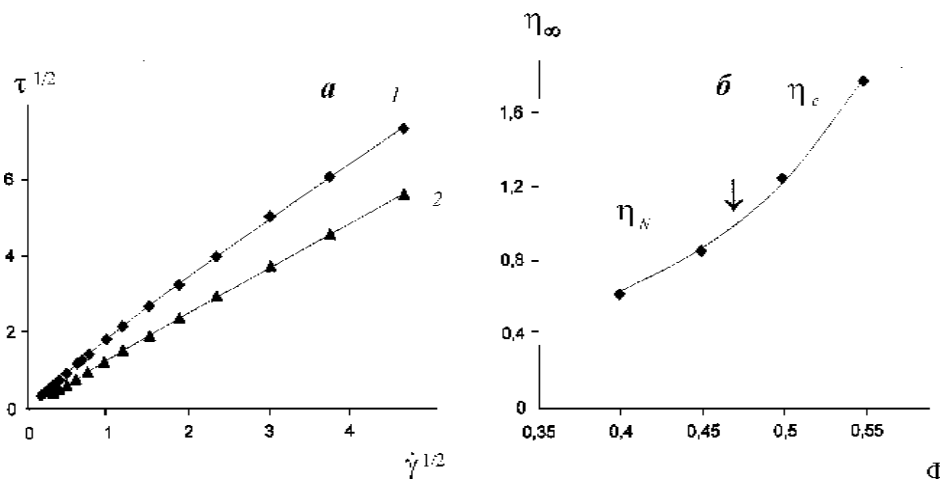


Рис. 2. Реологические характеристики суспензии полистироловых сфер 40–50 мкм в диаметре в силиконовом масле: *a* – кривые течения при объемной концентрации 0,55 (1) и 0,50 (2); *b* – зависимость предельной вязкости от объемной концентрации в случае ньютоновского течения и течения, описываемого обобщенной моделью Кэссона

симостью, т.е. обычным уравнением Кэссона. Верхние кривые описываются обобщенным уравнением Кэссона при  $\chi > 0$ . Таким образом, при малой объемной концентрации система находится в состоянии нелинейного пластичного течения, а при высокой концентрации – в состоянии псевдопластичного течения. При очень низкой концентрации наблюдается ньютоновское течение дисперсии. Отметим, что сферические частицы латекса имеют коллоидные размеры (0,05 мкм) и подвержены броуновскому движению.

Можно получить общую кривую для относительной вязкости  $\eta_{\infty}(\Phi)$ , хорошо описывающую данные как в районе ньютоновского течения  $\eta_N$ , так и в районе неньютоновского течения ( $\eta_c$ ). Теорети-

ческая кривая получена с помощью уравнения (5). График для латекса “Неопрен” ( $k = 1,8$ ;  $A^* = 1,7$ ) показан на рис. 1, *b*, граница между видами течения отмечена стрелкой.

Суспензия полистироловых сфер больших размеров (40–50 мкм) в силиконовом масле [10] имеет практически ньютоновское течение при достаточно большой объемной концентрации (0,4 и 0,45). Поэтому в качестве ньютоновского мы выбрали значения вязкости при наибольшей скорости течения для этих концентраций. Кривые неньютоновского течения, полученные при более высоких концентрациях, представлены на рис. 2, *a*. На рис. 2, *b* показаны значения вязкости  $\eta_N$  и  $\eta_c$  для четырех значений концентрации ( $k = 0,974$ ;  $A^* = 3,798$ ). Ромбоэдри-

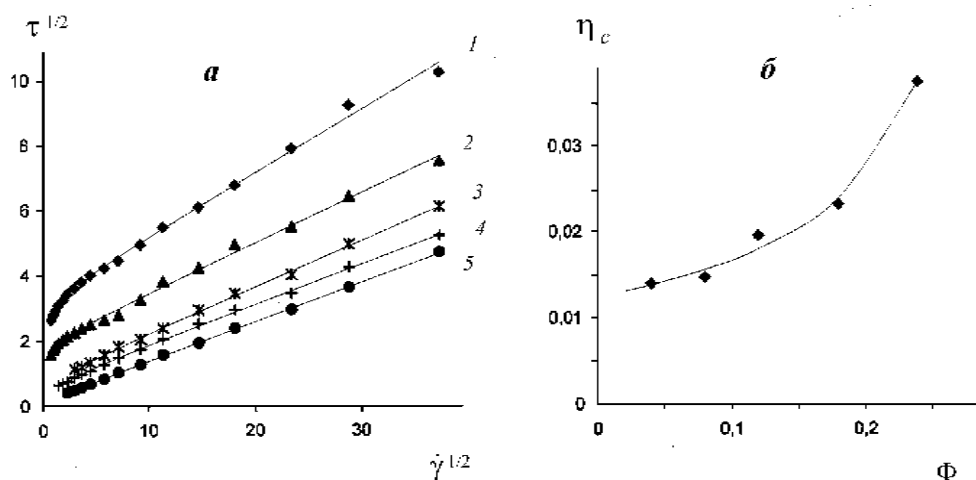


Рис. 3. Реологические характеристики суспензии частиц Rh – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этиленгликоле: *a* – кривые течения при объемной концентрации 0,24 (1); 0,18 (2); 0,12 (3); 0,08 (4); 0,04 (5); *б* – зависимость коэффициента вязкости Кэссона от объемной концентрации

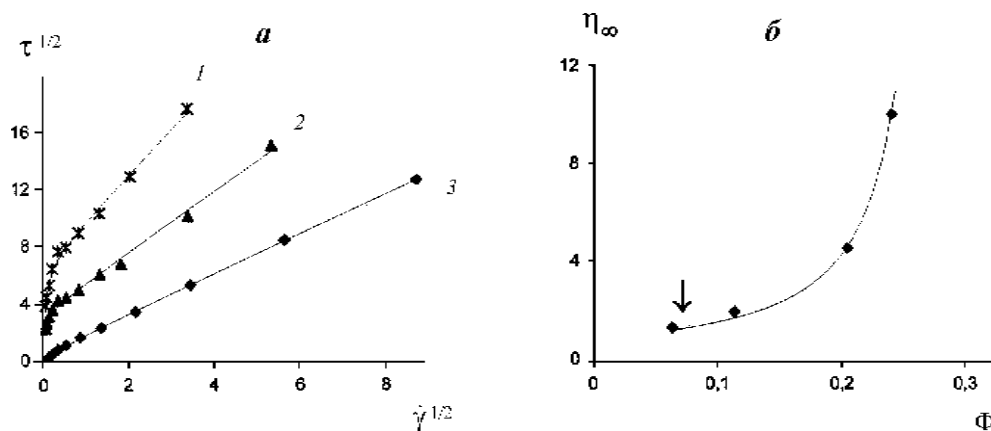


Рис. 4. Реологические характеристики течения частиц глины в ненасыщенной полиэфирной смоле: *a* – кривые течения при объемной концентрации 0,241 (1); 0,205 (2); 0,114 (3); *б* – зависимость предельной вязкости от объемной концентрации. Стрелкой отмечена вязкость для ньютоновского течения

ческие (продолговатые) кристаллы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этиленгликоле [11] имеют течение, подчиняющееся обобщенному уравнению Кэссона (рис. 3, *a*). Зависимость коэффициента вязкости от концентрации показана на рис. 3, *б*; теоретическая кривая построена по уравнению (5) ( $k = 3,17$ ;  $A^* = 0,765$ ).

Течение частиц глины (которые имеют плоскую форму) в ненасыщенной полиэфирной смоле [12] показано на графиках (рис. 4). Стрелкой отмечено значение вязкости  $\eta_N$ , полученное для ньютоновского течения при низкой концентрации дисперсной фазы. Аналогичные графики приведены для характеристики течения порошка полиэтилена (имеющего большой разброс размеров частиц со средним радиусом 20 мкм) в полиэфирной смоле (рис. 5).

Уравнения, полученные для идеальной системы модельных цилиндров, пригодны для описания дисперсных систем различной природы независимо от предполагаемого строения агрегатов. При этом форма, размеры и тип поверхности частиц не влияют на характер течения. Обобщенное уравнение Кэссона позволяет описывать все три вида течения, наблюдаемого в конкретной суспензии: ньютоновское течение при низкой концентрации, нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение при высокой концентрации дисперсной фазы. Коэффициент  $\div$  равен нулю, если размер агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) неограниченно возрастают при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . В этом случае наблюдается нелинейное пластичное течение, коэффициент  $\tau_c$  приобретает

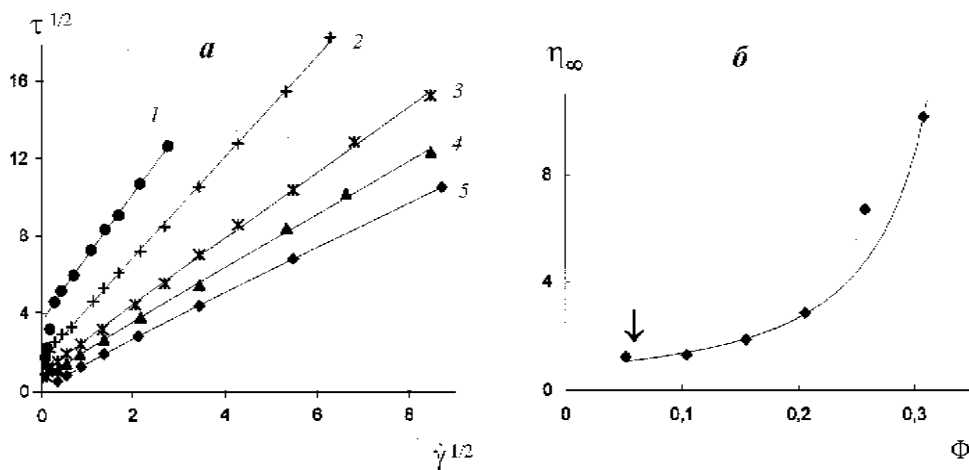


Рис. 5. Реологические характеристики порошка полиэтилена диаметром 20 мкм в ненасыщенной полиэфирной смоле: *a* – кривые течения при объемной концентрации 0,309 (1); 0,258 (2); 0,206 (3); 0,155 (4); 0,104 (5); *б* – зависимость предельной вязкости от объемной концентрации. Стрелкой отмечена вязкость для ньютоновского течения

смысл предельного динамического напряжения сдвига. Если  $\dot{\gamma} > 0$ , то размеры агрегата (или осевое отношение модельного цилиндра) остаются конечными при бесконечно малой скорости сдвига, при этом наблюдается псевдопластичное течение.

При отсутствии агрегатов величина  $\delta_c$  равна нулю и уравнение  $\delta = \zeta_c \dot{\gamma}$  описывает ньютоновское течение системы. Уравнение (2) имеет один и тот же вид для ньютоновского и для неньютоновского течения конкретной дисперсной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М., 1992.
2. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л., 1981.
3. Bingham E.C. Fluidity and plasticity. N.-Y., 1922.
4. Casson N. // Rheology of disperse systems / Ed. C.C. Mill. L., 1959. P. 84.
5. Cross M. // J. Colloid Sci. 1965. 20. P. 417.
6. Krieger I.M., Dougherty T.J. // Trans. Soc. Rheol. 1959. № 3. P. 137.
7. Gillespie T. // J. Colloid Sci. 1960. 15. P. 219.
8. Krieger I.M. // Adv. Colloid and Interface Sci. 1972. 3. P. 111.
9. Maron S.N., Levy-Pascal A.E. // J. Colloid Sci. 1955. 10. P. 494.
10. Gadala-Maria F., Acrivos A. // J. Rheology. 1980. 24. P. 799.
11. Smith Th.L., Bruce C.A. // J. Colloid Interface Sci. 1979. 72. P. 13.
12. Lem K.W., Han Ch.D. // J. Rheology. 1983. 27. P. 263.

Поступила в редакцию 05.09.05

RHEOLOGY OF STRUCTURIZED DISPERSION SYSTEMS

V.N. Matveyenko, Ye.A. Kirsanov, S.V. Remizov

(Division of Colloid Chemistry)

The new rheological model based on summarizing of Casson’s model was posed. The its application for particles with different size and shape in dispersive medium with different viscosity was shown.