

УДК 541.182.022:532.135.

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ РЕОЛОГИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ КЭССОНА

Е.А. Кирсанов, С.В. Ремизов, Н.В. Новоселова, В.Н. Матвеевко

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

Дана интерпретация коэффициентов предложенной ранее обобщенной модели течения структурированных систем. По реологическим данным рассчитана величина силы сцепления между частицами для некоторых дисперсных систем. Методом кинетических уравнений показан способ оценки числа агрегированных частиц в дисперсной системе.

В работе [1, 2] представлена новая реологическая модель, позволяющая описывать кривые течения разных дисперсных систем, а также зависимость одного из реологических коэффициентов ($\eta_c^{1/2}$) от объемной концентрации дисперсной фазы. Поскольку использованные нами уравнения получены для идеальных гладких цилиндров, необходимо выявить смысл рассчитанных коэффициентов для реальных агрегированных систем.

Предложенная модель является справедливой в том случае, когда условия диссипации энергии в системе модельных цилиндров совпадают с условиями диссипации энергии в реальной дисперсной системе, частицы которой способны к агрегации. В обобщенном уравнении Кэссона имеются два слагаемых:

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

Первое слагаемое можно приписать потерям энергии при движении агрегатов, второе – потерям энергии при движении отдельных частиц.

Если система состоит только из агрегатов среднего размера, то диссипацию энергии можно представить так:

$$\dot{E}_2 = \frac{\tau_c \dot{\gamma}}{(1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2})^2}.$$

Если система состоит только из отдельных частиц, то диссипацию энергии можно представить в следующем виде:

$$\dot{E}_1 = \eta_c \dot{\gamma}^2.$$

Из обобщенного уравнения Кэссона следует, что полная диссипация энергии вязкого течения определяется по формуле:

$$\dot{E} = \dot{E}_2 + \dot{E}_1 + 2\sqrt{\dot{E}_2 \dot{E}_1}.$$

Появление среднего геометрического значения ($2\sqrt{\dot{E}_2 \dot{E}_1}$) можно объяснить тем, что в реальной системе существует распределение агрегатов по размерам – от некоторого максимального размера до размера отдельной частицы.

Зависимость коэффициентов $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ от объемной концентрации Φ рассчитана в рамках модели идеальных цилиндров, а именно:

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{1 - k_1 \Phi} \right]^{A_1}, \quad (1)$$

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (2)$$

$$\text{где } \tau_{0c}^{1/2} = \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{F}_A a_2}{3} \right)^{1/2} \frac{1}{a_2 \alpha - 1}, \quad a_2 = \frac{2A_2 + 1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{4}{3}.$$

Здесь \bar{F}_A – сила, препятствующая разрыву агрегата и нормированная на единицу площади сечения агрегата.

В рамках модели цилиндров коэффициенты k и A в уравнениях (1) и (2) равны, но в реальных агрегированных системах их величины могут быть разными. Коэффициенты k_1 и A_1 описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, а коэффициенты k_2 и A_2 связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов и поэтому могут не совпадать с коэффициентами k_1 и A_1 . Однако можно допустить, что функциональные зависимости коэффициентов $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ от объемной концентрации Φ в реальной дисперсной системе и в модельной системе цилиндров имеют одинаковый вид. Зависимость $\eta_c^{1/2}(\Phi)$ подробно рассмотрена нами в [1], она хорошо описывается уравнением (1). Агрегированные системы в той или иной степени обладают

тиксотропными свойствами [3], причем отклонение от равновесного состояния течения наиболее сказывается на величине τ_c . Поэтому зависимость $\tau_c^{1/2}(\Phi)$ редко является гладкой и монотонной функцией.

Нами отобраны некоторые системы с достаточно гладкой зависимостью $\tau_c^{1/2}(\Phi)$. К ним относятся водные системы с латексами “GR-X” [4] и “Неопрен” [5], стерически стабилизированный латекс полиметилметакрилата в силиконовой жидкости [6], деионизированный полистироловый латекс в воде [7], латекс полиметилметакрилата в *n*-гексадекане [8], полиэтиленовая пудра в ненасыщенной полиэфирной смоле [9]. Результаты представлены на рис. 1, 2. Сплошная кривая получена с помощью уравнения (2).

Методом нелинейной регрессии по уравнению (2) рассчитаны значения $\tau_{0c}^{1/2}$, k_2 и A_2 . Предположив, что разрушение агрегата происходит путем разрыва между двумя соседними частицами, введем силу сцепления

$$F_s = \bar{F}_A \cdot \pi r^2,$$

где r – усредненный радиус частицы. Рассчитанные значения $\tau_{0c}^{1/2}$, k_2 , A_2 , \bar{F}_A и F_s представлены в таблице. Подобным способом можно провести оценку среднего размера агрегатов в реальной дисперсной системе. В модельной системе среднее осевое отношение цилиндра равно отношению половины длины к радиусу $J_f = l_f/r$, функциональная зависимость осевого отношения от величины структурно-реологических параметров имеет вид

$$J_f \sim \frac{F_A^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi(\Phi)}.$$

Можно допустить, что средний относительный размер агрегата описывается аналогичным образом:

$$l_r \sim \frac{\bar{F}_A^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi(\Phi)}.$$

Поскольку наименьший размер агрегата не может быть меньше размера отдельной частицы, то запишем приближенное уравнение

$$l_r \approx \frac{B\bar{F}_A^{1/2}}{\eta_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi(\Phi)} + 1.$$

В общем, средний размер агрегата уменьшается с ростом скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) и вязкости дисперсионной среды (η_0) или с уменьшением силы сцепления между частицами ($F_s \approx \bar{F}_A \cdot \pi \cdot r^2$).

Оригинальная модель Кэссона и обобщенная модель течения структурированных систем основаны на расчете диссипации энергии вязкого течения. Другой известный подход использует уравнения химической кинетики.

В частности, Кросс [10] заменил концентрацию вещества на число связей между частицами (L), ввел константу скорости формирования связей (k_2), константу скорости спонтанного разрыва связей (k_0) и константу скорости разрыва связей в результате

Коэффициенты $\tau_{0c}^{1/2}$, k_2 , A_2 , нормированная сила сцепления \bar{F}_A и сила сцепления между частицами F_s для различных дисперсных систем (размерность системы СИ)

Система	r , мкм	k_2	A_2	$\tau_{0c}^{1/2}$	\bar{F}_A	F_s	η_0
Водная суспензия латекса GR-X [4]	0,07	0,035	292,9	0,005	0,00365	$5,6 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Водная суспензия латекса Неопрен [5]	0,05	0,045	300,0	0,0018	0,0005	$7,7 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Латекс полиметилметакрилата в силиконовом масле [6]	0,318	0,010	293,1	0,746	2934	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0,18
Деионизированный полистироловый латекс в воде [7]	0,11	0,012	293,0	0,848	3783	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Латекс полиметилметакрилата в <i>n</i> -гексадекане [8]	0,4	0,035	293,1	0,507	1352	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Полиэтиленовая пудра в полиэфирной смоле [9]	20	0,073	142,9	0,146	54,3	$6,8 \cdot 10^{-8}$	0,939

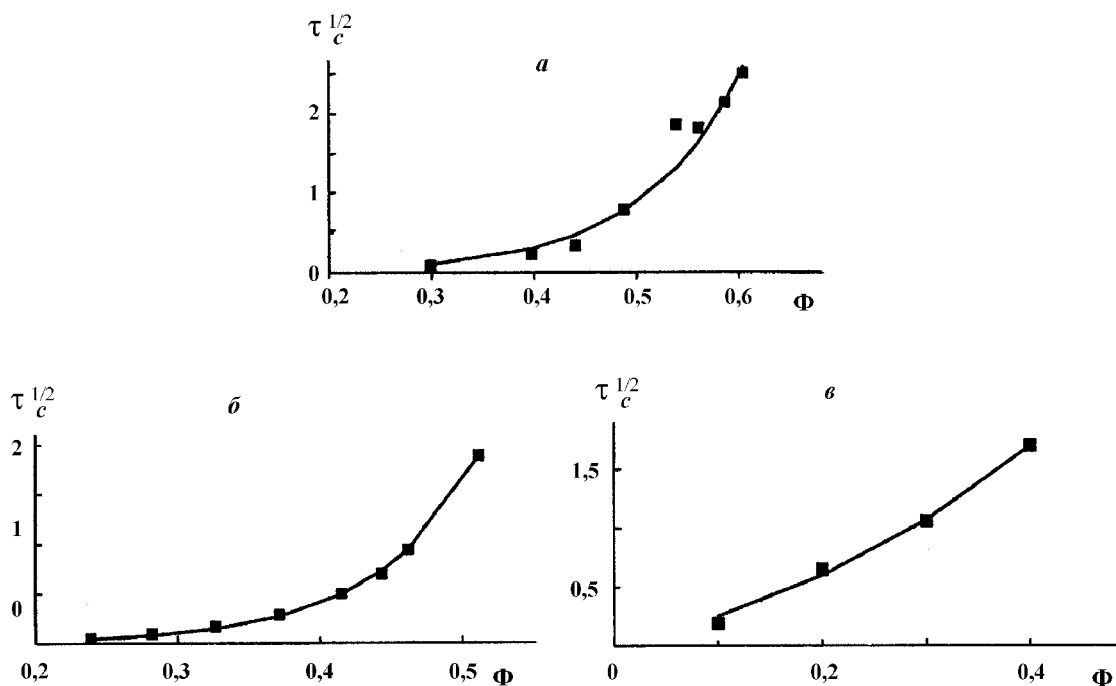


Рис. 1. Зависимость коэффициента $\phi_c^{1/2}$ от объемной концентрации: а – латекс GR-X; б – латекс Неопрен; в – латекс в силиконовом масле

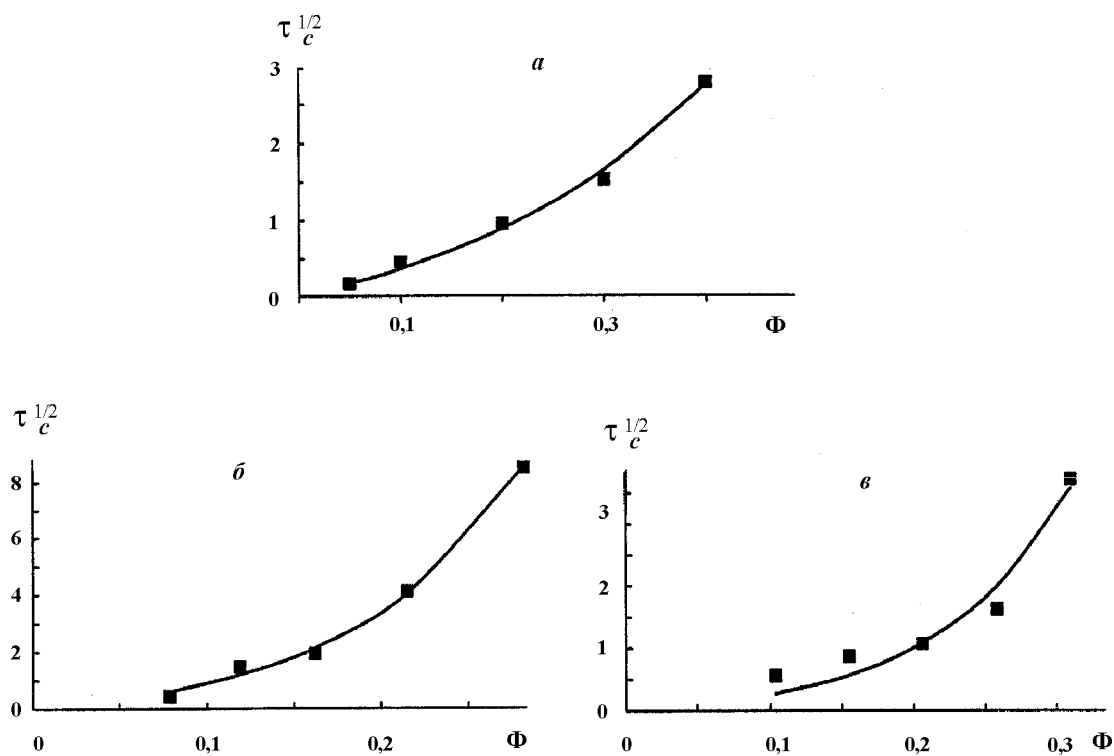


Рис. 2. Зависимость коэффициента $\phi_c^{1/2}$ от объемной концентрации: а – деионизированный латекс в воде; б – латекс полиметилметакрилата в гексадекане; в – полиэтиленовая пудра в полиэфирной смоле

сдвигового течения ($k_1\dot{\gamma}^n$). В результате получена скорость изменения числа связей между частицами:

$$\frac{dL}{dt} = k_2N - (k_0 + k_1\dot{\gamma}^n)L,$$

где N – полное число частиц в единице объема, L – число связей между частицами в единице объема. В условиях равновесия $dL/dt = 0$, следовательно, $L = k_2N / (k_0 + k_1\dot{\gamma}^n)$. Если ввести число связей L_0 в пределе нулевой скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 0$), то

$$\frac{L}{L_0} = 1 + \frac{k_1}{k_0}\dot{\gamma}^n.$$

В последующем Кросс [10] использовал эмпирическое выражение из теории течения полимеров: $\eta = \eta_\infty + BL$, где η_∞ – вязкость системы при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, B – некоторый коэффициент. Если ввести максимальную вязкость $\eta(0)$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, то можно получить максимальное число связей $L_0 = [\eta(0) - \eta_\infty] / B$. В результате получается известное уравнение Кросса:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \frac{L}{L_0}, \quad \frac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (k_1/k_0)\dot{\gamma}^n}.$$

Следуя аналогичным путем, определим число частиц в агрегатах N_2 (в единице объема) через константу скорости формирования агрегатов (k_2), константу скорости спонтанного разрушения агрегатов (k_0) и константу скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил ($k_1\dot{\gamma}^{1/2}$). Скорость агрегирования можно представить следующим образом:

$$\frac{dN_2}{dt} = k_2N - (k_0 + k_1\dot{\gamma}^{1/2})N_2,$$

где N – полное число частиц в единице объема, N_2 – полное число частиц во всех агрегатах, которые имеются в единице объема.

В условиях равновесного течения общее число агрегированных частиц остается неизменным, отсюда:

$$dN_2/dt = 0, \quad \frac{N}{N_2} = \frac{k_2}{k_1\dot{\gamma}^{1/2} + k_0}.$$

В предельных случаях получим соотношения:

$$\dot{\gamma} \rightarrow 0, \quad N_2 \rightarrow N_2(0),$$

$$\frac{N_2(0)}{N} = \frac{k_2}{k_0},$$

$$\dot{\gamma} \rightarrow \infty, \quad N_2 \rightarrow 0.$$

Введем уравнение для эффективной вязкости в следующем виде:

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + BN_2.$$

Отсюда следует уравнение

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{N_2}{N_2(0)}.$$

Подставляя значения N_2 и $N_2(0)$, получим

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{(k_1/k_0)\dot{\gamma}^{1/2} + 1}.$$

Ранее было показано, что обобщенное уравнение Кэссона можно записать, используя предельные значения вязкости

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

Сравнение этих уравнений позволяет определить физический смысл коэффициента χ , а именно $\chi = k_0/k_1$.

Таким образом, коэффициент χ выражает соотношение между скоростью спонтанного разрушения агрегата (под действием теплового движения частиц или под действием сил тяжести) и скоростью разрушения агрегата в сдвиговом течении под действием растягивающих гидродинамических сил.

Отношение числа частиц, объединенных в агрегаты, к полному числу частиц можно выразить соотношениями:

$$\frac{N_2}{N} = \frac{k_2}{k_0} \left[\frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}} \right],$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{k_2}{k_0} \left[\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} \right],$$

$$\frac{N_2}{N} = \left(\frac{k_2}{k_1\dot{\gamma}^{1/2}} \right) \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{k_0}{k_1\dot{\gamma}^{1/2}} \right)} \right].$$

Отсюда следует, что относительное число агрегированных частиц определяется: 1) равновесием меж-

ду процессом агрегации (при броуновском движении или при столкновениях в процессе течения) и процессом разрушения при сдвиге за счет растягивающих

гидродинамических сил ($k_2/k_1\dot{\gamma}^{1/2}$); 2) соотношением между спонтанным разрушением агрегата и вынужденным разрушением при сдвиге ($k_0/k_1\dot{\gamma}^{1/2}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 393.
2. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н., Новоселова Н.В., Матвеевко В.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 387.
3. *Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Новоселова Н.В., Матвеевко В.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47** (принята в печать).
4. *Maron S.N., Fok S.M.* // J. Colloid Sci. 1955. **10**. P. 482.
5. *Maron S.N., Pierce P.E.* // J. Colloid Sci. 1956. **11**. P. 80.
6. *Krieger I.M., Choi G.N.* Proc. 4th Int. Congress on Rheology. Mexico, 1984. **2**. P. 641.
7. *Krieger I.M., Eguiluz M.* // Trans. Soc. Rheol. 1976. **20**. P. 29.
8. *Croucher M.D., Milkie T.H.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1983. **76**. P. 261.
9. *Lem K.W., Han Ch.D.* // J. Rheology. 1983. **27**. N 3. P. 263.
10. *Cross M.* // J. Colloid Sci. 1965. **20**. P. 417.

Поступила в редакцию 14.12.05

THE PHYSICAL MEANING OF THE RHEOLOGICAL COEFFICIENTS IN THE GENERALIZED CASSON'S MODEL

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

(Division of Colloid Chemistry)

The interpretation was given for the coefficients of structurized systems flow common model proposed early. The cohesion value between particles was calculated for same dispersion systems from the rheological data. The aggregated particles number estimate method in dispersion system was shown by kinetic equations method.