

УДК 541.182.022:532.135

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ СУСПЕНЗИЙ В РАМКАХ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ

В.Н. Матвеевко*, Е.А. Кирсанов

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра коллоидной химии; *e-mail: 13121948VNM@gmail.com)

Осциллирующее сдвиговое течение суспензий рассматривается как случай периодически изменяющегося сдвигового течения, сходного со стационарным сдвиговым течением. В рамках структурной реологической модели зависимость динамических модулей от циклической частоты можно рассматривать как результат изменения структуры дисперсной системы. Использование уравнений структурной реологической модели позволяет описать зависимости модуля потерь и модуля накопления от частоты сдвиговых колебаний без использования механических моделей демпфера и пружины. Показана возможность применения структурной модели к суспензиям частиц разного происхождения и способа стабилизации суспензии. Наличие различных режимов осциллирующего течения на отдельных интервалах частоты объясняется характером изменения структуры дисперсных систем под действием сдвига.

Ключевые слова: вязкоупругость, дисперсные системы, суспензии, структурная реологическая модель.

Вязкоупругие свойства растворов и расплавов полимеров подробно изучены, в частности, дано их описание с помощью предложенной нами структурной реологической модели [1, 2]. Вязкоупругость дисперсных систем исследована в меньшей степени, многие суспензии и различные коллоидные системы относят к неупругим средам.

Цель настоящей работы – распространение структурных представлений на вязкоупругие проявления в некоторых дисперсных системах.

В структурной модели изменения в характере стационарного и осциллирующего типов сдвигового течения происходят в результате изменения структуры системы. Структура дисперсной системы представляет собой упорядоченное расположение частиц в пространстве образца, причем эти частицы могут существовать отдельно или быть связанными между собой в некоторые агрегаты. Структура характеризуется распределением по размерам агрегатов частиц, формой частиц или агрегатов, внутренним строением агрегатов и ориентацией их в пространстве. Интегральной характеристикой структурированных дисперсных систем служат число агрегированных частиц, средний размер агрегатов частиц, а также степень рыхлости или компактности агрегатов.

Движение частиц в агрегате согласовано, что приводит к дополнительным потерям энергии в процессе сдвига, например при

сравнении движения отдельной частицы и двух связанных частиц. Агрегаты непрерывно разрушаются и восстанавливаются в процессе течения при фиксированной скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) или при фиксированной амплитуде сдвиговых колебаний ($\gamma_0\omega$). Сохранение среднего размера агрегатов указывает на динамическое равновесие системы. Переход от одного равновесного состояния к другому при изменении скорости сдвига (или частоты колебаний) происходит за конечный промежуток времени, поэтому система должна обладать некоторыми тиксотропными свойствами.

Принципиальная особенность структурной реологической модели – наличие разных режимов течения при большом диапазоне скорости сдвига или частоты колебаний. Ньютоновский режим течения с постоянной ньютоновской вязкостью соответствует структуре, где процессы разрушения и восстановления агрегатов не приводят к изменению среднего размера агрегатов и среднего числа агрегированных частиц. Закономерный процесс разрушения агрегатов частиц по мере увеличения скорости сдвига приводит к уменьшению вязкости. Обычно такое реологическое поведение называют пластичным или псевдопластичным (иногда сдвиговым разжижением).

Уравнения структурной реологической модели [1, 2] описывают сходным образом как

стационарное сдвиговое течение, так и сдвиговые колебания с малой амплитудой деформации. Эти уравнения будут использоваться нами для аппроксимации характерных участков реологических кривых и объяснения характера изменений реологических величин.

Коллоидная суспензия, флокулированная ассоциирующим полимером

Флокулированные суспензии демонстрируют значительные вязкоупругие свойства при динамических измерениях с малой амплитудой сдвиговой деформации. В работе [3] рассмотрены реологические свойства коллоидной суспензии, флокулированной с помощью ассоциирующих полимеров (АП). Они представляют собой гидрофильные длинноцепочечные молекулы, в которые внедрены гидрофобные группы. АП с конечными гидрофобными группами при достаточно высокой концентрации образуют мицеллы.

Добавление АП в водную коллоидную суспензию приводит к флокуляции по мостиковому механизму, когда полимерная цепь связывает частицы в результате адсорбции гидрофобных групп на поверхности полимерных частиц. Благодаря слабому сродству полимера к поверхности частицы происходят обратимые процессы адсорбции и десорбции за счет теплового движения. Таким образом, образуются агрегаты частиц, связанные мостиками из макромолекул. Если силы сцепления между частицами достаточно малы, то возможен разрыв связи под действием тепловой энергии или сдвигового течения. Конформация мостиков зависит от концентрации частиц и полимера в растворе. Реологические свойства зависят от характера адсорбции гидрофобных групп на частицах и ассоциации гидрофобных групп в растворе.

В [3] использованы полистирольные частицы диаметром 124 нм, сформированные методом эмульсионной полимеризации. Исходная суспензия без добавленного АП была электростатически стабилизирована. В качестве АП применяли гидрофобно модифицированный этоксилированный уретан (HEUR), в котором гидрофобные группы являлись концевыми. В суспензию с объемной концентрацией частиц 30% вводили ассоциирующий полимер HEUR с разной массовой концентрацией в водном растворе. Реологические измерения проводили при 25 °С после длительного сдвига с помощью мешалки, поэтому результаты измерений хорошо воспро-

изводились. Вязкость и динамические модули определяли в вискозиметре с контролируемым напряжением сдвига в геометрии параллельных пластин, зазубренных для предотвращения возможного проскальзывания.

Простой зависимости реологических свойств от концентрации АП не выявлено. Авторы [3] объясняют это изменением характера мостиковой связи при увеличении концентрации АП: сначала образуются мостики из одной макромолекулы, затем из двух и более ассоциированных между собой макромолекул. Число таких мостиков между частицами постепенно увеличивается с ростом концентрации АП.

Рассмотрим реологическое поведение реальной системы, используя экспериментальные данные [3], пересчитанные (табл. 1–3) по предложенным нами уравнениям.

В случае стационарного сдвигового течения будем использовать предложенное нами обобщенное уравнение течения [1]:

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

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц. Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц. Он связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц и определяет пластичное ($\chi = 0$) или псевдопластичное ($\chi > 0$) поведение структурированной системы.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1. Аппроксимацию данных проводили по уравнению (1) на всем интервале измерений методом нелинейной регрессии с суммой квадратов разностей

$$\text{СКР} = \sum (\tau^{1/2} - \tau^{1/2})^2.$$

Уравнение (1) справедливо при достаточно высоких скоростях сдвига, когда гидродинамические разрывающие силы превышают силы сцепления между частицами. В данном случае сила сцепления соответствует силе, необходимой для разрыва мостиковой связи.

Результаты проведенной нами аппроксимации, позволяющие исследовать числовые характеристики и качественные свойства объекта, сводя задачу к изучению более простых и удобных объектов, показаны на рис. 1, 2 и табл. 4.

Таблица 1

Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водного раствора суспензии, флокулированной полимером (HEUR) при разных значениях концентрации (мас.%)

| C, мас.% | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,5 | 1,7 |
|---------------------|-------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| $\log \dot{\gamma}$ | $\log \tau$ | | | | | | |
| -3,587 | 0,211 | 1,641 | 0,733 | -0,199 | -0,273 | 0,347 | 0,447 |
| -3,356 | 0,441 | 1,722 | 0,951 | 0,031 | -0,068 | 0,578 | 0,678 |
| -3,162 | 0,611 | 1,792 | 1,120 | 0,200 | 0,101 | 0,760 | 0,859 |
| -3,053 | 0,658 | 1,827 | 1,205 | 0,284 | 0,197 | 0,807 | 0,931 |
| -2,737 | 0,898 | 1,918 | 1,446 | 0,575 | 0,438 | 1,048 | 1,197 |
| -2,543 | 1,030 | 1,951 | 1,540 | 0,695 | 0,545 | 1,142 | 1,304 |
| -2,325 | 1,137 | 1,983 | 1,610 | 0,814 | 0,664 | 1,212 | 1,386 |
| -2,009 | 1,278 | 2,074 | 1,801 | 1,005 | 0,806 | 1,378 | 1,602 |
| -1,730 | 1,358 | 2,105 | 1,906 | 1,159 | 0,911 | 1,433 | 1,657 |
| -1,560 | 1,454 | 2,175 | 2,001 | 1,230 | 0,994 | 1,503 | 1,727 |
| -1,293 | 1,596 | 2,318 | 2,156 | 1,472 | 1,149 | 1,621 | 1,783 |
| -0,990 | 1,751 | 2,310 | 2,310 | 1,651 | 1,278 | 1,751 | 1,925 |
| -0,699 | – | 2,427 | 2,340 | 1,843 | 1,457 | 1,880 | 1,992 |
| -0,504 | – | 2,435 | 2,435 | 1,937 | 1,589 | – | 2,087 |
| -0,274 | – | 2,491 | 2,566 | 2,031 | 1,745 | – | 2,205 |
| 0,0048 | – | 2,522 | 2,609 | 2,174 | 1,925 | – | 2,310 |
| 0,3082 | – | 2,651 | 2,763 | 2,328 | 2,104 | – | 2,452 |
| 0,4902 | – | 2,671 | 2,771 | 2,535 | 2,224 | – | |

Таблица 2

Зависимость модуля потерь от циклической частоты для водного раствора суспензии, флокулированной полимером (HEUR) при разных значениях концентрации (мас.%)

| C, мас.% | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,0 | 1,5 | 1,7 |
|---------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\log \omega$ | $\log G''$ | | | | | |
| -0,996 | 2,50 | 2,917 | 2,778 | 1,742 | 1,494 | 1,819 |
| -0,846 | 2,507 | 2,925 | 2,786 | 1,819 | 1,603 | 1,881 |
| -0,681 | 2,50 | 2,932 | 2,778 | 1,881 | 1,695 | 1,974 |
| -0,501 | 2,50 | 2,948 | 2,809 | 1,989 | 1,788 | 2,067 |
| -0,352 | 2,476 | 2,979 | 2,824 | 2,067 | 1,865 | 2,144 |
| -0,172 | 2,50 | 2,987 | 2,878 | 2,152 | 1,974 | 2,252 |
| -0,007 | 2,546 | 3,010 | 2,932 | 2,237 | 2,067 | 2,329 |
| 0,157 | 2,561 | 3,033 | 2,971 | 2,329 | 2,144 | 2,407 |
| 0,322 | 2,569 | 3,041 | 3,002 | 2,407 | 2,237 | 2,484 |
| 0,486 | 2,577 | 3,048 | 3,025 | 2,507 | 2,314 | 2,577 |
| 0,651 | 2,561 | 3,072 | 3,072 | 2,608 | 2,407 | 2,654 |
| 0,816 | 2,554 | 3,079 | 3,087 | 2,685 | 2,484 | 2,716 |
| 0,973 | 2,569 | 3,072 | 3,118 | 2,739 | 2,569 | 2,770 |
| 1,146 | 2,569 | 3,079 | 3,126 | 2,778 | 2,623 | 2,817 |
| 1,318 | 2,592 | 3,087 | 3,141 | 2,786 | 2,670 | 2,855 |
| 1,490 | 2,615 | 3,095 | 3,164 | 2,809 | 2,724 | 2,886 |
| 1,655 | 2,639 | 3,103 | 3,211 | 2,840 | 2,755 | 2,917 |
| 1,812 | 2,670 | 3,118 | 3,242 | 2,871 | 2,778 | 2,948 |

Таблица 3

Зависимость модуля потерь от циклической частоты для водного раствора суспензии, флокулированной полимером (HEUR) при разных значениях концентрации (мас. %)

| $C, \text{ мас. \%}$ | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,0 | 1,5 | 1,7 |
|----------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\log \omega$ | $\log G'$ | | | | | |
| -1,059 | 2,552 | 3,396 | 2,854 | 1,919 | 1,753 | 2,108 |
| -0,880 | 2,530 | 3,412 | 2,869 | 1,964 | 1,798 | 2,206 |
| -0,716 | 2,545 | 3,442 | 2,899 | 2,025 | 1,859 | 2,266 |
| -0,537 | 2,582 | 3,457 | 2,937 | 2,055 | 1,904 | 2,356 |
| -0,373 | 2,552 | 3,479 | 2,974 | 2,115 | 1,957 | 2,432 |
| -0,194 | 2,582 | 3,487 | 3,020 | 2,175 | 2,010 | 2,507 |
| -0,044 | 2,688 | 3,532 | 3,080 | 2,206 | 2,055 | 2,582 |
| 0,126 | 2,778 | 3,562 | 3,140 | 2,296 | 2,130 | 2,658 |
| 0,298 | 2,809 | 3,592 | 3,201 | 2,356 | 2,206 | 2,718 |
| 0,470 | 2,899 | 3,623 | 3,261 | 2,477 | 2,281 | 2,793 |
| 0,626 | 2,989 | 3,653 | 3,336 | 2,628 | 2,402 | 2,884 |
| 0,791 | 2,974 | 3,683 | 3,396 | 2,748 | 2,507 | 2,974 |
| 0,962 | 3,020 | 3,728 | 3,442 | 2,854 | 2,628 | 3,080 |
| 1,149 | 3,035 | 3,736 | 3,517 | 2,944 | 2,733 | 3,170 |
| 1,313 | 3,050 | 3,758 | 3,547 | 3,035 | 2,824 | 3,276 |
| 1,477 | 3,020 | 3,773 | 3,608 | 3,095 | 2,899 | 3,336 |
| 1,641 | 3,050 | 3,773 | 3,668 | 3,110 | 2,959 | 3,381 |
| 1,791 | 3,110 | 3,773 | 3,698 | 3,110 | 3,050 | 3,396 |

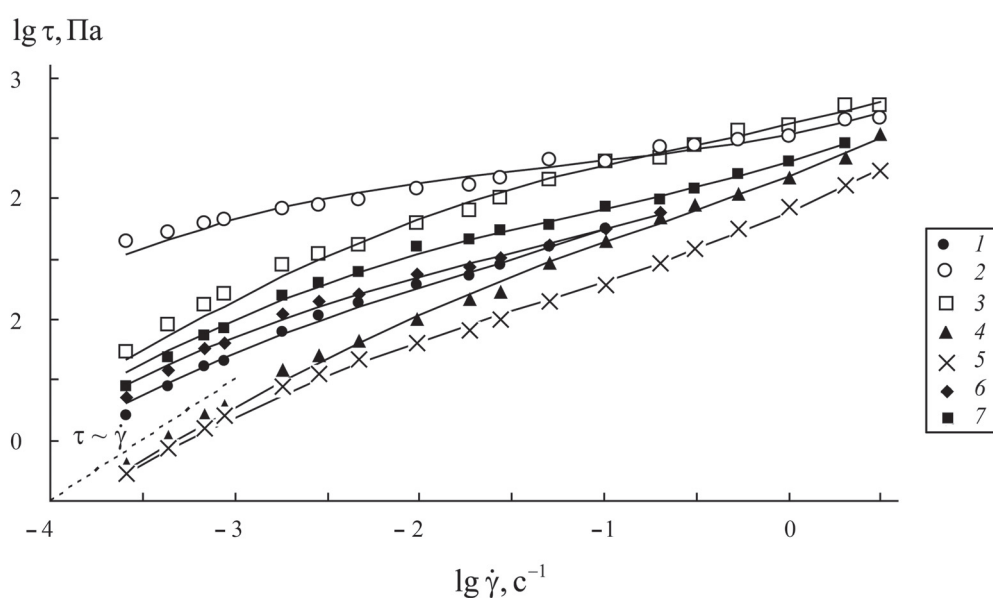


Рис. 1. Кривые течения в двойных логарифмических координатах для суспензии, флокулированной ассоциирующим полимером (HEUR) при концентрации полимера (мас. %): 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,2; 6 – 1,5; 7 – 1,7

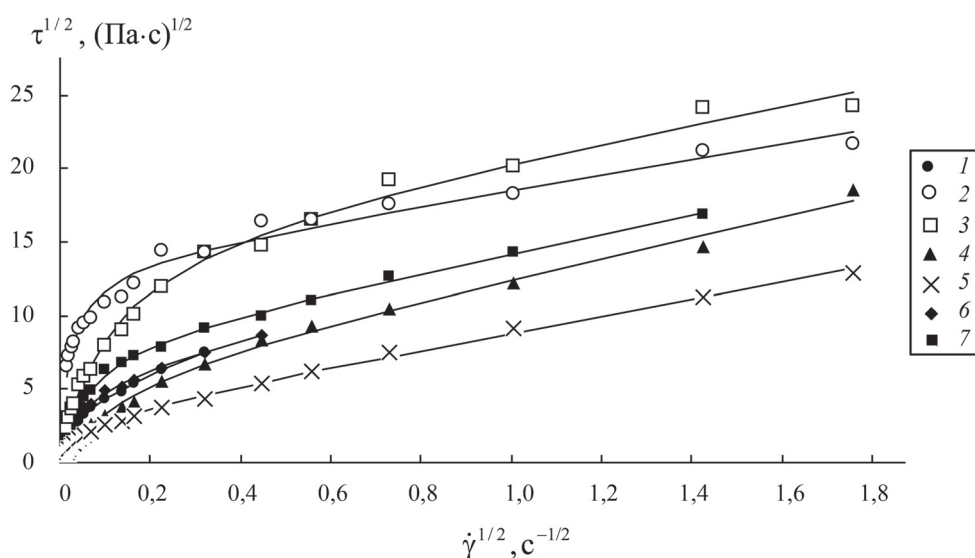


Рис. 2. Кривые течения в корневых координатах для водной суспензии, флокулированной ассоциирующим полимером (HEUR), при концентрации полимера (мас.%): 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,2; 6 – 1,5; 7 – 1,7

Таблица 4

Коэффициенты обобщенного уравнения течения (1) для водного раствора суспензии, флокулированной полимером (HEUR) при разных значениях концентрации полимера

| C, мас.% | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,5 | 1,7 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2} | 4,72 | 13,59 | 16,08 | 6,55 | 3,34 | 5,53 | 8,47 |
| $\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 10,3 | 5,16 | 5,74 | 6,71 | 5,67 | 8,08 | 6,18 |
| $\chi_c^{-1/2}$ | 0,045 | 0,022 | 0,109 | 0,148 | 0,067 | 0,041 | 0,059 |
| $\tau_c^{1/2}/\chi$ | 105,8 | 623,1 | 146,4 | 44,3 | 49,6 | 135,9 | 143,1 |

Таблица 5

Коэффициенты уравнения вязкости (2) для водного раствора суспензии, флокулированной полимером (HEUR) при разных значениях концентрации полимера

| C, мас.% | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,0 | 1,5 | 1,7 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| g', Па ^{1/2} | 20,4 | 33,0 | 32,5 | 13,1 | 11,4 | 18,2 |
| $\eta_\infty'^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 0,827 | 0,843 | 1,91 | 4,04 | 3,07 | 2,99 |
| χ' , с ^{-1/2} | 0,147 | 0,058 | 0,188 | 0,393 | 0,475 | 0,535 |
| g'/ χ' | 138,3 | 573,3 | 172,9 | 33,2 | 24,1 | 33,9 |

Таблица 6

Коэффициенты уравнения упругости (3) для водного раствора суспензии, флокулированной полимером (HEUR) при разных значениях концентрации полимера

| C, мас.% | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 1,0 | 1,5 | 1,7 |
|---|-------|--------|-------|------|------|-------|
| g'', Па ^{1/2} | 22,3 | 54,1 | 28,4 | 7,0 | 6,3 | 15,9 |
| $\eta_\infty''^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 5,57 | 6,65 | 8,70 | 6,45 | 4,66 | 6,45 |
| χ'' , с ^{-1/2} | 0,396 | 0,041 | 0,065 | 0 | 0 | 0,199 |
| g''/ χ'' | 58,7 | 1313,0 | 433,3 | ∞ | ∞ | 79,7 |

В интервале низких значений скорости сдвига, где существует динамическое равновесие между разрывом и восстановлением мостиковых связей, существует тенденция к ньютоновскому течению с постоянной вязкостью η_N . Возможная линейная зависимость $\tau \sim \dot{\gamma}$ представлена пунктирной линией на графике (рис. 2).

Коэффициент $\tau_c^{1/2}$ характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига при условии $\chi \rightarrow 0$. Коэффициент вязкости Кэссона (η_c) равен вязкости системы при полном разрушении исходных агрегатов, т.е. связан с обтеканием отдельных независимых частиц вязкой дисперсионной средой.

Для описания модуля потерь $G''(\omega)$ и модуля накопления $G'(\omega)$ в интервале высоких циклических частот используют уравнения (2) и (3) [1]:

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

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

В интервале низких частот используют уравнения (4) и (5):

$$G'^{1/2} = g_0 \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}), \quad (4)$$

$$G' = g_2 \omega^n. \quad (5)$$

Кроме того, в отдельных случаях при высокой скорости сдвига (или высоких частотах

сдвиговых колебаний) наблюдается участок реологических кривых с практически постоянным значением напряжения сдвига τ (или динамических модулей G'' и G'). Можно допустить, что в этом интервале измерений образец становится гетерогенным, демонстрируя так называемое сдвиговое расслоение. Экспериментальные результаты динамических измерений приведены на рис. 3–6. Аппроксимацию проводили по уравнениям (2) и (3) в интервале, показанном на графиках, методом нелинейной регрессии с суммой квадратов разностей:

$$\text{СКР} = \sum (G^{1/2} - G_p^{1/2})^2.$$

Коэффициенты реологических уравнений приведены в табл. 5, 6. Отметим, что при низких концентрациях полимера кривые $G''(\omega)$ имеют небольшие низкочастотные участки с постоянной величиной G'' . Подобный низкочастотный участок имеется на кривой $G'(\omega)$ при самой низкой концентрации 0,3 мас. %.

Эти интервалы частот исключены из аппроксимации уравнениями (2) и (3). При частоте выше $12,5 \text{ c}^{-1}$ (верхняя граница аппроксимации) на графиках наблюдается изменение характера кривых вплоть до перехода к режиму, где значения G'' и G' становятся постоянными. Используя описание конформаций мостиковой связи из работы [3], интерпретируем характер изменений коэффициентов реологических уравнений по мере увеличения концентрации ассоциирующего полимера.

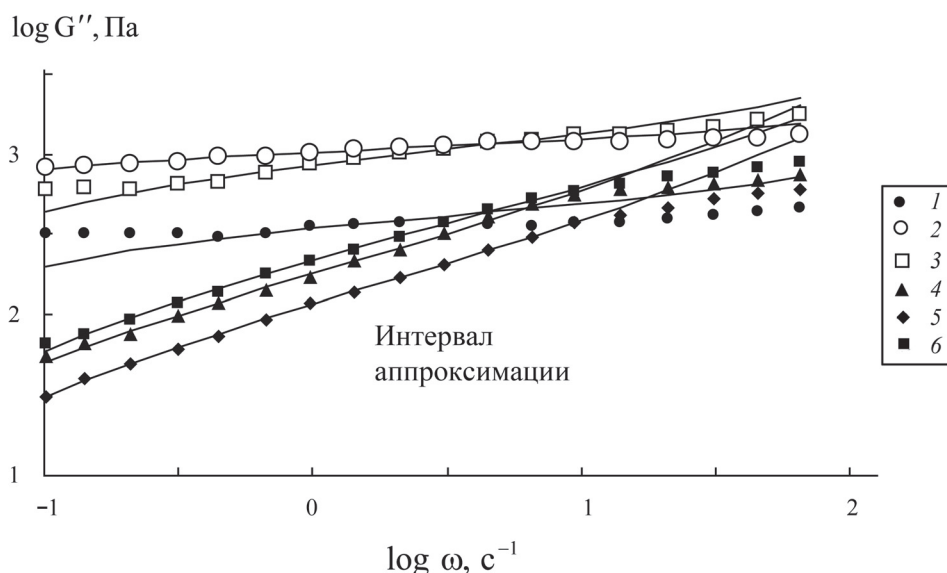


Рис. 3. Частотная зависимость модуля потерь в двойных логарифмических координатах для суспензии, флоккулированной ассоциирующим полимером (HEUR), при концентрации полимера (мас. %): 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 1,7

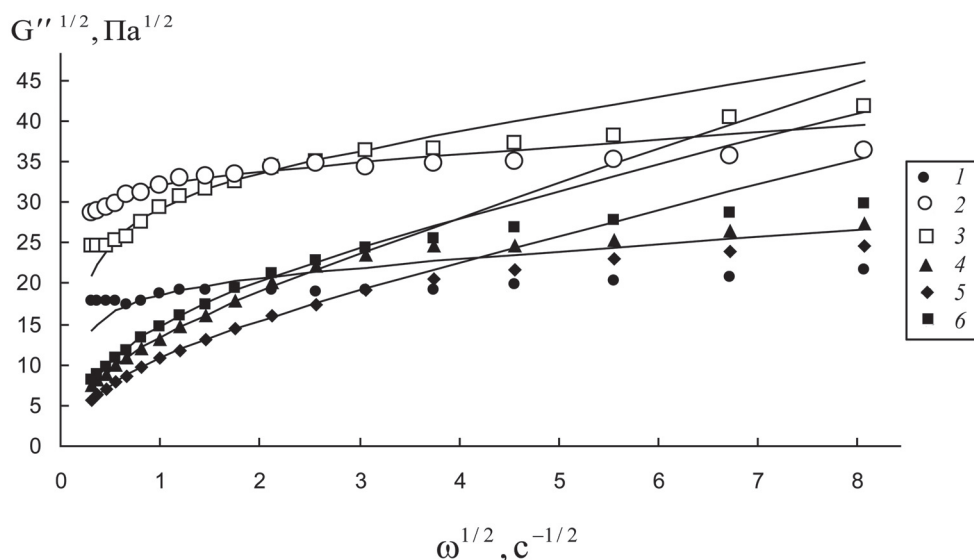


Рис. 4. Частотная зависимость модуля потерь в корневых координатах для суспензии, флокулированной ассоциирующим полимером (HEUR), при концентрации полимера (мас.%): 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 1,7

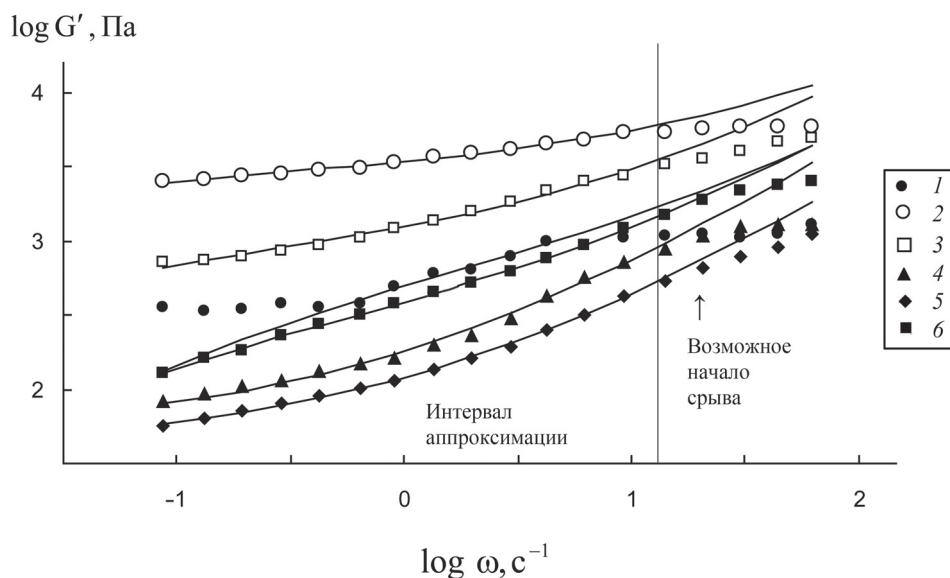


Рис. 5. Частотная зависимость модуля накопления в двойных логарифмических координатах для суспензии, флокулированной ассоциирующим полимером (HEUR), при концентрации полимера мас.%): 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 1,7

Коэффициенты агрегации пропорциональны силе сцепления между частицами [1]:

$$\tau_c^{1/2} \sim F_S^{1/2}; g' \sim F_S^{1/2}; g'' \sim F_S^{1/2}.$$

Чем больше сила сцепления, тем больше средний размер соответствующего агрегата как в сдвиговом течении, так и в сдвиговых колебаниях. Соответственно, увеличиваются значения измеряемых величин τ , G'' , G' . Поскольку при низкой концентрации связь между частицами осуществляется одной макромолекулой, коэффициент агрегации имеет низкое значение. По

мере увеличения концентрации число одномолекулярных мостиков возрастает, что приводит к увеличению коэффициентов агрегации с возможным максимумом при концентрации 0,7 мас.%. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к появлению мостиков из двух макромолекул, ассоциированных с помощью концевых гидрофобных групп. Так как расстояние между частицами увеличивается, появляется возможность разрыва между макромолекулами. Если сила сцепления в ассоциате макромолекул меньше силы сцепления гидрофобной группы с

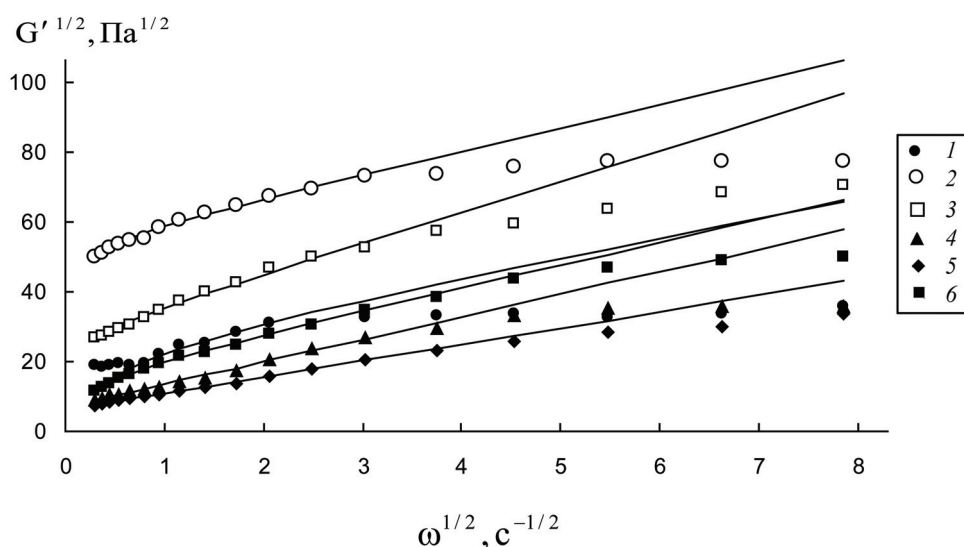


Рис. 6. Частотная зависимость модуля накопления в корневых координатах для суспензии, флоккулированной ассоциирующим полимером (HEUR), при концентрации полимера (мас.%): 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 1,0; 5 – 1,5; 6 – 1,7

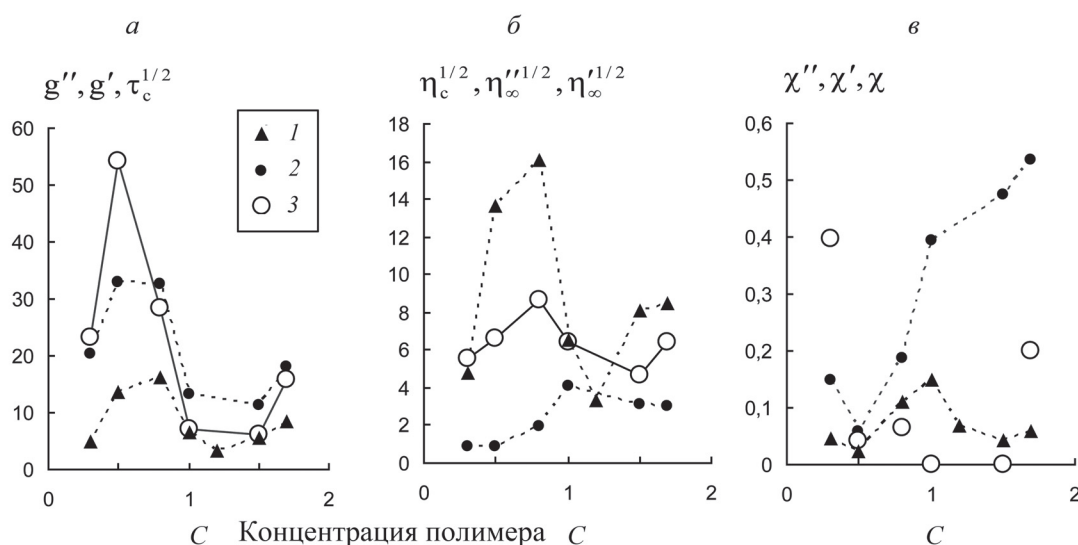


Рис. 7. Коэффициенты реологических уравнений: 1 – (1), 2 – (2), 3 – (3) для разных значений концентрации ассоциирующего полимера (HEUR). Зависимость от концентрации полимера (мас.%) коэффициента: а – агрегации; б – предельной вязкости и упругости; в – компактности

частицей, то коэффициенты агрегации уменьшаются, достигая минимума в интервале концентраций от 1 до 1,5 мас.%. Последующее увеличение концентрации приводит к увеличению числа мостиков из двух ассоциированных макромолекул и соответствующему увеличению коэффициентов агрегации (рис. 7, а).

Предельные значения вязкости $\eta_c^{1/2}$, динамической вязкости $\eta_\infty'^{1/2}$ и динамической упругости $\eta_\infty''^{1/2}$ относятся к предельному случаю разрушения связей между частицами. Тогда вязкость системы определяется потерями энергии при

обтекании частиц и макромолекул вязкой дисперсионной средой (в данном случае водой). Поскольку объемная концентрация полистироловых частиц не изменяется, то вязкость должна возрастать по мере увеличения концентрации полимера в водном растворе с учетом частичной адсорбции полимера на частицах, особенно при большой концентрации (рис. 7, б). Предельная динамическая упругость в такой не агрегированной системе колеблется в пределах $\eta_\infty'^{1/2} = 6,4 \pm 0,9$. Значение предельной динамической упругости $\eta_\infty''^{1/2}$ значительно мень-

ше структурной части динамической упругости g''/χ'' (табл. 6).

Коэффициент компактности χ (или χ' , χ'') пропорционален вероятности спонтанного разрыва мостиковой связи, он стремится к нулю, если такой разрыв невозможен. В таком случае имеется тенденция к образованию в образце сплошной сетки при стремлении скорости сдвига (или частоты колебаний) к нулю. Вероятность разрыва под действием теплового движения должна существенно зависеть от конформации мостиковой связи и характера адсорбции-десорбции гидрофобных групп на поверхности частицы. В данном случае изменения χ , что было бы закономерно, не наблюдается (рис. 7, в).

Представляет интерес связь между характеристиками вязкости при стационарном сдвиговом течении и сдвиговых колебаниях. Структурная часть вязкости представлена первым слагаемым в уравнениях (6) и (7):

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}, \quad (6)$$

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

Для проведения сравнения удобно выбрать значения структурной вязкости при $\dot{\gamma} = 0$ и $\omega = 0$ (рис. 8). Вплоть до высоких значений концентрации полимера наблюдаются хорошая корреляция между значениями структурных частей вязкости для этих двух видов сдвигового течения, а также их близость по величине (рис. 8). При высокой концентрации величина g'/χ' резко уменьшается, что соответствует значительному увеличению χ' по сравнению с величиной χ (рис. 7, в).

Таким образом, сдвиговое разжижение можно объяснить разрушением агрегатов во флокулированной суспензии под действием сдвигового течения, причем такого рода механизм течения распространяется как на стационарное, так и на осциллирующее течение. Интервалы скоростей сдвига и частот, где реологические величины τ , G'' и G' увеличиваются с ростом скорости сдвига или частоты, хорошо описываются уравнениями структурной реологической модели (1)–(3). Участки реологических кривых, где наблюдается тенденция к режиму с постоянной величиной G'' и G' , вероятно, соответствуют гетерогенному состоянию образца, сходному со «сдвиговым расслоением».

Водная суспензия полиуретана

В работе [4] описаны реологические свойства водных дисперсий полиуретана. Частицы имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам (средний диаметр 34 нм, стандартное отклонение ± 15 нм). Суспензия электростатически стабилизирована, заряженные частицы находятся в деионизированной воде. Экспериментальные данные [4] пересчитаны нами и представлены в табл. 7, 8. Результаты проведенной аппроксимации, позволяющие исследовать числовые характеристики и качественные свойства объекта, представлены на рис. 9–12. Коэффициенты реологических уравнений приведены в табл. 9.

При низких концентрациях дисперсной фазы (0,354 г/мл) наблюдается большой разброс экспериментальных точек, что не позволяет использовать реологические уравнения с достаточной надежностью. При высоких концентрациях (0,438 г/мл) изменение динамических модулей с изменением частоты очень мало. Поэтому для аппроксимации нами выбраны образцы с промежуточной концентрацией дисперсной фазы. Зависимость модуля потерь $G''(\omega)$ от частоты хорошо описывается уравнением (2) на отдельных интервалах частот (рис. 9–12). При низкой концентрации (0,385 г/мл) $\chi' = 0$. Это означает, что вероятность разрыва зацеплений под действием теплового движения близка к нулю и имеется тенденция к сплошной сетке зацеплений при нулевой скорости сдвига ($\gamma_0\omega$). При концентрации 0,413 г/мл наблюдаются два участка в полном интервале циклических частот, которые соответствуют двум режимам сдвигового разжижения для двух состояний структуры образца.

Зависимость модуля потерь $G'(\omega)$ от частоты хорошо описывается уравнением (3) при высокой концентрации в интервале высоких частот и уравнением (4) в интервале низких частот. Интервал аппроксимации уравнением (4) увеличивается по мере уменьшения концентрации частиц полиуретана в суспензии.

Суспензия твердых кремниевых сфер

В работе [5] проведено сравнение между реологическими свойствами полимеров и суспензий, в частности, рассмотрены реологические характеристики суспензии твердых кремниевых сфер [8]. Пересчитанные экспериментальные данные [5] для расчета по уравнению (3) представлены в табл. 10, 11. На рис. 13, 14

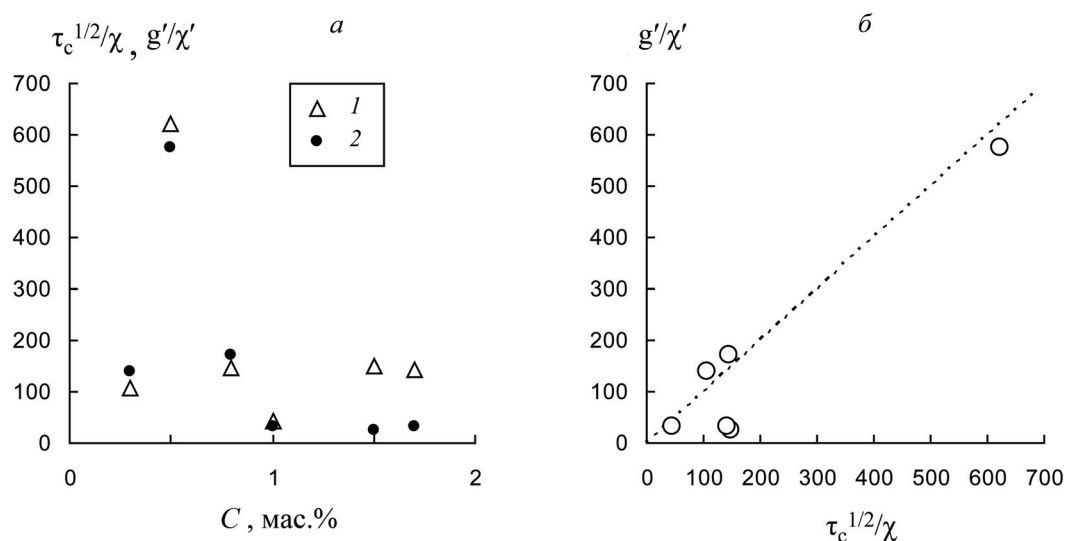


Рис. 8. Связь между структурными частями реологических уравнений: а – зависимость структурных частей вязкости от концентрации ассоциирующего полимера (1 – стационарное течение, 2 – сдвиговые колебания); б – взаимная зависимость структурных частей вязкости при сдвиговых колебаниях и при стационарном сдвиговом течении

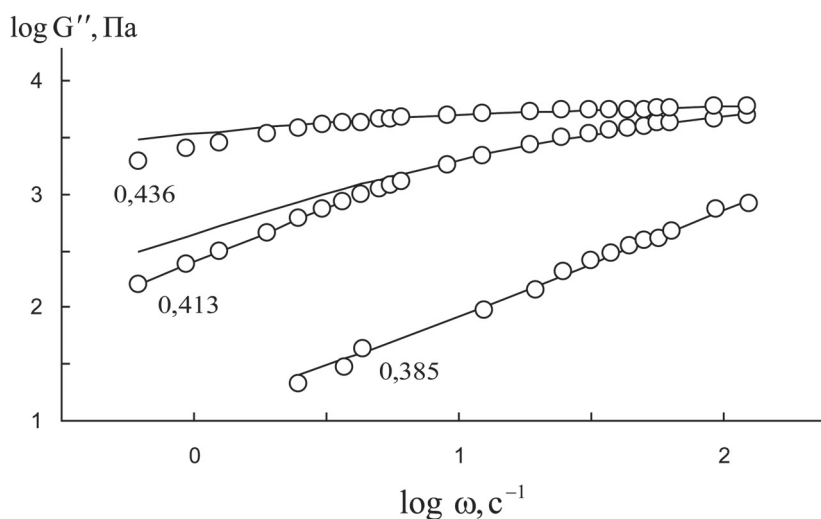


Рис. 9. Частотная зависимость модуля потерь в двойных логарифмических координатах для PU-суспензии в деионизированной воде при деформации 0,02 и концентрации полимера (г/мл), указанной на графике

показаны соответствующие результаты для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при различных объемных концентрациях. В работе [5] высказано предположение, что твердые сферы (hard spheres) не взаимодействуют между собой посредством сил притяжения или отталкивания (кроме прямых столкновений), в такой системе имеют место броуновское движение и гидродинамическое взаимодействие частиц. Будем описывать реологическое поведение данной системы с помощью уравнений структурной реологической модели.

При высокой концентрации (0,670; 0,635 и 0,623) мы использовали аппроксимацию урав-

нением (3), при концентрации 0,615 подходит уравнение (4). При концентрации 0,602 в среднем интервале частот кривая описывается уравнением (4), но на более низких частотах наблюдается зависимость, близкая к квадратичной: $G' = 0,3947 \omega^{1,5964}$. Нужно отметить, что при концентрации 0,670 на высоких частотах наблюдается «срыв» измеряемой величины G' (рис. 14, а). Коэффициенты реологических уравнений приведены в табл. 12. Можно утверждать, что при высокой концентрации дисперсной фазы структурная часть упругости (g''/χ'') значительно превышает упругость, связанную с отдельными частицами ($\eta''_{\infty}{}^{1/2}$). Снижение величины

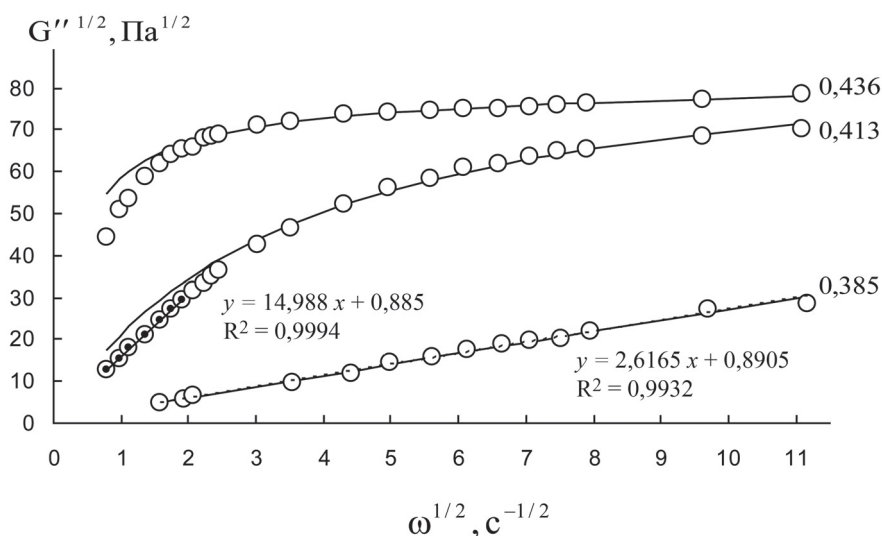


Рис. 10. Частотная зависимость модуля потерь в корневых координатах для PU-суспензии в деионизированной воде при деформации 0,02 и концентрациях суспензии (г/мл), указанных на графике

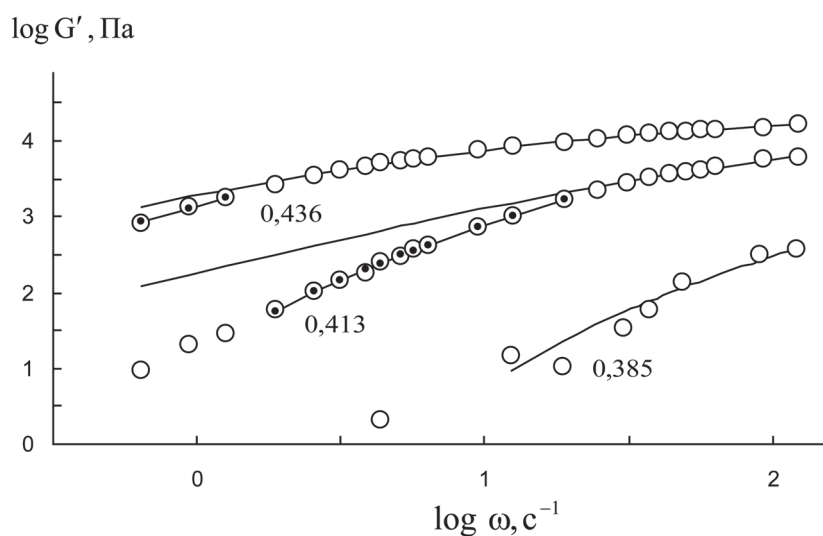


Рис. 11. Частотная зависимость модуля накопления в двойных логарифмических координатах для PU-суспензии в деионизированной воде при деформации 0,02 и концентрации суспензии (г/мл), указанной на графике

G' с ростом частоты (или амплитуды скорости сдвига $\gamma_0\omega$) в рамках структурной модели объясняется разрывом контактов между частицами и уменьшением числа агрегированных частиц в системе. Можно предположить, что при низкой концентрации и частоте структура находится в динамическом равновесии и в среднем не изменяется. Тогда характер функции $G'(\omega)$ зависит от общего упругого поведения всех взаимодействующих частиц.

Для сравнения с вышеприведенными результатами покажем реологические характеристики той же суспензии твердых кремниевых сфер при

стационарном сдвиговом течении (рис. 15, 16, табл. 13). При значениях концентрации в диапазоне от 0,635 до 0,615 кривые вязкости хорошо аппроксимируются обобщенным уравнением течения (1). При концентрации 0,670 кривая течения разделяется на две части с разными коэффициентами обобщенного уравнения течения.

Зависимость коэффициентов обобщенного уравнения течения от концентрации отражает изменение структуры системы: коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ и коэффициент вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$ уменьшаются с падением концентрации, что связано с уменьшением числа агрегирован-

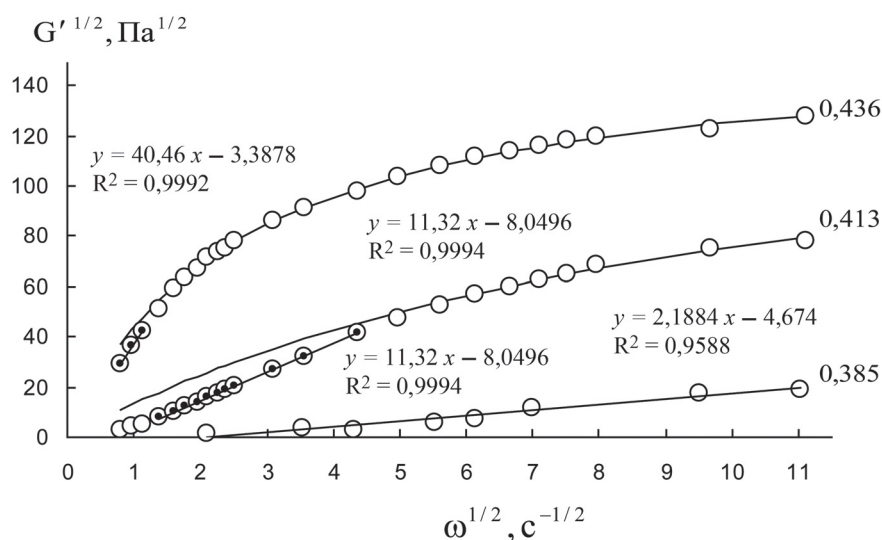


Рис. 12. Частотная зависимость модуля накопления в корневых координатах для PU-суспензии в деионизированной воде при деформации 0,02 и концентрации полимера (г/мл), указанной на графике

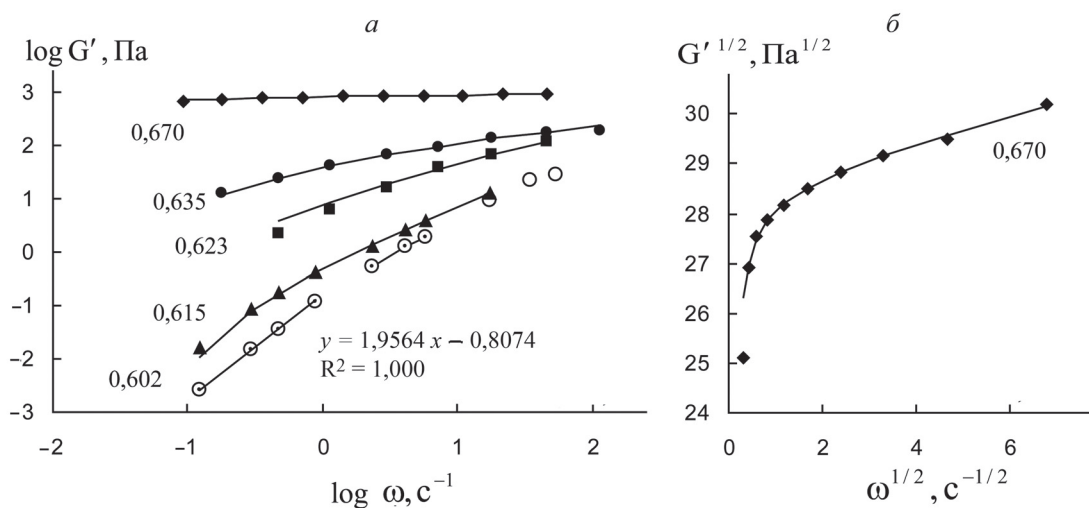


Рис. 13. Зависимость модуля накопления от циклической частоты для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при разных значениях объемной концентрации: *a* – в двойных логарифмических координатах; *б* – в корневых координатах для концентрации 0,67

ных частиц. Коэффициент компактности χ увеличивается, что связано с ростом вероятности спонтанного разрыва контактов между частицами за счет теплового движения. При увеличении концентрации величина χ стремится к нулю, что показывает тенденцию к образованию сплошной сетки частиц при нулевой скорости сдвига.

Отдельно рассмотрим вопрос об упругом поведении суспензии при высокой концентрации дисперсной фазы. Обычно полагают, что система ближе по свойствам к упругому телу, если $G' > G''$ и оба динамических модуля практически постоянны, т.е. не зависят от частоты сдвиговых колебаний.

Действительно, при объемной концентрации 0,67 на графике с двойными логарифмическими координатами (рис. 13) линия зависимости $G'(\omega)$ крайне слабо наклонена к оси частот, однако в корневых координатах хорошо видна зависимость, соответствующая уравнению (3).

На рис. 17 показан характер изменения реологической кривой $G'(\omega)$, если величина коэффициента компактности χ'' задается при расчете. Формально уменьшение коэффициента χ'' приводит к кажущемуся эффекту постоянной величины модуля накопления, хотя в реальном случае ($\chi'' = 0,0265$) происходит

Т а б л и ц а 7

Зависимость модуля потерь от циклической частоты для суспензии полиуретана (PU) в деионизированной воде при разных значениях концентрации

| Объемная концентрация | | | | | |
|-----------------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| 0,436 | | 0,413 | | 0,385 | |
| log ω | log G'' | log ω | log G'' | log ω | log G'' |
| -0,2054 | 3,291 | -0,2054 | 2,201 | 0,3973 | 1,327 |
| -0,0274 | 3,410 | -0,0274 | 2,374 | 0,5685 | 1,478 |
| 0,0959 | 3,453 | 0,0959 | 2,504 | 0,6369 | 1,640 |
| 0,2739 | 3,539 | 0,2739 | 2,655 | 1,0960 | 1,975 |
| 0,3973 | 3,583 | 0,3973 | 2,784 | 1,2880 | 2,158 |
| 0,4863 | 3,609 | 0,4863 | 2,871 | 1,3970 | 2,320 |
| 0,5616 | 3,631 | 0,5616 | 2,935 | 1,5000 | 2,406 |
| 0,6301 | 3,637 | 0,6301 | 3,000 | 1,5750 | 2,482 |
| 0,6986 | 3,663 | 0,6986 | 3,043 | 1,6440 | 2,547 |
| 0,7397 | 3,669 | 0,7397 | 3,086 | 1,6980 | 2,589 |
| 0,7808 | 3,674 | 0,7808 | 3,119 | 1,7530 | 2,612 |
| 0,9589 | 3,701 | 0,9589 | 3,259 | 1,8010 | 2,676 |
| 1,0890 | 3,712 | 1,0890 | 3,334 | 1,9730 | 2,871 |
| 1,2670 | 3,733 | 1,2670 | 3,432 | 2,0960 | 2,913 |
| 1,3900 | 3,739 | 1,3900 | 3,496 | – | – |
| 1,4930 | 3,745 | 1,4930 | 3,528 | – | – |
| 1,5680 | 3,750 | 1,5680 | 3,572 | – | – |
| 1,6370 | 3,750 | 1,6370 | 3,583 | – | – |
| 1,6980 | 3,755 | 1,6980 | 3,604 | – | – |
| 1,7460 | 3,761 | 1,7460 | 3,626 | – | – |
| 1,7940 | 3,766 | 1,7940 | 3,631 | – | – |
| 1,9660 | 3,777 | 1,9660 | 3,669 | – | – |
| 2,0890 | 3,787 | 2,0890 | 3,691 | – | – |

явное увеличение модуля с ростом частоты. Кроме того, тиксотропные явления в концентрированной суспензии также могут приводить к завышенным значениям G' в интервале низких значений амплитуды скорости сдвига ($\gamma_0\omega$).

В структурной реологической модели уменьшение коэффициента χ'' демонстрирует тенденцию к образованию сплошной сетки частиц. По мере увеличения концентрации упругие агрегаты становятся более рыхлыми, охватывая все больший объем образца. Соответственно, увели-

чивается структурная часть упругости $\tau_c^{1/2}/\chi''$, а суспензия становится «более упругой».

Суспензия латекса полибутил акрилат-стирол, стабилизированного смесью ионных и неионных поверхностно-активных веществ

В работе [5] дано описание реологического поведения суспензии латекса полибутил акрилат-стирол, стабилизированного смесью ионных и неионных поверхностно-активных веществ. Аппроксимированные нами данные представле-

Т а б л и ц а 8

**Зависимость модуля накопления от циклической частоты для суспензии полиуретана (ПУ)
в деионизированной воде при разных значениях концентрации**

| Объемная концентрация | | | | | |
|-----------------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| 0,436 | | 0,413 | | 0,385 | |
| log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' |
| -0,1934 | 2,922 | -0,1934 | 0,9607 | 0,6415 | 0,3236 |
| -0,0236 | 3,118 | -0,0236 | 1,320 | 1,094 | 1,157 |
| 0,1038 | 3,248 | 0,1038 | 1,467 | 1,271 | 1,009 |
| 0,2736 | 3,412 | 0,2736 | 1,778 | 1,483 | 1,516 |
| 0,4080 | 3,542 | 0,4080 | 2,006 | 1,575 | 1,761 |
| 0,5000 | 3,608 | 0,50 | 2,169 | 1,688 | 2,124 |
| 0,5849 | 3,657 | 0,5849 | 2,268 | 1,958 | 2,497 |
| 0,6415 | 3,706 | 0,6415 | 2,399 | 2,085 | 2,562 |
| 0,7122 | 3,738 | 0,7123 | 2,480 | – | – |
| 0,7547 | 3,755 | 0,7547 | 2,562 | – | – |
| 0,8042 | 3,787 | 0,8042 | 2,627 | – | – |
| 0,9811 | 3,869 | 0,9811 | 2,856 | – | – |
| 1,1010 | 3,918 | 1,101 | 3,019 | – | – |
| 1,2780 | 3,984 | 1,278 | 3,232 | – | – |
| 1,3910 | 4,033 | 1,392 | 3,346 | – | – |
| 1,4980 | 4,065 | 1,497 | 3,444 | – | – |
| 1,5750 | 4,098 | 1,575 | 3,509 | – | – |
| 1,6460 | 4,114 | 1,646 | 3,559 | – | – |
| 1,7030 | 4,131 | 1,703 | 3,592 | – | – |
| 1,7520 | 4,147 | 1,752 | 3,624 | – | – |
| 1,8020 | 4,155 | 1,802 | 3,673 | – | – |
| 1,9720 | 4,179 | 1,972 | 3,755 | – | – |
| 2,0920 | 4,212 | 2,092 | 3,787 | – | – |

ны в табл. 14. На рис. 18 показана частотная зависимость модуля накопления для этой суспензии в корневых координатах.

Аппроксимацию реологических кривых проводили с помощью уравнения (3), за исключением участка высоких частот, где возможен переход к явлению «срыва», а также участка низких частот при низких значениях концентрации, где наблюдается большой разброс данных. Коэффициенты, рассчитанные по уравнению (3), приведены в табл. 15.

По мере увеличения объемной концентрации увеличиваются коэффициент агрегации g'' и структурная часть упругости g''/χ'' , а предельная динамическая упругость $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$ и коэффициент компактности χ'' уменьшаются. Таким образом, при повышении концентрации увеличивается вклад структурной упругости в общую упругость системы.

Для более полного анализа формы реологических кривых результаты представлены в координатах динамическая упругость – частота

Т а б л и ц а 9

Коэффициенты уравнений для модуля потерь (2) и модуля накопления (3), (4) РУ суспензии в деионизированной воде при сдвиговой деформации 0,02 и температуре 20 °С

| Динамическая вязкость, G'' , η' , уравнение (2) | | | динамическая упругость G' , η'' , уравнение (3) | | | Упругость G' при низких частотах, уравнение (4) | | |
|---|--------------------------|---------|---|---------------------------|----------|--|-------------------|------------------|
| g' | $\eta'_{\infty}{}^{1/2}$ | χ' | g'' | $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$ | χ'' | g_0'' | $\Delta G'^{1/2}$ | $\omega_0^{1/2}$ |
| объемная концентрация 0,436 | | | | | | | | |
| 77,4 | 0,255 | 0,328 | 195,5 | 0 | 0,609 | 40,5 | 3,39 | 0,084 |
| объемная концентрация 0,413 | | | | | | | | |
| 93,5 | 0 | 3,43 | 158,3 | 0 | 2,61 | 11,3 | 8,05 | 0,711 |
| объемная концентрация 0,385 | | | | | | | | |
| 0,891 | 2,62 | 0 | – | – | – | 2,19 | 4,67 | 2,14 |

Т а б л и ц а 10

Зависимость модуля накопления от циклической частоты для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при разных значениях объемной концентрации

| Объемная концентрация | | | | | | | | | |
|-----------------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|--------------|----------|
| 0,67 | | 0,635 | | 0,623 | | 0,615 | | 0,602 | |
| log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' |
| -1,0330 | 2,80 | -0,7469 | 1,08 | -0,3256 | 0,34 | -0,9155 | -1,80 | -0,9155 | -2,60 |
| -0,7470 | 2,86 | -0,3256 | 1,36 | 0,0620 | 0,80 | -0,5279 | -1,06 | -0,5278 | -1,84 |
| -0,4441 | 2,88 | 0,0620 | 1,60 | 0,4834 | 1,20 | -0,3256 | -0,76 | -0,3256 | -1,44 |
| -0,1487 | 2,89 | 0,4834 | 1,80 | 0,8541 | 1,56 | -0,0559 | -0,38 | -0,0559 | -0,92 |
| 0,1463 | 2,90 | 0,8541 | 1,96 | 1,2500 | 1,82 | 0,3738 | 0,10 | 0,3738 | -0,28 |
| 0,4496 | 2,91 | 1,2500 | 2,12 | 1,6630 | 2,06 | 0,6182 | 0,40 | 0,6182 | 0,08 |
| 0,7530 | 2,92 | 1,6630 | 2,24 | – | – | 0,7699 | 0,56 | 0,7699 | 0,28 |
| 1,0390 | 2,93 | 2,0590 | 2,26 | – | – | 1,2420 | 1,10 | 1,2420 | 0,96 |
| 1,3430 | 2,94 | – | – | – | – | – | – | 1,5450 | 1,34 |
| 1,6630 | 2,96 | – | – | – | – | – | – | 1,7310 | 1,42 |

Т а б л и ц а 11

Зависимость вязкости от скорости сдвига для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при разных значениях объемной концентрации

| Объемная концентрация | | | | | | | |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|------------|
| 0,67 | | 0,635 | | 0,623 | | 0,615 | |
| log $\dot{\gamma}$ | log η | log $\dot{\gamma}$ | log η | log $\dot{\gamma}$ | log η | log $\dot{\gamma}$ | log η |
| -2,5200 | 4,047 | -2,520 | 1,9520 | -2,0410 | 1,1900 | -1,4010 | 0,2857 |
| -2,2150 | 3,762 | -2,040 | 1,9520 | -1,5320 | 1,1660 | -1,1980 | 0,2857 |
| -2,0980 | 3,619 | -1,532 | 1,8090 | -1,0230 | 1,1190 | -0,8779 | 0,2143 |

Окончание табл. 11

| Объемная концентрация | | | | | | | |
|-----------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| 0,67 | | 0,635 | | 0,623 | | 0,615 | |
| $\log \dot{\gamma}$ | $\log \eta$ | $\log \dot{\gamma}$ | $\log \eta$ | $\log \dot{\gamma}$ | $\log \eta$ | $\log \dot{\gamma}$ | $\log \eta$ |
| -1,6920 | 3,262 | -1,023 | 1,6190 | -0,5290 | 1,0240 | -0,5000 | 0,1904 |
| -1,4880 | 3,095 | -0,5290 | 1,2860 | -0,0349 | 0,7860 | -0,0785 | 0,0595 |
| -1,2260 | 2,809 | -0,0349 | 1,0000 | 0,4593 | 0,5357 | 0,3721 | -0,0476 |
| -0,8779 | 2,476 | 0,5756 | 0,6190 | 0,9389 | 0,2262 | 0,8227 | -0,2262 |
| -0,6017 | 2,238 | 1,0410 | 0,2857 | 1,4180 | -0,0476 | 1,3460 | -0,4524 |
| -0,3255 | 1,976 | 1,5640 | -0,0238 | 1,9270 | -0,3809 | 1,7090 | -0,6190 |
| 0,0232 | 1,714 | 2,0140 | -0,3333 | – | – | 2,0720 | -0,8095 |
| 0,3139 | 1,476 | – | – | – | – | – | – |
| 0,6337 | 1,190 | – | – | – | – | – | – |
| 0,9099 | 1,0 | – | – | – | – | – | – |
| 1,1860 | 0,786 | – | – | – | – | – | – |
| 1,5060 | 0,5238 | – | – | – | – | – | – |
| 1,7960 | 0,3333 | – | – | – | – | – | – |
| 2,0870 | 0,1429 | – | – | – | – | – | – |

Таблица 12

Коэффициенты уравнения упругости (3) для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм

| Φ , об. % | 67 | 63,5 | 62,3 | C , об. % | 61,5 | 60,2 |
|---|-------|-------|------|-------------------|-------|-------|
| g'' , Па ^{1/2} | 28,5 | 12,3 | 21,8 | g''_0 | 0,888 | 0,739 |
| $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 0,269 | 0,403 | 0 | $\Delta G'^{1/2}$ | 0,204 | 0,411 |
| χ'' , с ^{-1/2} | 0,013 | 1,19 | 7,06 | $\omega_0^{1/2}$ | 0,23 | 0,556 |
| g''/χ'' | 1078 | 10,4 | 3,09 | – | – | – |

Таблица 13

Коэффициенты обобщенного уравнения течения (1) для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм

| Φ , об. % | 67 | 63,5 | 62,3 | 61,5 | 67* |
|--|-------|-------|-------|-------|----------|
| $\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2} | 8,11 | 3,99 | 3,88 | 3,09 | 8,14 |
| $\eta_c^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 0,460 | 0,315 | 0,289 | 0,163 | 0,605 |
| χ_c^{-2} | 0,186 | 0,377 | 0,820 | 2,42 | 0 |
| $\tau_c^{1/2}/\chi$ | 43,5 | 10,6 | 4,73 | 1,28 | ∞ |

* Колонка, содержащая значения коэффициентов для участка скоростей сдвига ниже 1 с⁻¹.

Т а б л и ц а 14

Зависимость модуля накопления от циклической частоты для латекса полибутил акрилат-стирол, стабилизированного смесью ионных и неионных поверхностно-активных веществ при разных значениях объемной концентрации

| | | | | |
|---------|--------|--------|---------|---------|
| Φ | 0,452 | 0,437 | 0,426 | 0,421 |
| log ω | log G' | log G' | log G' | log G' |
| -2 | 1,705 | 1,007 | -0,4698 | - |
| -1,755 | 1,758 | 1,114 | -0,4161 | - |
| -1,494 | 1,785 | 1,289 | 0,2282 | - |
| -1,250 | 1,812 | 1,342 | 0,4295 | - |
| -0,9959 | 1,839 | 1,423 | 0,6040 | -0,819 |
| -0,7510 | 1,852 | 1,503 | 0,7517 | -0,0268 |
| -0,4898 | 1,859 | 1,557 | 0,9127 | 0,0537 |
| -0,2449 | 1,866 | 1,584 | 1,047 | 0,3221 |
| 0,0245 | 1,893 | 1,624 | 1,141 | 0,5503 |
| 0,2694 | 1,899 | 1,671 | 1,235 | 0,7651 |
| 0,5224 | 1,906 | 1,691 | 1,342 | 0,8859 |
| 0,7755 | 1,913 | 1,732 | 1,436 | 1,007 |
| 1,028 | 1,919 | 1,758 | 1,517 | 1,168 |
| 1,282 | 1,919 | 1,772 | 1,570 | 1,302 |
| 1,510 | 1,933 | 1,805 | 1,651 | 1,423 |
| 1,771 | 1,946 | 1,812 | 1,678 | 1,517 |
| 2,024 | 1,946 | 1,825 | 1,732 | 1,557 |

Т а б л и ц а 15

Коэффициенты уравнения упругости (3) для суспензии латекса полибутил акрилат-стирол, стабилизированного смесью ионных и неионных поверхностно-активных веществ

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Φ, об. | 0,452 | 0,437 | 0,426 | 0,421 |
| $g'', \text{Па}^{1/2}$ | 8,92 | 7,18 | 5,57 | 4,62 |
| $\eta''_{\infty}^{1/2}, (\text{Па}\cdot\text{с})^{1/2}$ | 0,069 | 0,174 | 0,293 | 0,303 |
| $\chi'', \text{с}^{-1/2}$ | 0,025 | 0,127 | 0,615 | 2,02 |
| g''/χ'' | 353,5 | 56,7 | 9,04 | 2,29 |

Т а б л и ц а 16

Зависимость модуля накопления от циклической частоты для водных суспензий сферических частиц полистиролового (PS) латекса при разных значениях объемной концентрации

| Φ | | | | | | | |
|--------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| 0,560 | | 0,551 | | 0,533 | | 0,486 | |
| log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' |
| -1,223 | 1,226 | -1,223 | -0,6547 | -0,1074 | -2,178 | 0,4957 | 0,4958 |
| -1,025 | 1,262 | -1,025 | -0,3691 | 0,0909 | -1,643 | 0,6942 | 0,6942 |

Окончание табл. 16

| Ф | | | | | | | |
|--------------|--------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|--------|
| 0,560 | | 0,551 | | 0,533 | | 0,486 | |
| log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' | log ω | log G' |
| -0,8181 | 1,286 | -0,818 | -0,0238 | 0,2892 | -1,333 | 0,8843 | 0,8842 |
| -0,6198 | 1,309 | -0,6198 | 0,1905 | 0,4959 | -0,9408 | 1,099 | 1,099 |
| -0,4049 | 1,345 | -0,4049 | 0,3809 | 0,6942 | -0,6667 | 1,281 | 1,280 |
| -0,2066 | 1,381 | -0,2066 | 0,5476 | 0,8843 | -0,3809 | 1,487 | 1,487 |
| 0 | 1,417 | 0 | 0,6667 | 1,099 | -0,1190 | 1,686 | 1,685 |
| 0,1983 | 1,428 | 0,1983 | 0,7619 | 1,281 | 0,0952 | 1,884 | 1,884 |
| 0,3884 | 1,452 | 0,3967 | 0,8571 | 1,487 | 0,2738 | 2,083 | 2,082 |
| 0,5868 | 1,476 | 0,5868 | 0,9286 | 1,686 | 0,4167 | 2,281 | 2,280 |
| 0,7851 | 1,5 | 0,7934 | 0,9881 | 1,884 | 0,5119 | 2,479 | 2,479 |
| 0,9917 | 1,512 | 0,9917 | 1,047 | 2,083 | 0,6428 | – | – |
| 1,190 | 1,547 | 1,190 | 1,083 | – | – | – | – |
| 1,388 | 1,559 | 1,388 | 1,143 | – | – | – | – |
| 1,587 | 1,583 | 1,595 | 1,190 | – | – | – | – |
| 1,785 | 1,619 | 1,785 | 1,238 | – | – | – | – |
| 1,983 | 1,666 | 1,992 | 1,297 | – | – | – | – |
| 2,190 | 1,714 | 2,190 | 1,381 | – | – | – | – |
| 2,380 | 1,786 | 2,380 | 1,547 | – | – | – | – |

Таблица 17

Зависимость модуля накопления и модуля потерь от циклической частоты для водных суспензий сферических частиц полистиролового (PS) латекса при концентрации, равной 0,547

| | | | | | | | | |
|--------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| log ω | -1,124 | -0,9256 | -0,7274 | -0,5124 | -0,3141 | -0,1074 | 0,0909 | 0,2893 |
| log G' | -1,274 | -0,9643 | -0,4286 | -0,2381 | -0,0357 | 0,2262 | 0,3809 | 0,5476 |
| log ω | 0,4958 | 0,6942 | 0,8843 | 1,0826 | 1,281 | 1,487 | 1,686 | 1,884 |
| log G' | 0,6190 | 0,7262 | 0,7857 | 0,8571 | 0,9048 | 0,9524 | 1 | 1,071 |
| log ω | 2,083 | 2,281 | 2,487 | – | – | – | – | – |
| log G' | 1,143 | 1,262 | 1,452 | – | – | – | – | – |
| log ω | -1,196 | -1,004 | -0,8273 | -0,6426 | -0,4498 | -0,2651 | -0,0723 | 0,1044 |
| log G' | 0,1938 | -0,1376 | 0,0449 | 0,1994 | 0,2977 | 0,3820 | 0,4803 | 0,4944 |
| log ω | 0,2811 | 0,4739 | 0,6506 | 0,8434 | 1,028 | 1,213 | 1,405 | 1,574 |
| log G' | 0,5295 | 0,5365 | 0,5646 | 0,5926 | 0,6489 | 0,7191 | 0,8033 | 0,8736 |
| log ω | 1,767 | 1,9438 | 2,136 | – | – | – | – | – |
| log G' | 1,070 | 1,211 | 1,084 | – | – | – | – | – |

$(\log \eta'' - \log \omega)$, как показано на рис. 19, а. Как упомянуто в работе [6], имеется возможность построить обобщенную кривую для суспензий с разной концентрацией дисперсной фазы. Действительно, преобразуя уравнение (3), получим выражение:

$$\frac{\eta''^{1/2} - \eta_{\infty}''^{1/2}}{\eta''^{1/2}(0) - \eta_{\infty}''^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi'')\omega^{1/2}}, \quad (8)$$

где $\eta''^{1/2}(0) = (g''/\chi'') + \eta_{\infty}''^{1/2}$.

Можно получить следующее приближенное выражение при условии, что измеряемая величина намного больше той же величины, рассчитанной для бесконечно большой скорости сдвига или частоты колебаний, т.е. $\eta_{\infty}''^{1/2} \ll \eta''^{1/2}$:

$$\frac{\eta''^{1/2}}{\eta''^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi'')\omega^{1/2}}. \quad (9)$$

Представим экспериментальные данные, используя уравнение (9), в виде обобщенной реологической кривой в приведенных координатах $(\log(\eta''/\eta''(0)) - \log \omega/\chi'')$, как показано на рис. 19, б. Показано, что экспериментальные точки группируются в виде одной кривой в случае, когда величина $\eta_{\infty}''^{1/2}$ достаточно мала по сравнению с экспериментальным значением $\eta''^{1/2}(\omega)$.

Водная суспензия полистиролового латекса

В работе [6] рассмотрено вязкоупругое поведение водных суспензий сферических частиц полистиролового латекса (PS). Частицы суспензии хорошо диспергированы и электростатически стабилизированы. Предполагается, что под действием сдвига возникает упорядоченная структура, а броуновское движение частиц (диаметром около 200 нм) восстанавливает первоначальное изотропное состояние суспензии. При концентрации 0,45 и ниже значения величины G' испытывают значительный разброс, затрудняющий обработку результатов. Аппроксимация функции модуля накопления $G'(\omega)$ проводилась нами для объемных концентраций от 0,4864 до 0,56. Экспериментальные данные [6] представлены в табл. 16, 17.

Результаты аппроксимации экспериментальных данных [6] показаны на рис. 20–23. Аппроксимацию экспериментальных данных [6] проводили по уравнениям структурной реологической модели (2)–(4), коэффициенты приведены в табл. 18, 19.

Для выбора нужного интервала аппроксимации и более наглядного представления данных нами выбраны три вида графиков: $G'^{1/2}(\omega^{1/2})$, $\log G'(\log \omega)$ и $\log \eta''(\log \omega)$. Кривая при высокой концентрации (0,56) полностью описывается уравнением (3), при других значениях концентрации (0,5511 и 0,533) на реологических кривых можно выделить участки высоких и низких частот, которые описываются уравнениями (3) и (4) соответственно. При более низкой концентрации (0,4864) можно выделить средний участок частот, где наблюдается линейная зависимость (4). Линейные зависимости хорошо видны на графиках с корневыми координатами (рис. 21), где также показаны уравнения трендов и коэффициенты детерминации R^2 .

Рассмотрим поведение коэффициентов реологических уравнений (табл. 18) в рамках структурной реологической модели. В левой части табл. 18 показаны коэффициенты уравнения (3), которое описывает упругость системы, в которой предполагается разрушение агрегатов частиц с увеличением частоты сдвиговых колебаний. По мере увеличения объемной концентрации Φ монотонно увеличивается отвечающий за агрегацию частиц коэффициент g'' , уменьшается коэффициент χ'' (пропорциональный вероятности спонтанного разрыва контактов между частицами) и увеличивается структурная часть упругости g''/χ'' , которая обусловлена суммарной упругостью агрегатов частиц. Упругость, обусловленная отдельными частицами, представлена коэффициентом $\eta_{\infty}''^{1/2}$, она намного меньше структурной части упругости g''/χ'' . В правой части табл. 18 показаны коэффициенты уравнения (4) для низких значений концентрации и частот сдвиговых колебаний. Уравнение (4) описывает поведение системы, структура которой предположительно не изменяется с частотой.

Отдельно рассмотрим вязкоупругое поведение при концентрации 0,547, представленное на рис. 22, 23, чтобы сравнить вязкие и упругие характеристики суспензии. На графиках с корневыми координатами можно выделить участки низких и высоких частот, которые описываются разными реологическими уравнениями (рис. 22). На рис. 23 легко видеть отклонения от расчетных кривых на максимально высокой частоте и промежуточный участок псевдоплато на кривой $\log G''(\log \omega)$. Коэффициенты реологических уравнений представлены в табл. 19.

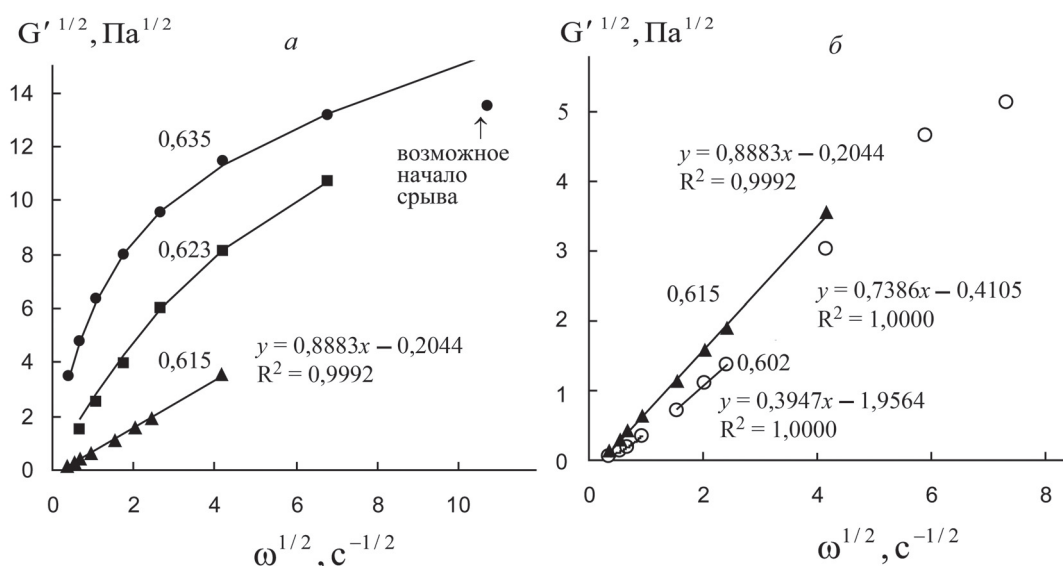


Рис. 14. Зависимость модуля накопления от циклической частоты для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при разных значениях объемной концентрации: в корневых координатах: а – 0,635; 0,623; 0,615; б – 0,615; 0,602

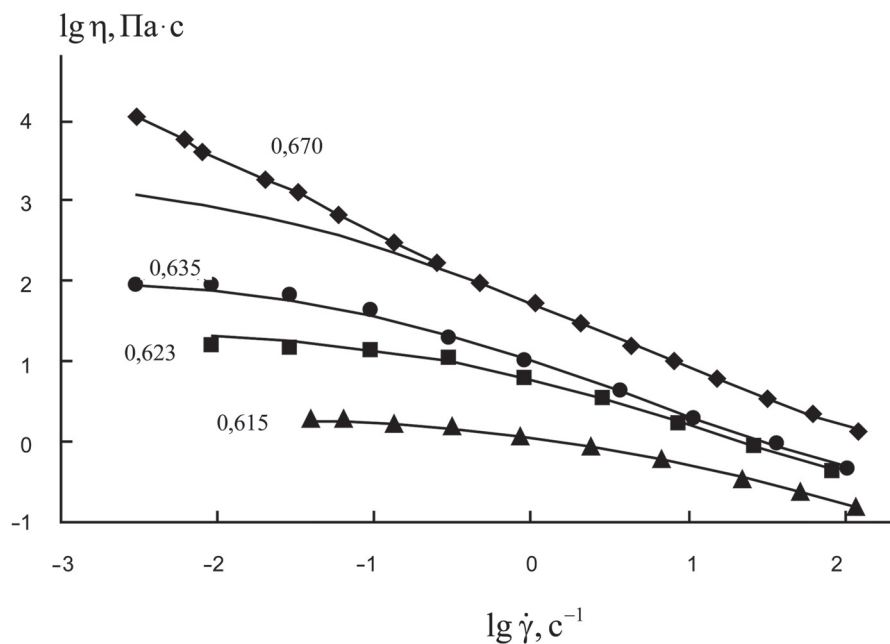


Рис. 15. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при разных значениях объемной концентрации: 0,670; 0,635; 0,623; 0,615; 0,602

Суспензия стеклянных сфер в силиконовом масле

В работе [7] представлены зависимости динамических модулей от частоты для суспензии стеклянных сфер диаметром 10,4 мкм в силиконовом масле АК106 (вязкость 103 Па с при 25 °С). Из-

мерения суспензии с объемной концентрацией 0,45 проводили при малой амплитуде деформации, т.е. в режиме линейной вязкоупругости. Экспериментальные данные [7] аппроксимированы нами для расчетов (табл. 20) и показаны на рис. 24, а в двойных логарифмических координатах.

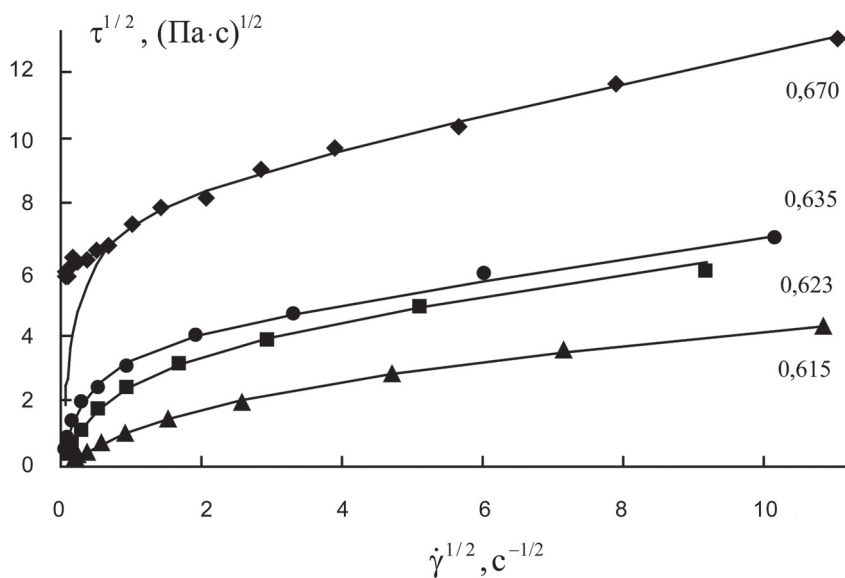


Рис. 16. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига в корневых координатах для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при разных значениях объемной концентрации: 0,670; 0,635; 0,623; 0,615; 0,602

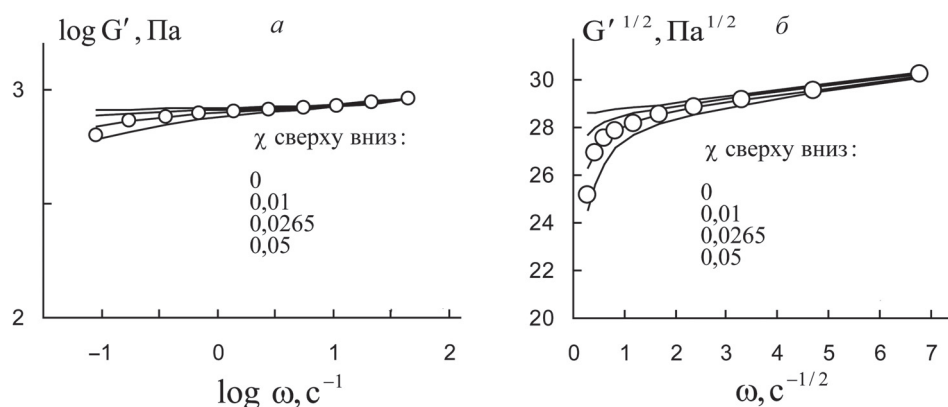


Рис. 17. Зависимость модуля накопления от циклической частоты для суспензии твердых кремниевых сфер диаметром 49 нм при объемной концентрации 0,67 и при изменении коэффициента χ : *a* – в двойных логарифмических координатах; *б* – в корневых координатах

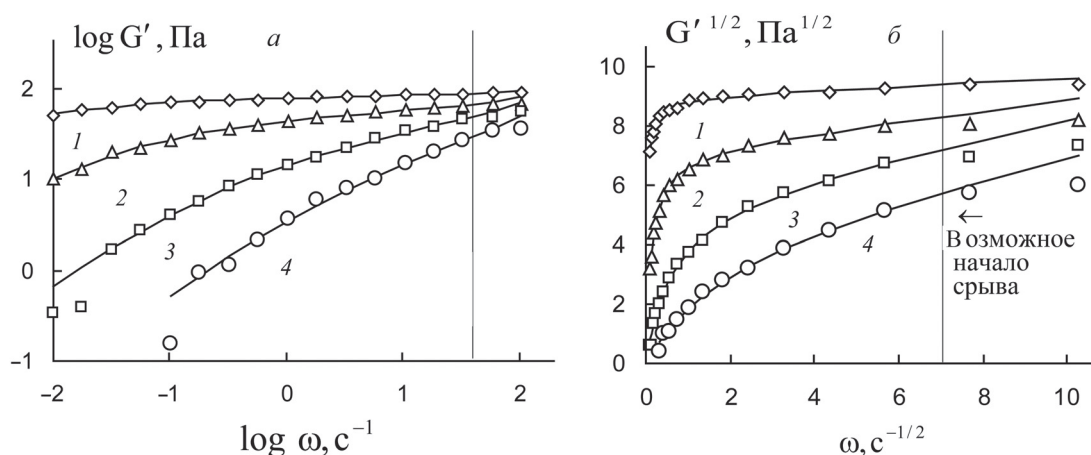


Рис. 18. Зависимость модуля накопления от циклической частоты (*a* – в двойных логарифмических координатах; *б* – в корневых координатах) для суспензии латекса полибутил акрилат-стирол, стабилизированного смесью ионных и неионных поверхностно-активных веществ, при значениях объемной концентрации: 0,452 (1); 0,437 (2); 0,426 (3); 0,421 (4)

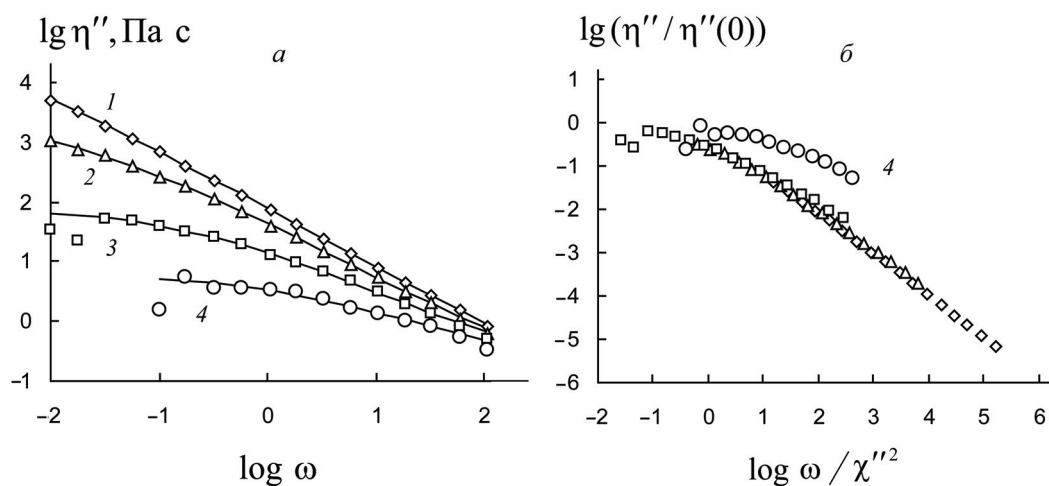


Рис. 19. Зависимость динамической упругости от циклической частоты (*a* – в двойных логарифмических координатах; *б* – в приведенных координатах) для суспензии латекса полибутил акрилат-стирол, стабилизированного смесью ионных и неионных поверхностно-активных веществ, при значениях объемной концентрации: 0,452 (1); 0,437 (2); 0,426 (3); 0,421 (4)

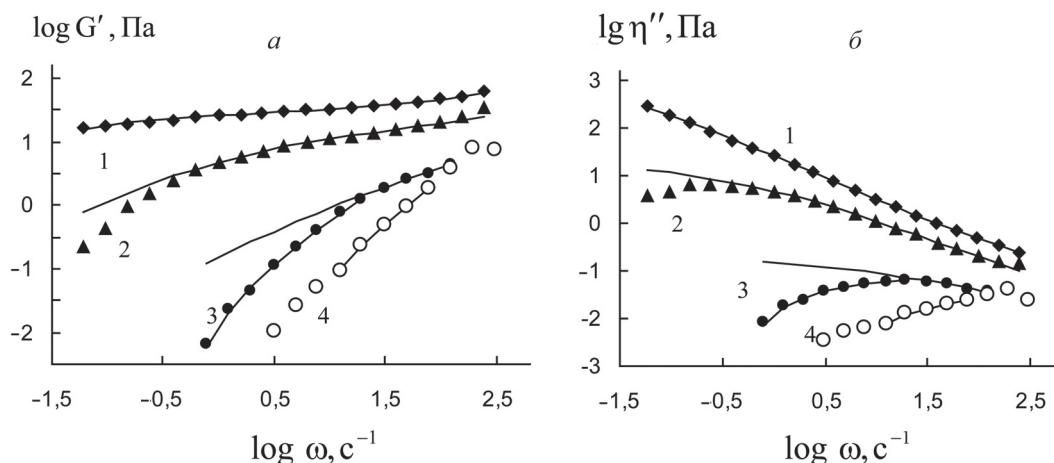


Рис. 20. Вязкоупругое поведение суспензии полистиролового латекса (*a* – зависимость модуля накопления от циклической частоты в логарифмических координатах; *б* – зависимость динамической упругости от частоты в логарифмических координатах) при значениях объемной концентрации: 0,56 (1); 0,5511 (2); 0,533 (3); 0,4864 (4)

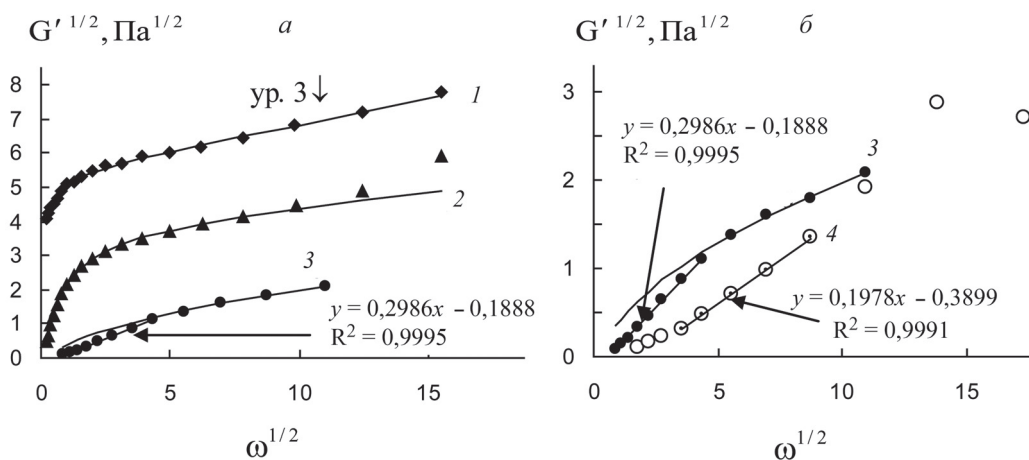


Рис. 21. Зависимость модуля накопления от частоты в корневых координатах для суспензии полистиролового латекса при разных значениях объемной концентрации: *a* – 0,56 (1); 0,5511 (2); 0,533 (3); *б* – 0,533 (3); 0,4864 (4)

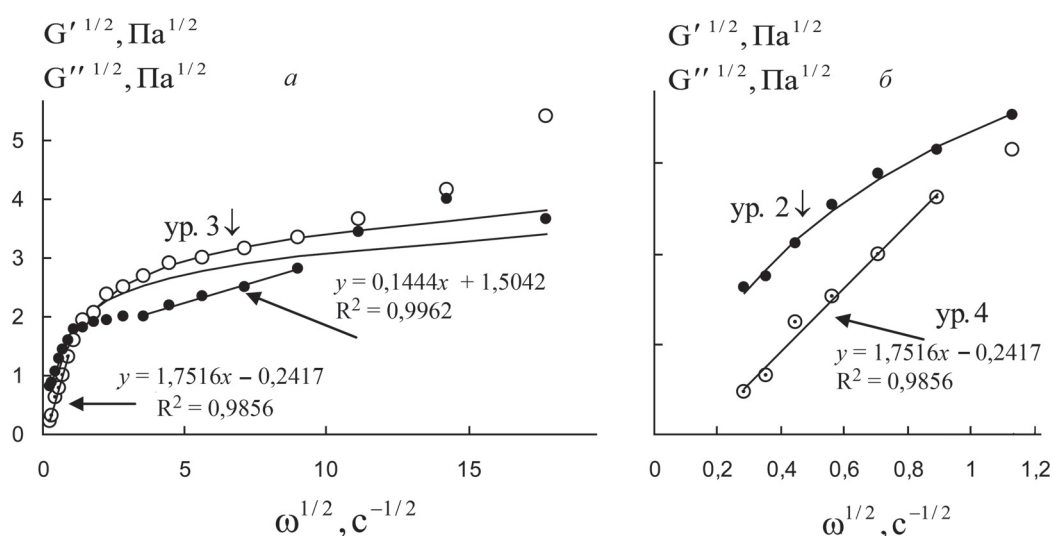


Рис. 22. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от частоты в корневых координатах для суспензии полистиролового латекса при объемной концентрации 0,547: *а* – в полном интервале частот; *б* – в интервале низких циклических частот

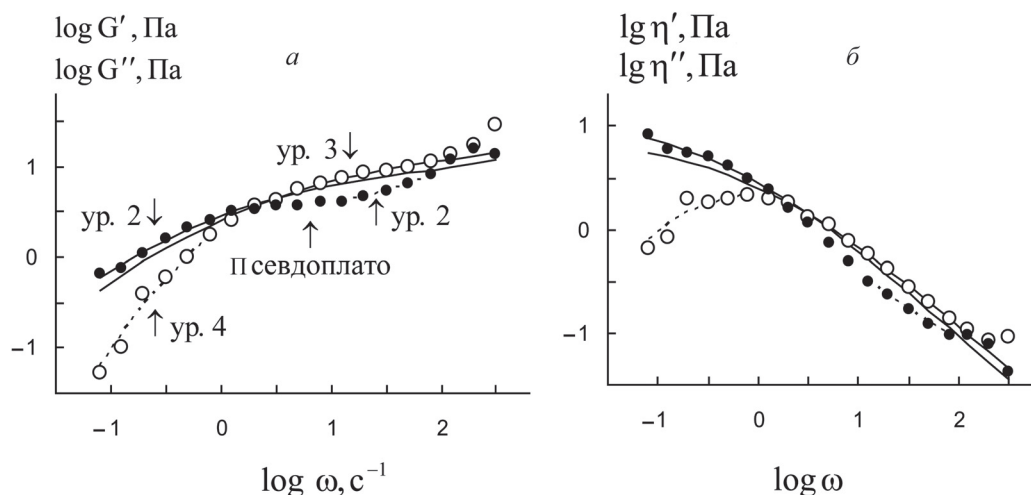


Рис. 23. Вязкоупругое поведение суспензии полистиролового латекса при объемной концентрации 0,547: *а* – зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах; *б* – зависимость динамической упругости (кружки) и динамической вязкости (точки) от частоты в логарифмических координатах

тах. Использование различных координатных систем позволяет выделить участки частот, на которых можно проводить аппроксимацию с помощью уравнений структурной реологической модели. На рис. 24, 25 показаны соответствующие рассчитанные кривые, указаны уравнения, представлены линии трендов с коэффициентами детерминации. Значения коэффициентов реологических уравнений на участках высоких и низких частот приведены в табл. 21.

Необходимо сделать два замечания. При очень низких частотах модуль накопления изменяется линейно с частотой, а динамическая упругость η''_{∞} становится примерно посто-

янной величиной. Предельная динамическая вязкость η'_{∞} при низких частотах достаточно высока (рис. 24, б), но при высоких частотах она становится существенно ниже ньютоновской вязкости дисперсионной среды (1000 Па·с). Это можно объяснить тем, что силиконовая жидкость представляет собой полимер с низкой молекулярной массой и при очень высоких частотах динамическая вязкость силиконовой жидкости уменьшается.

Заключение

Основная цель представленного исследования заключалась в анализе формы реологических

Т а б л и ц а 18

Коэффициенты уравнения (3) и уравнения (4) для суспензии полистиролового латекса при разных значениях объемной концентрации

| | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------------------|--------|--------|
| Φ | 0,560 | 0,551 | 0,547 | 0,533 | Φ , об. % | 0,533 | 0,486 |
| g'' , Па ^{1/2} | 5,36 | 3,96 | 3,46 | 1,68 | g_0'' | 0,2986 | 0,1978 |
| $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$, (Па·с) ^{1/2} | 0,152 | 0,076 | 0,031 | 0,082 | $\Delta G'^{1/2}$ | 0,1888 | 0,3899 |
| χ'' , с ^{-1/2} | 0,087 | 0,881 | 1,22 | 4,49 | $\omega_0^{1/2}$ | 0,63 | 1,97 |
| g''/χ'' | 61,64 | 4,490 | 2,845 | 0,375 | – | – | – |

Т а б л и ц а 19

Коэффициенты уравнений для модуля потерь (2) и модуля накопления (3, 4) для суспензии полистиролового латекса при объемной концентрации 0,547

| Динамическая вязкость, G'' , $\eta' (2)$ | | | Динамическая упругость, G' , $\eta'' (3)$ | | | Динамическая упругость G' , $\eta'' (4)$ | | | |
|--|--------------------------|---------|---|---------------------------|----------|--|-------------------|------------------|---------|
| g' | $\eta'_{\infty}{}^{1/2}$ | χ' | g'' | $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$ | χ'' | g_0'' | $\Delta G'^{1/2}$ | $\omega_0^{1/2}$ | частота |
| 2,99 | 0,03 | 0,812 | – | – | – | 1,75 | 0,242 | 0,138 | низкая |
| 1,504 | 0,1444 | 0 | 3,46 | 0,031 | 1,22 | – | – | – | средняя |

Т а б л и ц а 20

Зависимость модуля накопления и модуля потерь от циклической частоты для суспензии стеклянных сфер диаметром 10,4 мкм в силиконовом масле с концентрацией 0,45

| | | | | | | | | | |
|---------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|---------|-------|-------|
| $\log \omega$ | –1 | –0,829 | –0,657 | –0,50 | 0,343 | –0,171 | –0,0143 | 0,157 | 0,321 |
| $\log G'$ | 2,329 | 2,506 | 2,612 | 2,824 | 2,965 | 3,176 | 3,388 | 3,565 | 3,812 |
| $\log G''$ | 3,176 | 3,317 | 3,494 | 3,60 | 3,741 | 3,917 | 4,023 | 4,235 | 4,376 |
| $\log \omega$ | 0,478 | 0,65 | 0,821 | 0,985 | 1,15 | 1,314 | 1,485 | 1,657 | 1,828 |
| $\log G'$ | 3,953 | 4,235 | 4,447 | 4,658 | 4,80 | 4,976 | 5,082 | 5,224 | 5,40 |
| $\log G''$ | 4,517 | 4,658 | 4,764 | 4,905 | 5,011 | 5,082 | 5,188 | 5,258 | 5,329 |
| $\log \omega$ | 2 | 2,164 | 2,328 | 2,50 | – | – | – | – | – |
| $\log G'$ | 5,505 | 5,576 | 5,647 | 5,717 | – | – | – | – | – |
| $\log G''$ | 5,364 | 5,40 | 5,505 | 5,576 | – | – | – | – | – |

Т а б л и ц а 21

Коэффициенты уравнений для модуля потерь (2) и модуля накопления (3), (4) для суспензии стеклянных сфер диаметром 10,4 мкм в силиконовом масле при объемной концентрации 0,45

| Динамическая вязкость G'' , $\eta' (2)$ | | | Динамическая упругость G' , $\eta'' (3)$ | | | Динамическая упругость G' , $\eta'' (4)$ | | | |
|---|--------------------------|---------|--|---------------------------|----------|--|-------------------|------------------|---------|
| g' | $\eta'_{\infty}{}^{1/2}$ | χ' | g'' | $\eta''_{\infty}{}^{1/2}$ | χ'' | g_0'' | $\Delta G'^{1/2}$ | $\omega_0^{1/2}$ | частота |
| 625,7 | 5,60 | 4,35 | 1144,5 | 0 | 10,4 | – | – | – | высокая |
| 8,72 | 97,4 | 0 | – | – | – | 74,45 | 26,85 | 0,36 | низкая |

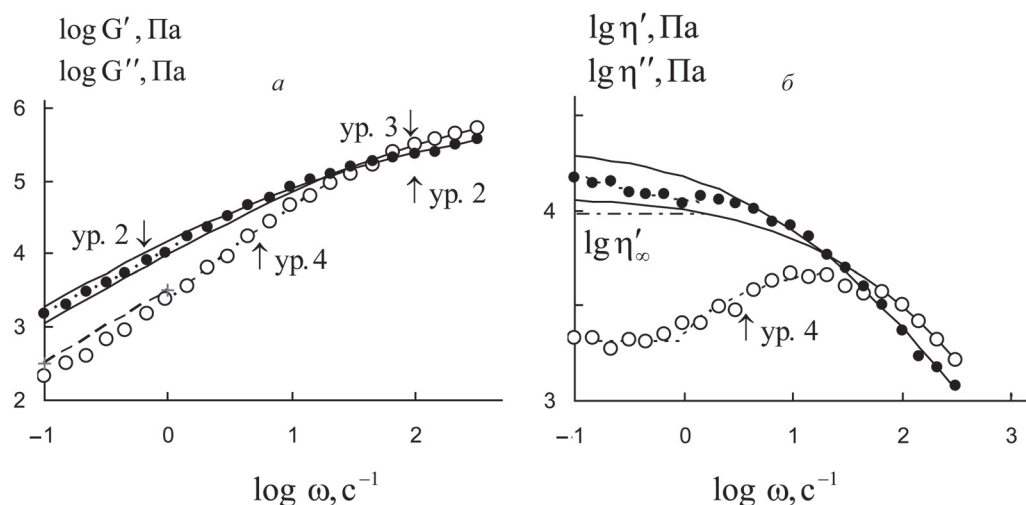


Рис. 24. Вязкоупругое поведение суспензии стеклянных сфер диаметром 10,4 мкм в силиконовом масле при объемной концентрации 0,45: *a* – зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от циклической частоты в логарифмических координатах; *б* – зависимость динамической упругости (кружки) и динамической вязкости (точки) от частоты в логарифмических координатах

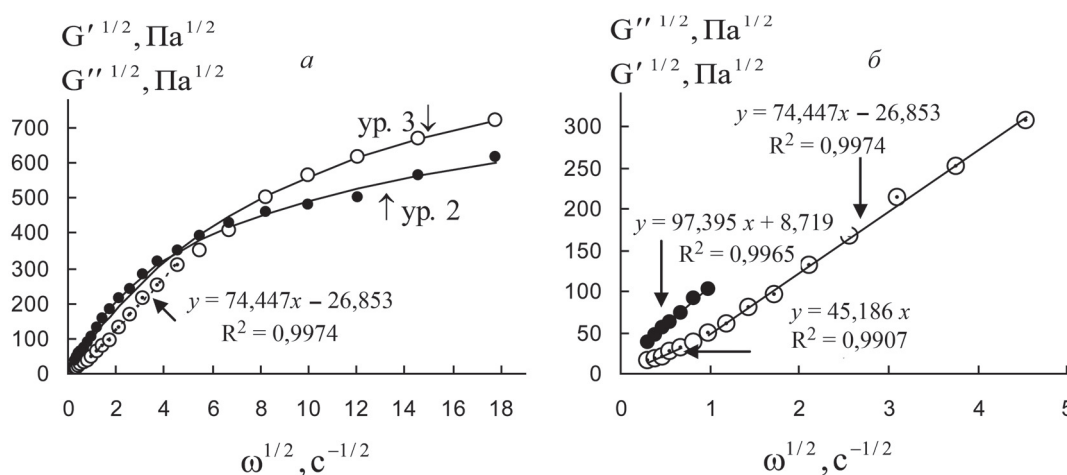


Рис. 25. Зависимость модуля накопления (кружки) и модуля потерь (точки) от частоты в корневых координатах для суспензии стеклянных сфер диаметром 10,4 мкм в силиконовом масле при объемной концентрации 0,45: *a* – в полном интервале частот; *б* – в интервале низких циклических частот

кривых на выделенных участках интервала изменений. Показано, что разнообразные суспензии описываются сходным образом, что подтверждает справедливость структурного подхода для интерпретации реологических данных структурированных систем.

С точки зрения структурной реологической модели, вязкоупругое поведение суспензий в принципе не отличается от поведения растворов и расплавов полимеров. Реологические уравнения структурной модели пригодны для описания отдельных участков реологических кривых не-

зависимо от природы суспензий, способа стабилизации суспензии или особенностей флокуляции частиц. Характер реологических кривых целиком определяется состоянием структуры дисперсных систем в конкретном интервале скоростей сдвига или в интервале частоты сдвиговых колебаний.

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет.

Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М., 2016.
2. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2019. Т. 60. № 3. С. 10.
3. Horigome Misao, Otsubo Yasufumi // Technical Review. 2003. N 9. P. 35.
4. Flickinger G.L., Dairanieh I.S., Zukoski C.F. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. Vol. 87. P. 283.
5. Harrison G., Franks G.V., Tirtaatmadja V., Boger D.V. // Korea-Australia Rheology Journal. 1999. Vol. 11. N 3. P. 197.
6. Cassagnau Ph. // Polymer. 2013. Vol. 54. P. 4762.
7. Kowalczyk A., Hochstein B., Stähle P., Willenbacher N. // Appl. Rheol. 2010. Vol. 20. P. 52340, 52340 (DOI: 10.3933/ApplRheol-20-52340).
8. Jones D.A.R., Leary B., Boger D.V. // J. Colloid and Interface Science. 1991. Vol. 147. P. 487.

Поступила в редакцию 11.02.2021

Получена после доработки 14.03.2021

Принята к публикации 20.03.2021

VISCOUS ELASTICITY OF SUSPENSIONS WITHIN THE FRAMEWORK OF A STRUCTURAL MODEL

V.N. Matveenko*, E.A. Kirsanov

(Department of Colloidal Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University; *e-mail: 13121948VNM@gmail.com)

An oscillating shear flow of suspensions is considered as a case of a periodically varying shear flow similar to a stationary shear flow. Within the framework of the structural rheological model, the dependence of the dynamic moduli on the cyclic frequency is explained as a result of changes in the structure of the dispersed system. The use of the equations of the structural rheological model makes it possible to describe the dependences of the loss modulus and the accumulation modulus on the shear vibration frequency without using mechanical models of the damper and the spring. The possibility of applying the structural model to suspensions of particles of various origins and the method of stabilizing the suspension is shown. The presence of different regimes of oscillating flow in individual frequency intervals is explained by the nature of the change in the structure of disperse systems under the action of shear.

Key words: viscoelasticity, dispersed systems, suspensions, structural rheological model.

Сведения об авторах: Матвеев Владимир Николаевич – профессор кафедры коллоидной химии МГУ им. М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (13121946VNM@gmail.com); Кирсанов Евгений Александрович – канд. физ.-матем. наук (kirsanov47@mail.ru).