

УДК 544.7

## К РЕОЛОГИИ ТИКСОТРОПНЫХ И РЕОПЕКСНЫХ СУСПЕНЗИЙ

© 2023 г. А. И. Левинский\*

Seevering 62, Neu Wulmstorf, 21629 Germany

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

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Выведены полуэмпирические уравнения, описывающие зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига при течении однокомпонентной суспензии. Суспензия рассматривается как состоящая из двух фракций: одиночных зерен твердой фазы и их димеров, между которыми протекает обратимая реакция димеризации. При этом димеризация одиночных зерен рассматривается как реакция с постоянной константой скорости, а диссоциация димеров – как обратная реакция с константой скорости, линейно возрастающей со скоростью сдвига. Уравнения основаны на формуле Кригера–Догерти, обобщенной на случай многокомпонентной суспензии.

*Ключевые слова:* реология, суспензии, кривые течения, тиксотропия, реопексия

DOI: 10.31857/S0023291223600591, EDN: HDYLEZ

### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] были выведены уравнения, описывающие зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига при течении концентрированных суспензий. Уравнения были основаны на формуле Кригера–Догерти [2, 3], обобщенной в нашей работе [4] на случай многокомпонентных суспензий:

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

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

$$\begin{cases} [\eta] = \frac{\sum [\eta_i] \varphi_i}{\varphi} \\ \bar{\varphi}_0 = \frac{\varphi}{\sum \varphi_i / \varphi_{0,i}} \end{cases}, \quad (2)$$

где  $\varphi$  – суммарная объемная доля диспергированной фазы,  $[\eta_i]$  – характеристическая вязкость  $i$ -того компонента,  $\varphi_i$  и  $\varphi_{0,i}$  – объемная доля и предельная концентрация  $i$ -того компонента соответственно.

В работе [1] было показано, что обобщенную формулу Кригера (1–2) можно использовать для описания зависимости сдвигового напряжения  $\tau$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , если принять следующие предположения:

1) Однокомпонентную суспензию (т.е. дисперсию одного твердого вещества в жидкости)

можно рассматривать как систему, состоящую из двух фракций: одиночных зерен (“синглетов”) твердой фазы и их димеров (“дуплетов”), причем одиночным зернам и их димерам соответствуют различные значения параметров  $[\eta]$  и  $\varphi_0$ ;

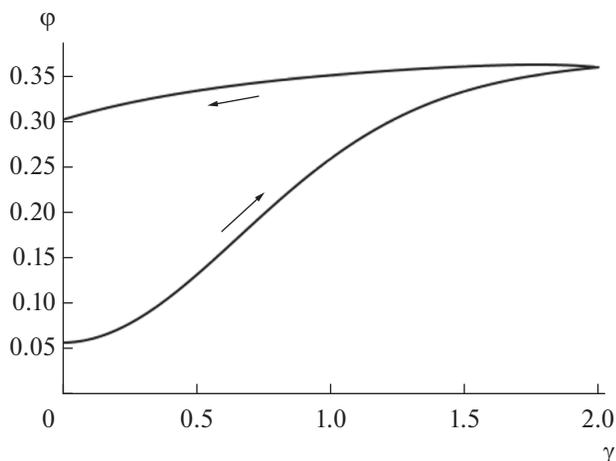
2) Димеризацию синглетов можно рассматривать как реакцию с постоянной константой скорости  $k_1$ , а диссоциацию дуплетов – как реакцию с константой скорости  $k$ , линейно возрастающей со скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$ :  $k = k_2 + k_3 \dot{\gamma}$ . Здесь  $k_2$  – константа скорости диссоциации в отсутствие течения,  $k_3$  – скорость изменения константы скорости при росте скорости сдвига.

Было показано, что выведенные уравнения хорошо описывают течение как псевдопластичных, так и дилатантных суспензий. Однако в работе [1] предполагалось, что равновесие между синглетами и дуплетами устанавливается мгновенно.

Настоящая работа является продолжением и дальнейшим развитием подхода, изложенного в работе [1], и его обобщением на неравновесный случай, когда достижение равновесия отстает от изменения скорости сдвига (т.е. имеют место релаксационные эффекты – тиксотропия или реопексия).

### ТЕОРИЯ РАСЧЕТОВ

Итак, рассмотрим суспензию как систему, твердая фаза которой состоит из двух фракций:



**Рис. 1.** Зависимость объемной доли синглетов от скорости сдвига. Значения параметров:  $k_1 = 10$ ;  $k_2 = 0.1$ ;  $k_3 = 10$ ;  $\varphi_0 = 0.4$ .

синглетов (обозначим их объемную долю как  $\varphi_1$ ) и дуплетов (объемная доля  $\varphi_2$ ).

Из-за теплового движения синглеты (обозначим их число в единице объема суспензии как  $n_1$ ) сталкиваются друг с другом, после чего могут удерживаться вместе силами когезии, образуя дуплеты (их число в единице объема суспензии  $n_2$ ). Под действием теплового движения дуплеты могут снова распасться на синглеты, т.е. имеет место обратимая реакция  $2n_1 \rightleftharpoons n_2$ . Приложение сдвигового напряжения, очевидно, должно способствовать распаду дуплетов, т.е. ускорять обратную реакцию.

Пусть в единице объема суспензии находится  $n_0$  зерен твердой фазы, и пусть средний объем зерен равен  $v$ . Тогда объемная доля твердой фазы равна  $\varphi_0 = n_0 v$ . При заданной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  между синглетами и дуплетами с некоторой скоростью устанавливается равновесие:  $2n_1 \rightleftharpoons n_2$  и  $n_1 + 2n_2 = n_0$ . Умножая левую и правую часть последнего равенства на  $v$ , получим

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \varphi_0. \tag{3}$$

Пусть константа скорости димеризации  $k_1$  постоянна, а константа скорости обратной реакции  $k$  линейно зависит от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , которая, в свою очередь, является некоторой функцией времени:  $k = k_2 + k_3 \dot{\gamma}(t)$ . В дальнейшем будем считать, что  $\dot{\gamma}$  изменяется со временем линейно (что обычно реализуется на практике в ротационных вискозиметрах). Таким образом, кинетика реакции описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = -k_1 \varphi_1^2 + (k_2 + k_3 \dot{\gamma}) \varphi_2. \tag{4}$$

Подставляя равенство (3) в уравнение (4), получим:

$$\frac{d\varphi_1}{dt} = (k_2 + k_3 \dot{\gamma})(\varphi_0 - \varphi_1) - k_1 \varphi_1^2. \tag{5}$$

В качестве начальных условий выберем концентрацию синглетов  $\varphi_1^{\text{init}}$  при равновесии, которое устанавливается в отсутствие течения, т.е. при  $\dot{\gamma} = 0$  и  $\frac{d\varphi_1}{dt} = 0$ . Тогда  $k_2(\varphi_0 - \varphi_1) - k_1 \varphi_1^2 = 0$ , откуда

$$\varphi_1^{\text{init}} = \frac{\sqrt{k_2^2 + 4k_1 k_2 \varphi_0} - k_2}{2k_1}. \tag{6}$$

Уравнение (5) – это хорошо известное уравнение Риккати, которое в общем случае не интегрируется в квадратурах [5, 6]. Поэтому его решали численно классическим методом Рунге–Кутты четвертого порядка [7]. Результат численного решения будем обозначать как  $\varphi_1(t)$ .

Формула Кригера–Догерти для двухкомпонентной суспензии согласно (1) и (2) имеет вид:

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} \left( 1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_{10}} - \frac{\varphi_2}{\varphi_{20}} \right)^{\frac{[\eta_1]\varphi_1 + [\eta_2]\varphi_2}{\varphi_1/\varphi_{10} + \varphi_2/\varphi_{20}}}, \tag{7}$$

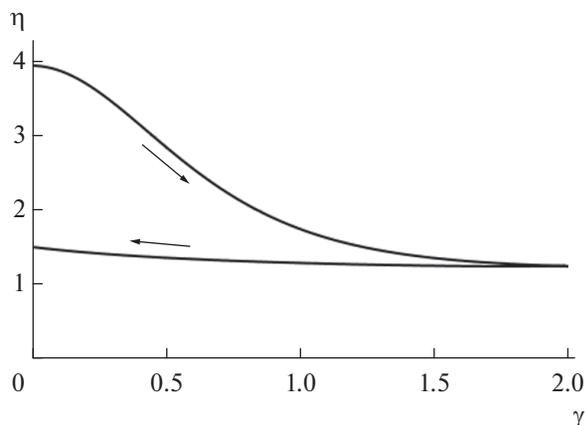
где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $\tau_0$  – предел текучести,  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды,  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига,  $\varphi_1$  – объемная доля синглетов (результат численного решения уравнения (5)),  $\varphi_2$  – объемная доля дуплетов (в соответствии с (3)  $\varphi_2 = \varphi_0 - \varphi_1$ ),  $\varphi_{10}$  и  $\varphi_{20}$  – соответствующие предельные концентрации,  $[\eta_1]$  и  $[\eta_2]$  – соответствующие характеристические вязкости.

Имея численное решение  $\varphi_1(t)$  дифференциального уравнения (5), можно вычислить сдвиговое напряжение, используя формулу (7). Результаты вычислений зависят, таким образом, от 7 параметров: констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , предельных концентраций  $\varphi_{10}$  и  $\varphi_{20}$ , а также характеристических вязкостей  $[\eta_1]$  и  $[\eta_2]$ .

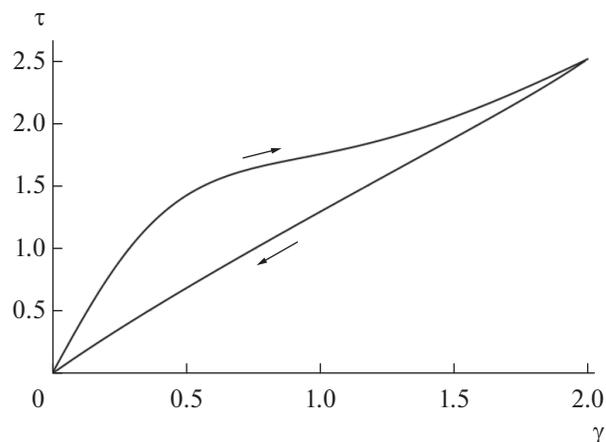
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование параметрической чувствительности выведенных уравнений показало, что уравнения способны описывать как тиксотропное, так и реопексное поведение суспензий (рис. 1–6).

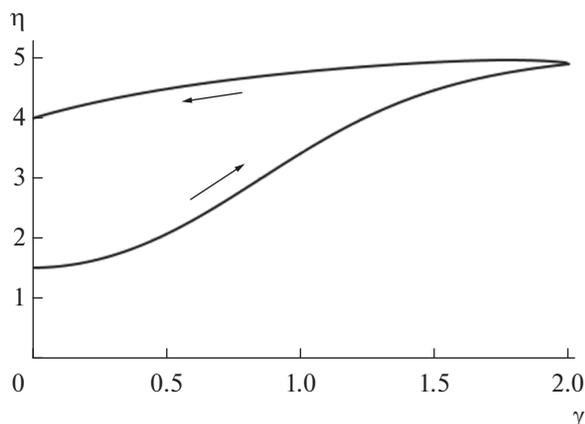
Из рис. 1 видно, что при увеличении скорости сдвига (“прямой ход”) концентрация синглетов растет (т.е. течение суспензии разрушает дуплеты), а при уменьшении скорости сдвига (“обратный ход”) их концентрация восстанавливается благодаря протеканию реакции димеризации, причем из-за конечной скорости реакций имеет место отставание изменения концентрации от измене-



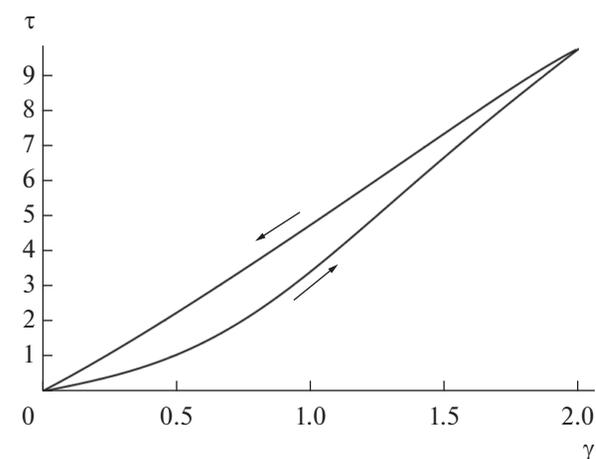
**Рис. 2.** Тиксотропия: зависимость вязкости от скорости сдвига. Константы скорости те же, что и на рис. 1; значения остальных параметров:  $\varphi_{10} = 0.5$ ;  $\varphi_{20} = 0.45$ ;  $\tau_0 = 0$ ;  $\eta_0 = 0.1$ ;  $[\eta_1] = 3$ ;  $[\eta_2] = 4$ .



**Рис. 3.** Тиксотропия: зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига. Значения параметров те же, что и на предыдущих рисунках.



**Рис. 4.** Реопексия: зависимость вязкости от скорости сдвига. Значения параметров:  $[\eta_1] = 5$ ,  $[\eta_2] = 2.5$ ; остальные параметры имеют прежние значения.



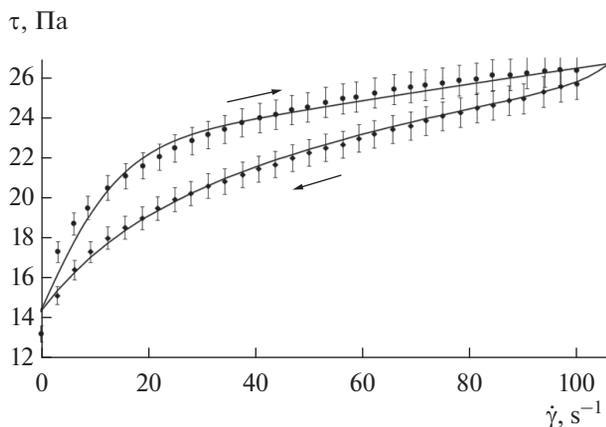
**Рис. 5.** Реопексия: зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига. Значения параметров те же.

ния скорости сдвига, что приводит к гистерезису концентрации и, как следствие, к гистерезису вязкости и напряжения сдвига.

На рис. 2 представлена зависимость вязкости от скорости сдвига при тех же значениях констант скорости, что и на рис. 1, а значения остальных параметров (предельные концентрации и характеристические вязкости) были выбраны таким образом, чтобы вязкость уменьшалась с ростом скорости сдвига, т.е. чтобы суспензия демонстрировала псевдопластичное поведение. При этом можно видеть, что конечность скоростей реакций приводит к тому, что восстановление вязкости происходит с отставанием, и вязкость при снижении  $\dot{\gamma}$  остается меньше вязкости при росте  $\dot{\gamma}$  (т.е. суспензия тиксотропна).

Такое поведение вязкости можно объяснить тем, что дуплеты дают больший вклад в вязкость суспензии, чем синглеты, поэтому разрушение дуплетов приводит к снижению вязкости, а задержка приводит к тому, что за время эксперимента вязкость не успевает восстановиться. Таким образом, псевдопластичные суспензии при наличии релаксационных эффектов демонстрируют тиксотропное поведение, что видно также из рис. 3.

На рис. 4 и 5 показаны аналогичные результаты для случая дилатансии и реопексии. Легко видеть, что в этом случае дуплеты дают меньший вклад в вязкость суспензии, и их разрушение приводит к росту вязкости, т.е. суспензия дилатантна, а конечность скоростей реакций приводит к тому, что за время эксперимента при уменьшении скоро-



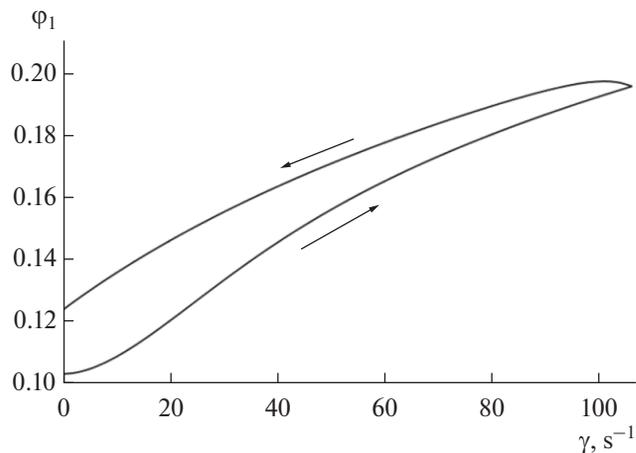
**Рис. 6.** Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водной суспензии наноалмазов по данным [8]. Значения параметров:  $k_1 \approx 56.81$ ,  $k_2 \approx 2.287$ ,  $k_3 \approx 1.035$ ,  $\phi_0 \approx 0.370$ ,  $\phi_{10} \approx 0.582$ ,  $\phi_{20} \approx 0.358$ ,  $\tau_0 \approx 14.4$ ,  $\eta_0 \approx 0.0492$  Па с,  $[\eta_1] \approx 2.948$  Па с,  $[\eta_2] \approx 5.370$  Па с. Среднеквадратичное отклонение кривых от точек составляет 0.3 Па (1.3% от среднего значения напряжения сдвига). Индикатор ошибок показывает разброс в 3%.

сти сдвига вязкость не успевает снизиться до прежнего значения, и суспензия демонстрирует реопексное поведение. Таким образом, дилатантные суспензии при наличии релаксационных эффектов становятся реопексными.

При высоких скоростях димеризации и распада димеров выведенные уравнения вырождаются в предельный случай мгновенного установления равновесия. Этот предельный случай описан в предыдущей работе [1], где показано, что уравнения хорошо описывают псевдопластичность и/или дилатансию (в зависимости от соотношения параметров  $\phi_{10}$ ,  $\phi_{20}$ ,  $[\eta_1]$  и  $[\eta_2]$ ).

Для экспериментальной верификации выведенных уравнений были использованы данные, опубликованные в литературе [8–10]. Результаты сопоставления теории с экспериментом показаны на следующих рисунках.

На рис. 6 показана зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водной суспензии наноалмазов по данным [8]. Точки представляют эксперимент, сплошные кривые – расчет по выведенным уравнениям. Легко видеть, что выведенные уравнения находятся в хорошем согласии с экспериментом, причем параметры уравнений принимают реалистичные значения. Расчетные зависимости объемной доли синглетов, а также вязкости от скорости сдвига, соответствующие результатам, представленным на рис. 6, показаны на рис. 7 и 8 соот-

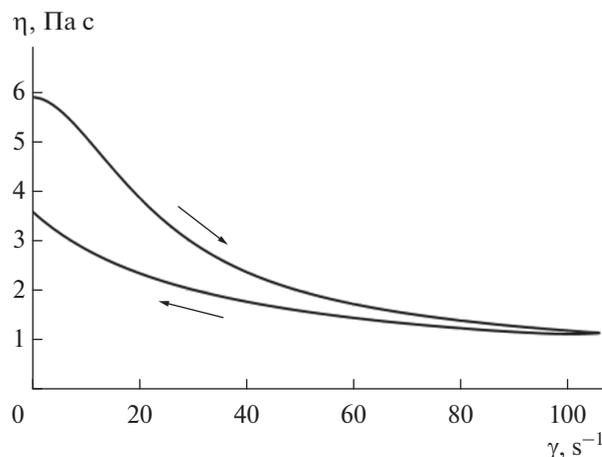


**Рис. 7.** Водная суспензия наноалмазов. Расчетная зависимость объемной доли синглетов от скорости сдвига.

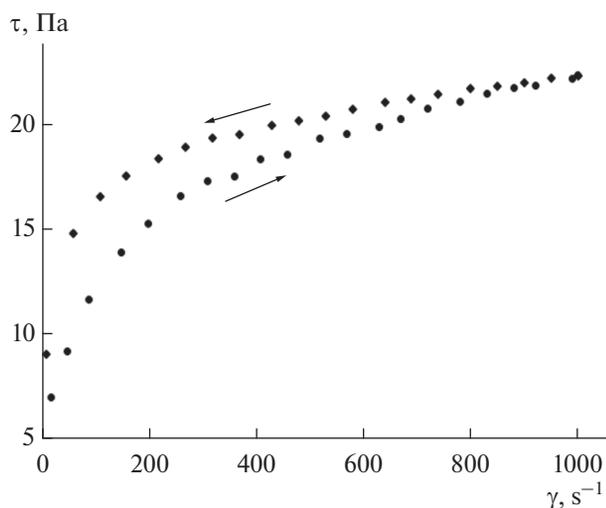
ветственно. Легко видеть, что суспензия псевдопластична и, как и следовало ожидать, наличие релаксационного эффекта приводит к тиксотропии.

Однако в литературе [9, 10] имеются также экспериментальные данные, согласно которым псевдопластичная суспензия демонстрирует реопексный характер [9], (зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига для такой суспензии по данным [9] показана на рис. 9), а также суспензии с переменным характером течения [10] (т.е. при одних скоростях сдвига наблюдается тиксотропия, а при других – реопексия). Эти данные представлены на рис. 10.

Как оказалось, выведенные уравнения не описывают эти результаты. Дело в том, что эти уравнения предсказывают следующее поведение:



**Рис. 8.** Водная суспензия наноалмазов. Расчетная зависимость вязкости от скорости сдвига.



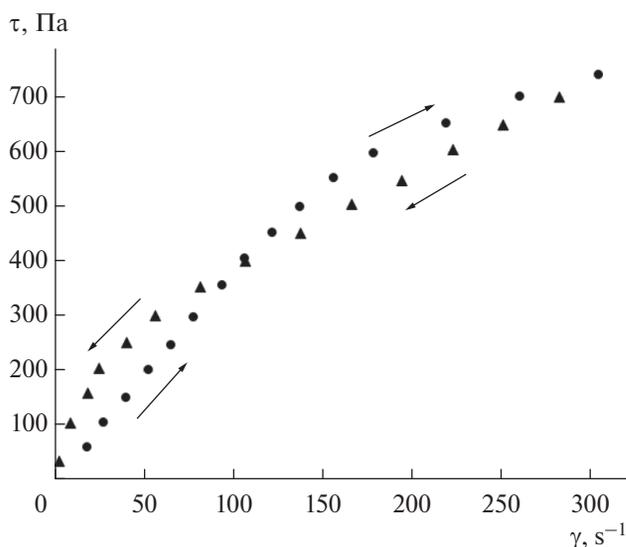
**Рис. 9.** Водная суспензия палигорскита. Зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига по данным [9].

Выпуклая зависимость  $\tau(\dot{\gamma})$ , представленная на рис. 9, означает убывание вязкости при прямом ходе, т.е. псевдопластичность. При последующем обратном ходе вязкость должна восстанавливаться (возрастать) с запаздыванием, т.е. кривая  $\tau(\dot{\gamma})$  для обратного хода должна была бы лежать ниже кривой  $\tau(\dot{\gamma})$  для прямого хода, что противоречит экспериментальным данным на рис. 9.

Данные на рис. 10 представляют систему с переменным характером течения: при прямом ходе зависимость  $\tau(\dot{\gamma})$  сначала вогнута (дилатансия), затем выпукла (псевдопластичность); то же и при обратном ходе. Как было показано в предыдущих работах [1, 11], для описания переменного характера течения необходимо учитывать образование тримеров. Поэтому естественно предположить, что учет образования тримеров вместе с учетом конечности скорости реакций позволит описать также и данные, представленные как на рис. 10, так и на рис. 9. Исследованию этой возможности будет посвящена следующая работа.

## ВЫВОДЫ

1. Однокомпонентную суспензию можно рассматривать как систему, состоящую из двух фракций: одиночных зерен и их димеров, между которыми с определенной конечной скоростью устанавливается равновесие, зависящее от скорости сдвига. Эта модель единообразно и естественным образом описывает 4 типа реологического поведения суспензий: псевдопластичность, дилатансию, тиксотропию и реопексию.



**Рис. 10.** Полимерная суспензия, наполненная керамическими наночастицами. Зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига по данным [10].

2. Приложение сдвигового напряжения приводит во всех случаях к разрушению димеров и сдвигу равновесия в сторону одиночных зерен.

3. Тип реологического поведения суспензии зависит от соотношения четырех параметров: предельных концентраций компонентов  $\phi_{10}$  и  $\phi_{20}$ , их характеристических вязкостей  $[\eta_1]$  и  $[\eta_2]$ , а также от времени достижения равновесия. Если это время мало по сравнению со временем эксперимента, уравнения вырождаются в предельный (равновесный) случай и описывают псевдопластичность и/или дилатансию. Если же это время сравнимо со временем эксперимента, проявляются релаксационные эффекты — тиксотропия и/или реопексия.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена без какой-либо финансовой поддержки.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинский А.И. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при течении структурированных суспензий // Журнал физической химии. 2021. Т. 95 № 7. С. 1491–1494. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070165>
2. Krieger I.M. Flow properties of latex and concentrated solutions. In: Surfaces and Coatings Related to Paper and Wood. A Symposium, State University College of

- Forestry at Syracuse University. Syracuse University Press, 1967. P. 25–51.
3. Орлов Е.В. Сдвиговая вязкость суспензий твердых сферических частиц // Физика аэродисперсных систем. 2020. № 58. С. 51–59.
  4. Левинский А.И. Вязкость суспензий: формула Кригера–Догерти и эффект Фарриса // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 12. С. 22–25.
  5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1971.
  6. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Издательская фирма “Физико-математическая литература”, 2001.
  7. Ортега Дж., Пул У. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1986.
  8. Кузнецов Н.М. Влияние формы неорганических нанонаполнителей на электрореологическое поведение полимерных жидкостей // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 2018.
  9. Neuman A., Singer A. Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite // Soil Science of America Journal. 2000. V. 64. № 1. P. 427–436. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641427x>
  10. Umerova S., Ragulya A. Coexistence of rheopexy and dilatancy in polymer suspensions filled with ceramic nanoparticles // Rheol: Open Access. 2017. V. 1. № 2. P. e102.
  11. Levinsky A.I. Shear stresses during the flow of structured suspensions: Accounting for the formation of trimers // Journal of Material Sciences & Engineering. Short Communication. 2022. V. 11. P. 3.