

УДК 541.182

СТРУКТУРНЫЙ ВАРИАНТ УРАВНЕНИЯ ОСВАЛЬДА-ВЕЙЛЯ: ФРАКТАЛЬНАЯ ТРАКТОВКА

© 2019 г. И. В. Долбин^{а,*}, Г. В. Козлов^а

^аКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

* e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2018 г.

После доработки 27.03.2018 г.

Принята к публикации 27.03.2018 г.

Предложена структурная трактовка уравнения Освальда–Вейля с привлечением представлений фрактального анализа для описания реологических свойств систем каучук/дисперсный наполнитель. Показано, что величина вязкости и тип течения системы определяются структурой частиц (агрегатов частиц) наполнителя, характеризуемой их фрактальной размерностью. В свою очередь, указанную размерность определяет механизм формирования агрегатов. Предложенная модель позволяет прогнозировать вязкость систем каучук/дисперсный наполнитель при разных содержаниях наполнителя и скоростях сдвига.

Ключевые слова: каучук, дисперсный наполнитель, вязкость, структура, фрактальная размерность, скорость сдвига

DOI: 10.1134/S0568528119010055

Зависимость вязкости суспензий η от скорости сдвига $\dot{\gamma}^*$ часто описывается с помощью уравнения Освальда–Вейля [1]

$$\eta = \eta_0 \dot{\gamma}^{*n}$$

где η_0 – коэффициент, зависящий от химической природы суспензии, n – индекс текучести.

При $n = 0$ течение суспензии подчиняется закону Ньютона и параметр η_0 совпадает со значением ньютоновской вязкости. Для дилатантных систем $n > 0$, т.е. вязкость растет с повышением скорости сдвига и значения параметра η_0 не равны вязкости. Для псевдопластичных систем при $n < 0$ вязкость с ростом скорости сдвига снижается и значения параметра η_0 также не соответствуют значениям вязкости.

Отметим, что существует большое количество соотношений, сходных по форме с уравнением Освальда–Вейля, которые описывают разные свойства полимеров в различных состояниях. Наиболее типичным примером служит хорошо известное уравнение Куна–Марка–Хаувинка, связывающее характеристическую вязкость $[\eta]$ и молекулярную массу M для полимерных растворов [2]

$$[\eta] = K_\eta M^{a_\eta}$$

где K_η и a_η – константы для полимера в выбранном растворителе при данной температуре в определенном интервале значений M .

Общим и очень существенным недостатком уравнений такого типа является наличие в них эмпирических констант, не связанных со структурой, что не позволяет прогнозировать нужные свойства. В то же время такие уравнения легко поддаются параметризации в рамках фрактального анализа. Так, авторы [3] предложили следующий фрактальный вариант уравнения Куна–Марка–Хаувинка:

$$[\eta] = c(\alpha) \frac{M^{(3-D_f)/D_f}}{m_0^{3/D_f}} \quad (0.1)$$

где c — некоторая константа, зависящая от коэффициента набухания макромолекулярного клубка, D_f — фрактальная размерность этого клубка, физически строго характеризующая его структуру, m_0 — средний вес элементарного звена полимера (без заместителей).

Аналогичные фрактальные варианты были получены и для ряда других характеристик полимеров: коэффициентов поступательной диффузии и скоростной седиментации [4].

Авторы [5] предложили следующее соотношение для определения вязкости η при течении би-того льда

$$\eta = \eta_0 l^{2-D_f} \quad (0.2)$$

где η_0 — еще одна константа, l — характерный линейный масштаб течения.

Уравнение (0.2) хорошо описывает аномальное поведение расплавов полимерных нанокм-позитов разных классов, тогда как классические модели, разработанные для этой цели, не в состоянии это сделать [6]. Наиболее важной особенностью фрактальных соотношений, подобных (0.1) и (0.2), является то, что они включают в анализ проблемы структурный фактор (структуру макромолекулярного клубка, нанонаполнителя), характеризуемый той или иной фрактальной размерностью. Исходя из указанного выше, целью настоящей работы является разработка структурного варианта уравнения Освальда–Вейля с привлечением представлений фрактального анализа.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Использованы два типа суспензий на основе полидиметилфенилсилоксана (ПДМФС) с наполнителями двух типов — технический углерод (ТУ) с массовым содержанием 5–25% и карбонильное железо (КЖ) с содержанием 10–60%. Характеристики наполнителей приведены в таблице.

Реологические свойства изучали на ротационном вискозиметре “Реотест-2” при температуре 293 ± 2 К и различных скоростях сдвига, измеряя напряжение сдвига при последовательном увеличении скорости вращения рабочего цилиндра.

В процессе измерений вязкости полимерных суспензий наблюдается агрегация наполнителя, оценить уровень которой можно с помощью следующего соотношения [6]:

$$\eta \sim \frac{R_{ag}^3}{\gamma^*} \quad (1.1)$$

где R_{ag} — радиус агрегата частиц наполнителя, γ^* — скорость сдвига.

Для определения коэффициента в соотношении (1.1) использована следующая методика. Сначала была определена величина R_{ag} при наименьшем значении γ^* согласно уравнению [6]

$$R_{ag} = c\phi_n^{1/2}$$

где c — постоянная, равная 48.5 мкм, ϕ_n — объемное содержание наполнителя, которое определяется следующим образом [7]:

$$\phi_n = \left[1 + \left(\frac{\rho_n}{\rho_p} \right) \left(\frac{1 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}$$

где ρ_n и ρ_p — плотность наполнителя и полимера соответственно, W_n — массовое содержание нанонаполнителя. Величина ρ_n для рассматриваемых наполнителей приведена в таблице, а величина ρ_p принята равной 1200 кг/м³ [1].

Таблица 1.

Наполнитель	Диаметр, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Плотность, кг/м ³	Элементный состав, (масс. %)		
				С	О	Fe
Технический углерод (ТУ)	0.40	15.0	1900	98.7	0.13	—
Карбонильное железо (КЖ)	4.30	27.3	3420	19.4	11.2	68.0

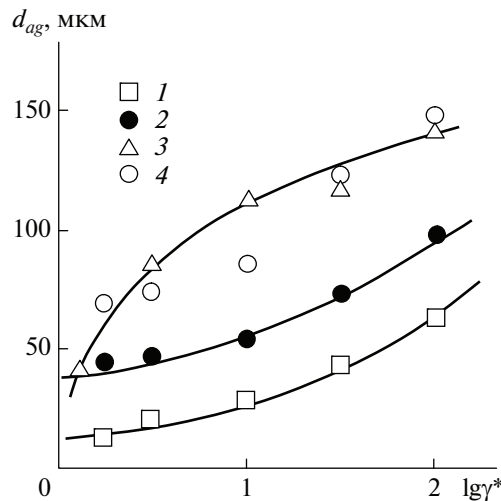


Рис. 1. Зависимости диаметра агрегатов наполнителя d_{ag} от скорости сдвига γ^* для суспензий: ПДМФС/КЖ с $W_n = 10\%$ (1); ПДМФС/КЖ с $W_n = 60\%$ (2) и ПДМФС/ТУ с $W_n = 25\%$ (3); 4 – зависимость (2), нормализованная по плотности и объемному содержанию наполнителя

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены зависимости диаметра агрегатов наполнителя d_{ag} от скорости сдвига γ^* в логарифмических координатах для трех из рассматриваемых суспензий. Как и следовало ожидать, снижение ϕ_n существенно ослабляет агрегацию, а КЖ агрегируется слабее, чем ТУ. Это наблюдение можно объяснить двумя факторами. Во-первых, поверхности исследуемых наполнителей различаются – для ТУ она является лиофобно-лиофильной, а для КЖ – лиофильно-лиофобной [8]. Вторым фактором может быть различие плотностей ρ_{ec} и ρ_{ci} наполнителей ТУ и КЖ соответственно. Так, значения d_{ag} для суспензии ПДМФС/КЖ (кривая 2) можно нормализовать введением фактора $K_c = (\rho_{ci}\phi_{ec}/\rho_{ec}\phi_{ci})$, где ϕ_{ec} и ϕ_{ci} – объемное содержание технического углерода и карбонильного железа соответственно. На рис. 1 показана зависимость $K_c d_{ag}(\gamma^*)$ для КЖ, которая хорошо согласуется с полученной аналогично зависимостью $d_{ag}(\lg \gamma^*)$ для суспензий ПДМФС/ТУ (кривая 1).

Далее для определения вязкости η рассматриваемых суспензий можно использовать уравнение (0.2), в котором для определения фрактальной размерности кластеров (агрегатов) наполнителя D_f использована модель формирования таких кластеров на множественных местах роста [9] в следующем виде [10]:

$$R_{ag} = 3.4\phi_n^{-1/(d-D_f)}$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

Для описания зависимости $\eta(\gamma^*)$ соотношение (0.2) было переписано в виде

$$\eta = k(\gamma^*)^{2-D_f} \quad (2.1)$$

поскольку изменение γ^* влияет на величину η так же, как вариация характерного линейного масштаба течения l .

На рис. 2 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (2.1) и полученных экспериментально зависимостей $\eta(\gamma^*)$ для трех суспензий: ПДМФС/КЖ с массовым содержанием наполнителя $W_n = 10$ и 60% , а также ПДМФС/ТУ с $W_n = 25\%$. Величина коэффициента k в уравнении (2.1) подобрана методом наилучшего совмещения теории и эксперимента. Как следует из приведенного сравнения, уравнение (2.1) хорошо описывает изменение вязкости исследуемых суспензий по мере вариации скорости сдвига. Это означает, что вязкость суспензий η определяется следующими факторами: содержанием наполнителя, уровнем его агрегации и скоростью сдвига, что и следовало ожидать из самых общих соображений.

Последующее изучение поведения коэффициента k в уравнении (2.1) показало его систематическое изменение по мере вариации объемного содержания наполнителя ϕ_n , а именно, рост ϕ_n

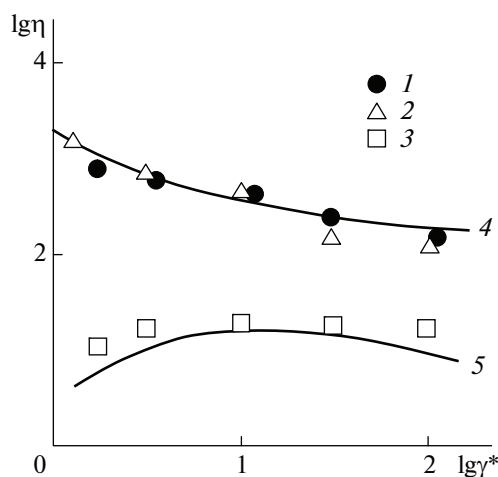


Рис. 2. Полученные экспериментально (1–3) и рассчитанные согласно уравнению (2.1) (4, 5) зависимости вязкости η от скорости сдвига γ^* для суспензий ПДМФС/КЖ с $W_n = 60\%$ (1, 4), ПДМФС/ТУ с $W_n = 25\%$ (2, 4) и ПДМФС/ЖУ с $W_n = 10\%$ (3, 5)

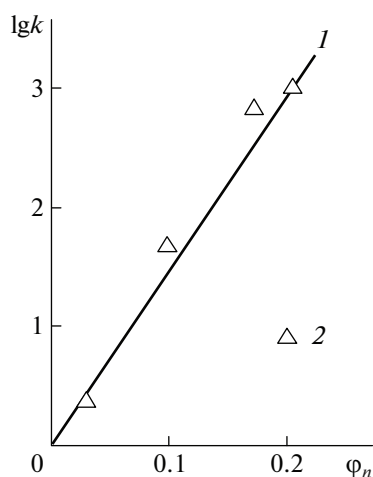


Рис. 3. Зависимость коэффициента k в уравнении (2.2) от объемного содержания наполнителя ϕ_n для рассматриваемых суспензий: 1 – теоретический расчет; 2 – экспериментальные данные

приводит к увеличению k . На рис. 3 приведена зависимость $k(\phi_n)$ в логарифмических координатах, подтверждающая эту корреляцию, что аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k = 14.7\phi_n \quad (2.2)$$

Это обстоятельство позволяет прогнозировать зависимость $\eta(\gamma^*)$, по крайней мере, для рассматриваемых суспензий. На рис. 4 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2.1) и (2.2) и полученных экспериментально зависимостей $\eta(\gamma^*)$ в двойных логарифмических координатах для двух суспензий на основе ПДМФС: с содержанием ТУ $W_n = 15\%$ и содержанием КЖ $W_n = 35\%$. Как можно видеть, получено хорошее соответствие результатов прогнозирования и эксперимента.

И в заключение отметим, что согласно уравнению (2.1) режим течения суспензий определяется только структурой агрегатов наполнителя, характеризуемой их фрактальной размерностью D_f . При $D_f = 2$ течение суспензии подчиняется закону Ньютона, т.е. $\eta = \eta_0 = \text{const}$. При $D_f < 2$ вязкость растет с повышением скорости сдвига, что означает реализацию дилатантного режима, а при $D_f > 2$ вязкость снижается по мере роста скорости сдвига, т.е. реализуется псевдопластичный режим. Отметим, что размерность кластеров (агрегатов) $D_f = 2$ является условной границей между механизмами формирования кластеров – при $D_f < 2$ реализуется механизм кластер-кластер

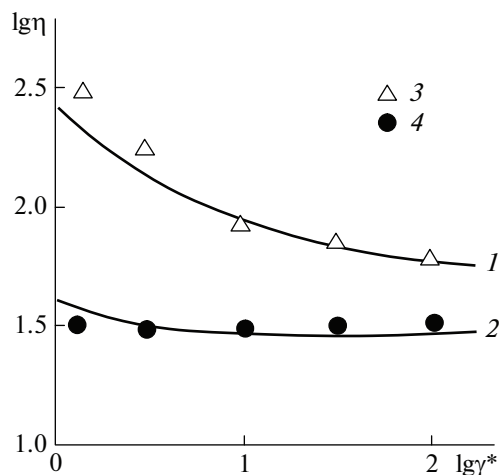


Рис. 4. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (2.1) и (2.2) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей вязкости η от скорости сдвига γ^* для суспензий ПДМФС/ТУ с $W_n = 15\%$ (1, 3) и ПДМФС/КЖ с $W_n = 35\%$ (2, 4)

(Cl–Cl), а при $D_f > 2$ – механизм частица–кластер (P–Cl) [11]. Это предполагает, что режим течения суспензий определяется механизмом роста кластеров (агрегатов) наполнителя.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что увеличение скорости сдвига приводит к повышению и размера агрегатов наполнителя, и фрактальной размерности их структуры. Предложенное фрактальное соотношение позволяет корректное количественное описание зависимости вязкости от скорости сдвига. Режим течения полностью контролируется структурой кластеров (агрегатов) наполнителя. Определяющую роль в этом смысле играет механизм формирования указанных кластеров. Предложенная модель позволяет корректное количественное прогнозирование поведения суспензий полимер/дисперсный наполнитель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Malysheva G.V. Capillary hydrodynamics of oligomer binder // Polymer Sci.-Series D. 2016. V. 9. № 3. P. 322–325.
2. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
3. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальный вариант уравнения Марка–Куна–Хаувинка // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2002. Т. 44. № 1. С. 115–118.
4. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Фрактальная структура bulk- и end-wise-дегидрополимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 328–331.
5. Гольдштейн Р.В., Мосолов А.Б. Течение фрактально-битого льда // Докл. РАН. 1992. Т. 324. № 3. С. 576–581.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальная физическая химия полимерных растворов и расплавов. М.: Изд-во “Спутник+”, 2016. 352 с.
7. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. № 6. P. 1608–1614.
8. Кобец Л.П., Бородулин А.С. Реологические свойства системы полимерное связующее–дискретный металлический наполнитель // Энциклопедия инженера-химика. 2015. № 6. С. 9–14.
9. Witten T.A., Meakin P. Diffusion-limited aggregation at multiple growth sites // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 5. P. 2616–2623.
10. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Зависимость степени усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки от размерности нанонаполнителя // Докл. РАН. 2015. Т. 462. № 1. С. 41–44.
11. Meakin P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. № 13. P. 1119–1122.