

弹性-触变性流体的定态剪切粘度 与瞬态应力响应

方 图 南

(华东化工学院, 上海, 200237)

林 贻 清

(蒙那西大学化工系, 澳大利亚)

摘要 用四种不同级数的动力学方程以表示分散物系内结构单元的聚集与解聚速率, 并导出相应的定态和瞬态结构参数式。设弹性模量 G 与结构参数的关系具有与粘度函数相同的形式, 求解 Maxwell 方程获得瞬态应力响应。

两种乳液的实验证明本文提出的流变模型可以表征弹性-触变性流体的流变性。用 $n = m = 2$ 的模型可对这些乳液作出最佳模拟。

关键词 弹性-触变性流体, 流变模型, 定态剪切粘度, 瞬态应力响应。

一、前 言

为表示分散物系的定态剪切粘度, 已提出了不少理论和半理论的模型^[1-5]。与均相流体不同, 多相或分散物系在剪切时发生结构的连续变化。这种时变(或触变)性通常是由于结构的破坏或恢复所造成。单纯的触变性流体可用类似于可逆化学反应动力学的方法以表示结构变化的速率^[6,7]。但许多分散物系兼有弹性和触变性。为此, Quemada^[8,9] 提出一个定态与瞬态应力统一的模型以表征弹性-触变性流体的流变性。定态剪切粘度的方程是

$$\eta = \frac{\eta_{\infty}}{[1 - (1 - \sqrt{\eta_{\infty}/\eta_0})\lambda]^2} \quad (1)$$

式中 η_{∞} 、 η_0 分别为无穷剪切和零剪粘度; λ 为结构参数, 其值介于 0 与 1 之间, 分别相当于高剪切下结构的全部破坏与零剪切时的完整结构。

当物系具有屈服应力 τ_y 时, 可在式 (1) 右方增加 $(\tau_y/\dot{\gamma})$ 一项。

Quemada 假设结构参数 λ 的变化服从一级动力学方程, 所得结果在人和原油-水乳液的实验中得到证实。该模型经修正后可用于杂酚油-水乳液(木材防腐剂)的定态剪切粘度^[10]。

本文的目的是用不同的动力学级数的速率式以表示结构变化的速率, 从而确定粘弹

性流体 Maxwell 模型中的粘度函数和弹性模量函数与时间的关系, 形成一般化的弹性-触变性流变模型。并用两种乳浊液的定态剪切粘度和瞬态应力的实验以证实模型的有效性。

二、模型的提出

1. 定态剪切粘度

流体中结构变化的速率用如下的一般式表示,

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\tau_A} (1 - \lambda)^n - \frac{1}{\tau_S} \lambda^m \quad (2)$$

式中右方第一、二项分别为聚集与解聚速率; n 、 m 及 τ_A 、 τ_S 分别为聚集与解聚的动力学级数及速率时间常数。

分散物的热运动和碰撞使颗粒得以聚集, 剪切导致结构离散。将其它影响聚集与解聚速率的因素并入时间常数 τ_A 与 τ_S 的比值 θ 之中, 并取 θ 为剪切率 $\dot{\gamma}$ 的幂函数, 即

$$\theta = \frac{\tau_A}{\tau_S} = (\tau_c \cdot \dot{\gamma})^p \quad (3)$$

式中 τ_c 、 p 是由定态剪切实验决定的模型参数。($\tau_c \cdot \dot{\gamma}$) 可称为无因次剪切率。

定态剪切时, $\frac{d\lambda}{dt} = 0$ 。不难由式 (2) 导出不同级数 n 、 m 下的平衡结构参数 (λ_e) 式:

$$n = m, \quad \lambda_e = \frac{1}{1 + \theta^{1/n}} \quad (4)$$

$$n = 1, m = 2, \quad \lambda_e = \frac{\sqrt{1 + 4\theta} - 1}{2\theta} \quad (5)$$

$$n = 2, m = 1, \quad \lambda_e = 1 + \frac{\theta}{2} - \sqrt{\theta^2/4 + \theta} \quad (6)$$

式 (4—6) 均满足 $\dot{\gamma} = \infty$ 时 $\lambda_e = 0$ 及 $\dot{\gamma} = 0$ 时 $\lambda = 1$ 的条件。当 $n = m = 1$ 时, 式 (4) 简化为原有的 Quemada 模型。将式 (4—6) 求出的 λ_e 代入式 (1), 所得的粘度曲线示例于图 1。

2. 应力发展与应力松弛

设分散物系的应力响应服从如下修正的瞬态 Maxwell 模型

$$\frac{d(\tau - \tau_y)}{dt} + \frac{G}{\eta} (\tau - \tau_y) = G\dot{\gamma} \quad (7)$$

式中弹性模量 G 与粘度 η 均为瞬态结构参数 λ 的函数。必须知道这些函数, 式 (7) 才能积分。粘度函数可用式 (1), 弹性模量 G 与结构参数的关系则未见详细研究。这里取 G 与 λ 的关系与式 (1) 相类似, 即取

$$G = \frac{G_0}{[u - (u - 1)\lambda]^2} \quad (8)$$

式中 $u = \sqrt{G_0/G_\infty}$ 。瞬态结构参数 λ 可按不同的 n 、 m 值由式 (2) 解出。现分两种情况

讨论.

1) 应力松弛 设时间 $t < 0$ 物系在定态剪切下流动, 其平衡结构参数 λ_0 由式(4—6)决定. 流体所受初始剪切 τ_0 由式(1)决定. 在 $t \geq 0$ 时, 流动停止, $\dot{\gamma} = 0$. 应力松弛可在 $\dot{\gamma} = 0$ 条件下积分式(7)得,

$$\frac{\tau - \tau_y}{\tau_0 - \tau_y} = \exp(-F(t)) \quad (9)$$

$$F(t) = \int_0^t \frac{G(\lambda)}{\eta(\lambda)} dt' = \frac{1}{t_M} \int_0^t \frac{[1 - (1 - \sqrt{\eta_\infty/\eta_0})\lambda]^2}{[u - (u-1)\lambda]^2} dt' \quad (10)$$

式中

$$t_M = \eta_\infty/G_0 \quad (11)$$

应力松弛的瞬态结构参数可由式(2)解出,

$$n = 1, m = 1 \text{ 或 } 2 \text{ 时} \quad \lambda = 1 - (1 - \lambda_0) \exp\left(-\frac{t}{t_A}\right) \quad (12)$$

$$n = 2, m = 1 \text{ 或 } 2 \text{ 时} \quad \lambda = 1 - \frac{1}{1/(1 - \lambda_0) + t/(2t_A)} \quad (13)$$

2) 应力发展 设 $t < 0$ 时流体静止, $\tau = 0$. 当 $t \geq 0$ 时, 流体以剪切率 $\dot{\gamma}_0$ 作定态流动. 应力由零逐步增加, 直至时间足够长时达 τ_0 . 于是, 式(7)可在 $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$ (常数)条件下积分得

$$\tau - \tau_y = \int_0^t G(\lambda) \dot{\gamma}_0 \exp[-\{F(t) - F(t')\}] dt' \quad (14)$$

函数 $F(t)$ 和 $F(t')$ 与式(10)相同, 只是后者的时间变量换成 t' .

应力发展的瞬态结构参数式仍由式(2)解出,

$$n = 1, m = 1 \text{ 时} \quad \lambda = \lambda_0 + (1 - \lambda_0) \exp\left(-\lambda_0 \frac{t}{t_A}\right) \quad (15)$$

$$n = 1, m = 2 \text{ 时} \quad \lambda = \frac{\lambda_0 + \lambda_0 f}{1 - (1 - \lambda_0) f}; \quad f \equiv (1 - \lambda_0) \exp\left[\left(1 - \frac{2}{\lambda_0}\right) \frac{t}{t_A}\right] \quad (16)$$

$$n = 2, m = 1 \text{ 时} \quad \lambda = \frac{\lambda_0 + f/\lambda_0}{1 + f}; \quad f \equiv \lambda_0 \exp\left(\frac{1/\lambda_0 - \lambda_0 t}{t_A}\right) \quad (17)$$

$$n = 2, m = 2 \text{ 时} \quad \lambda = \frac{1 + f}{1/\lambda_0 + f(2 - 1/\lambda_0)}; \quad f \equiv \exp\left(\frac{2 - 2/\lambda_0 t}{t_A}\right) \quad (18)$$

式(15—18)均满足条件: $t \rightarrow \infty$ 时 $\lambda = \lambda_0$, $t = 0$ 时 $\lambda = 1$.

3) 四种模型的比较和模型参数对瞬态应力的影响 定态参数 ($\eta_\infty, \eta_0, \rho, \tau_0$) 决定定态剪切粘度与剪切率的关系. 在此基础上, 瞬态参数 (t_A, t_M, u) 决定后, 应力松弛与应力发展(均以应力比 τ/τ_0 表示)与时间的关系已同时被确定. 为比较四种模型的区别, 采用不同的 t_A, t_M 值, 以使同一剪切率 ($t_A \dot{\gamma} = 0.01$) 下四种模型所得的应力发展曲线大致相同. 但由此而得的应力松弛却大不相同. 这一比较示于图 2. 该图表明在相同应力发展条件下, 模型 1 ($n = m = 1$) 的应力松弛最慢, 而模型 4 ($n = m = 2$) 最快.

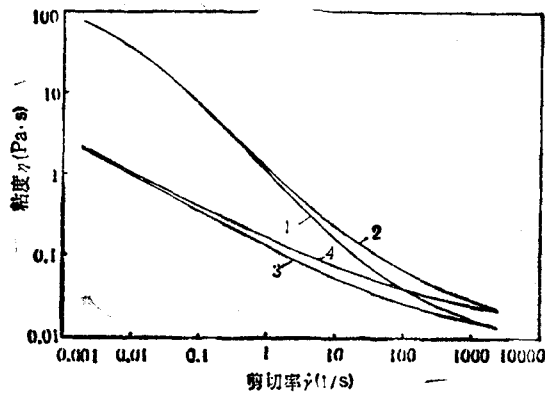


图 1 四种模型的定态剪切粘度
 ($\tau_y = 0, p = 0.5, \tau_c = 0.01s, \eta = 0.01Pas, \eta_0 = 200Pas$)

模型 1 $n = 1, m = 1$ 2 $n = 1, m = 2,$
 3 $n = 2, m = 1$ 4 $n = 2, m = 2$

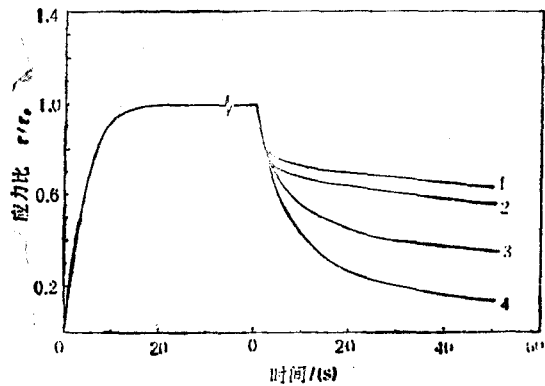


图 2 相同的应力发展条件下,四种模型的应力松弛
 ($\tau_y = 0, p = 0.5, \tau_c = 0.01s, \eta_\infty = 0.01Pas, \eta_0 = 200Pas$)

模型	$t_A(S)$	$t_M(S)$	u	n	m
1	3.0	0.06	2	1	1
2	3.8	0.052	2	1	2
3	1.0	0.425	2	2	1
4	2.05	0.34	2	2	2

图 3 是以模型 4 为例说明 $\tau_c \dot{\gamma}$ 对应力发展的影响。按 $\tau_c \dot{\gamma}$ 值的大小,大致有三个阶段。在 $\tau_c \dot{\gamma}$ 很低时,应力比 τ/τ_0 由 0 单调增至 1;中等范围的 $\tau_c \dot{\gamma}$,应力发展出现粘弹性流体(或弹性-触变性流体)特有的应力峰。 $\tau_c \dot{\gamma}$ 越大,峰出现得越早,峰值越高。当 $\tau_c \dot{\gamma}$ 大至某一限度时,应力峰又随之降低甚至消失,此称为拟牛顿阶段。

另一影响瞬态应力响应的重要参数是 t_M 。此参数与 Maxwell 松弛时间有关,

$$\lambda_M = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\eta(\lambda)}{G(\lambda)} = \frac{t_M}{\eta_\infty/\eta_0} \quad (19)$$

图 4 是以模型 4 为例表明 t_M 的影响。 t_M 大则应力松弛慢,而应力峰出现较晚且峰

值低甚至无峰。反之,当 $\tau_M = 0$ 时,方程(7)成为无弹性的单纯触变流体的应力式。此时的应力峰总是出现在时间为零的瞬间。

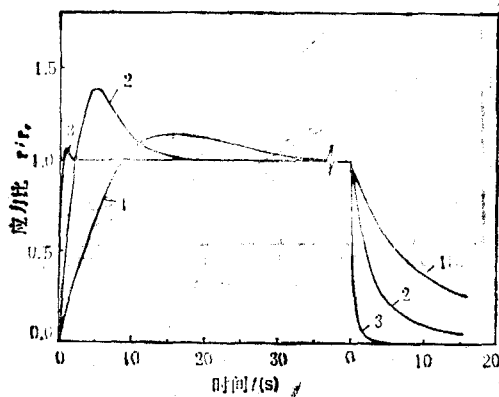


图3 模型4的瞬态应力响应与无因次剪切率的关系
 $(\tau_c = 0, \rho = 1.0, \eta_m = 0.02 \text{Pas}, \eta_0 = 100 \text{Pas},$
 $\tau_A = 1.0 \text{s}, \tau_M = 0.07 \text{s}, \mu = 2)$
 1 $\tau_c \dot{\gamma} = 0.01$ 2 $\tau_c \dot{\gamma} = 0.05$ 3 $\tau_c \dot{\gamma} = 5.0$

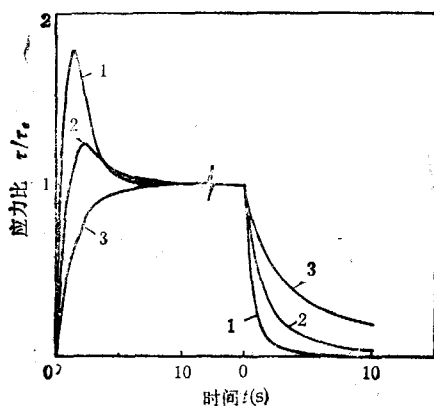


图4 模型4的瞬态应力响应与 τ_M 的关系 ($\tau_c =$
 $0, \rho = 0.5, \eta_m = 0.02 \text{Pas}, \eta_0 = 100 \text{Pas},$
 $\tau_A = 1.0 \text{s}, \tau_c \dot{\gamma} = 0.1, \mu = 2)$
 1 $\tau_M = 0.05 \text{(s)}$ 2 $\tau_M = 0.1 \text{(s)}$
 3 $\tau_M = 0.2 \text{(s)}$

表示结构聚集的时间常数 τ_A 对应力响应的影响与图3中 $\tau_c \dot{\gamma}$ 的影响类似,只是没有拟牛顿阶段。 μ 值代表不同剪切率下弹性模量 G 的相对大小,其数值对应力响应的影响与 τ_M 相似。这里不再图示。

三、模型的验证

用两种油-水乳浊液的实验以验证模型。乳浊液(1)由一分水,两分杂酚油及5%的乳化剂和稳定剂组成。乳浊液(2)是在乳浊液(1)中加入总量为4.4%的氧化铁颜料组

成的三相乳浊液。使用 Contraves Low-Shear 30 (低剪切范围) 及 Contraves Rheomat 30 (高剪切范围) 测定物系的流变特性, 全部实验在 20°C 下进行。

每种流体的实验数据用不同的 n, m 值的四种模型拟合, 选出最佳模型及相应的参数以同时满足定态粘度及瞬态应力的实验值。图 5 是两种乳浊液的定态粘度与模型 4 ($n = m = 2$) 理论曲线的比较, 数据拟合良好。图 6 是乳浊液 (2) 在两个剪切率下的瞬态应力与模型 4 的比较, 拟合所得的模型参数均示于图中。该图同时示出模型 1 的预示曲线 (虚线), 其松弛应力过高而与实验不符。在低剪切率 ($\dot{\gamma} = 0.00585 \text{ 1/s}$) 下未能预示应力发展阶段的应力峰。

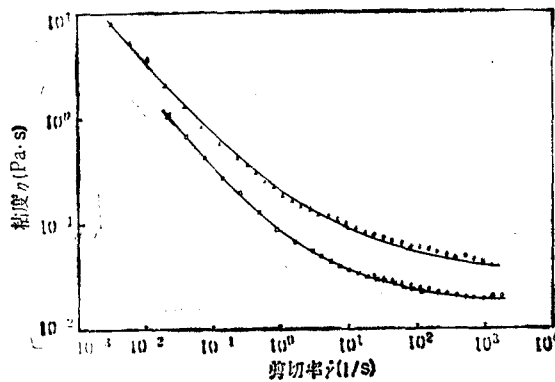


图 5 两种乳浊液在 20°C 下的粘度与模型 4 的比较

— 模型 4

	η_{∞} (Pa·s)	η_0 (Pa·s)	ρ (°)	τ_0 (s)	τ_y (Pa)
乳浊液 (1)	0.0178	10000	0.900	0.623	0
乳浊液 (2)	0.0366	10000	0.767	0.412	0.004

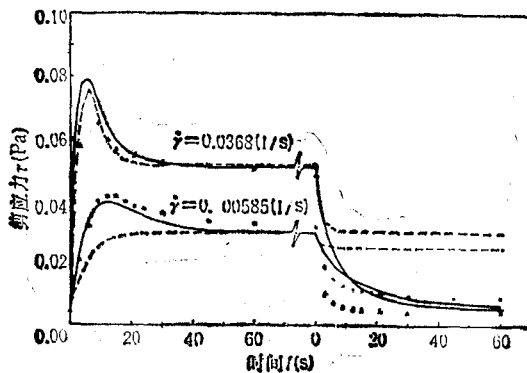


图 6 乳浊液 (2) 在 20°C 下的应力响应与模型 4 的比较

— 模型 4	$\begin{cases} \tau_A = 0.925 \\ \tau_M = 0.026 \end{cases}$
--- 模型 1	

四、结 论

1. 弹性-触变性分散物系的定态粘度和瞬态应力响应与物系内结构的聚集与解聚速率(表现为结构参数 λ) 密切相关 2. 本文导出的四种流变模型其预示值随 n 与 m 数值不同而有明显区别 3. 模型 4 ($n = m = 2$) 所预示的定态剪切与瞬态应力响应能与杂酚油-水乳浊液的实验数据良好地吻合。

致谢: 澳大利亚联邦科学与工业研究院林业与林产部提供了试验设备和物料, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Casson, N., *Rheology of disperse system*, Pergamon press, New York, 1959: 84.
- [2] Herschel, W. H. and Bulkley, R., *Kolloid Z.*, 1926, 39: 249.
- [3] Shangraw, R., Grim, W., Mattocks, Am., *Trans. Soc. Rheol.*, 1961, 5: 247.
- [4] Poslinski, A. J., Ryan, M. E., Gupta, R. K., Seshadro, S. G. and Frechette, F. J., *J. of Rheol.*, 1988, 32: 703.
- [5] Licodemo, L., *Chem. Eng. Sci.*, 1974, 29: 729.
- [6] Mewis, J., *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1979, 6: 1.
- [7] Bauer, W. H. and Collins, E. A., in *Rheology Theory and Applications*. Chapter 8—Thixotropy and Dilatancy, Academic Press, New York, 1967, 4(423).
- [8] Quemada, D., Flaud, P. and Jezegnel, P. H., *Chem. Eng. Commun.*, 1985, 32(61).
- [9] Quemada, D., Droz, R., *Biorheology*, 1983, 20(635).
- [10] Tiu, C., Fang, T. N., Chin, C. W., Watkins, J. B., Felton, N. and Greaves, H., *Chem. Eng. J.*, in press.

STEADY-SHEAR VISCOSITY AND TRANSIENT STRESS RESPONSE FOR ELASTO-THIXOTROPIC FLUIDS

Fang Tunan

(Department of Chemical Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai, 200237, China)

Tiu Carlos

(Department of Chemical Engineering, Monash University, Clayton, Victoria, Australia 3168)

Abstract A phenomenological model for dispersed systems which exhibit complex rheological behaviour such as shear and time-dependent viscosity, yield stress, and elasticity is proposed. The model extends the Quemada model to describe the viscosity function with a structural parameter λ which varies according to different kinetic orders of particle aggregation and segregation. The transient stress response is obtained by solving on instantaneous Maxwell model with an assumed shear modulus function G of the same form as the viscosity function η . Accuracy of the proposed model is verified experimentally with the results obtained for 2 oil (creosote)/water emulsions. The model that gives the best fit of experimental data appears to be the one with kinetic orders $n = m = 2$.

Key words elasto-thixotropic fluid, rheological model, steady shear viscosity, Transient stress response