

· 研究简报 ·

三种不同基体中玻璃微球悬浮体系的流变行为*

吴大诚 陈军武** 徐建军 杜 鹏 顾 群 李玉景***

(成都科技大学纺织工学院 成都 610065)

关键词 高分子流变学, Boger 流体, 悬浮体, 聚异戊二烯

悬浮体的流体动力学研究始于本世纪初, Einstein^[1] 对极稀悬浮体粘度的求解。经过近 90 年努力, 悬浮体流变学的理论和实验研究均已达到很高水平。然而, 绝大多数研究中悬浮体系的基体仅限于牛顿流体。牛顿流体是研究得最为广泛的流体, 其特点是粘度不随剪切速率的变化而变化; Boger 流体是本世纪 70 年代发现的一种流体, 它具有恒粘和高弹等特点^[2]; 聚合物浓溶液和熔体一般为粘弹流体, 在剪切力的作用下, 流体产生切力变稀, 同时表现出橡胶类的高弹性。这三类流体都具有各自的特点。本文将研究这些基体中添加玻璃微球的悬浮体系, 测定其表观粘度 η 和第一法向应力差 N_1 , 目的在于揭示 Boger 流体悬浮体的特征, 并与其他两类较熟知的悬浮体行为加以比较, 为进一步理论研究提供必要的基本实验数值。

1 悬浮体制备

所用聚合物原料是吉林化学公司提供的高分子量聚异戊二烯 (HMWPI), 普通聚异戊二烯 (PI) 和液体聚异戊二烯 (LMWPI), 其粘均分子量分别为 2.2×10^6 、 6.0×10^5 和 2.4×10^4 。所称牛顿流体是 LMWPI 与普通煤油的混合物, 其重量百分数分别为 91.2% 和 8.8%。上述混合物再加 $S = 1400$ 的 HMWPI, 即成为 Boger 流体, 但制备时应注意加料次序^[3]。所称高分子溶液是 PI 的煤油溶液, 聚合物重量浓度为 17.9%。所用玻璃微球由成都保温瓶厂提供, 直径为 90—150 μm 。将一定重量的玻璃微球加入一定量上述三种基体中, 搅拌均匀, 即成为悬浮体系。借比重瓶密度测定值, 可将玻璃微球重量分数换算为体积分数 ϕ 。

2 流变性测定

采用美国 RMS-605 型流变性机械谱仪, 选用平行板转子系统, 剪切速率 $\dot{\gamma}$ 为 0.02—63.24 s^{-1} , 剪切应力 τ 为 0— $3.4 \times 10^4 \text{Pa}$, 室温 ($T = 291 \text{K}$) 下测定。

3 以牛顿流体为基体的玻璃微球悬浮体系的粘度

不同玻璃微球体积分数 ϕ 下悬浮体的表观粘度 η 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系如图 1 所示。对应于 $\phi = 0$ 是基体牛顿流体的流变行为。由图 1 可以看出, 在实验的 $\dot{\gamma}$ 范围内, 基体的 η 保持恒定, 其值为 $71.17 \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$, 而且没有观察到可测的第一法向应力差即 $N_1 = 0$, 说明该基体为典型的牛顿流体, 保证了其作为 Boger 流体溶剂的可靠性。添加玻璃微球以后的悬浮体, 其粘度都有一定的切力变稀。在较低玻璃微球含量 ($\phi = 0.047$ 和 $\phi = 0.140$)

* 1994-08-18 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 现在华南理工大学; *** 中国科学院化学研究所

时,粘度的剪切速率依赖性较小。玻璃微球含量越高,剪切速率依赖性越大,悬浮体的非牛顿性越显著,这与许多实验^[4,5,6]的结果一致,不过在本实验中这种非牛顿性与粒子浓度的关系表现得更加明确。

4 以 Boger 流体为基体的玻璃微球悬浮体系的粘度

Boger 流体的表观粘度 η 不随 $\dot{\gamma}$ 变化而改变,这一点与牛顿流体相似。为了表示悬浮固体粒子使流体动力学阻力的增大,可定义出悬浮体的相对粘度 η_r , 即悬浮体粘度与基体粘度之比值。该悬浮体系的相对粘度 η_r 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系如图 2 所示。图中 $\Phi = 0$ 所对应的曲线 1 是其基体的粘度行为, η_r 不随 $\dot{\gamma}$ 变化,具有恒粘的特征,其粘度值为 $85.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 同时具有相当高的弹性,显示出典型的 Boger 流体特征。在实验添加的玻璃微球含量范围内,悬浮体的 η_r 基本不随剪切速率变化,说明以 Boger 流体为基体的玻璃微球悬浮体仍具有恒粘特性。

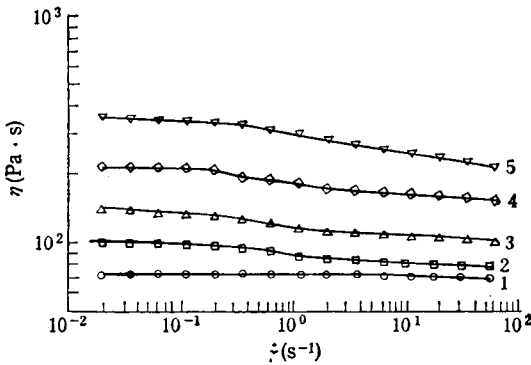


Fig. 1 The apparent viscosity η as a function of shear rate $\dot{\gamma}$ for the Newtonian fluid (curve 1) and its suspensions with the volume fractions Φ of glass beads (curve 2. $\Phi = 0.047$, 3. $\Phi = 0.140$, 4. $\Phi = 0.234$ and 5. $\Phi = 0.334$). All data were taken at 291K

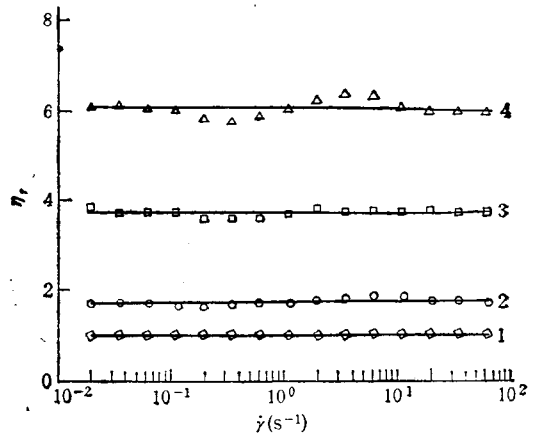


Fig. 2 The relative viscosity η_r as a function of shear rate $\dot{\gamma}$ for suspension in the Boger fluid

The volume fractions Φ of glass beads were 0 (curve 1), 0.094 (2), 0.234 (3) and 0.333 (4). All data were taken at 291 K

5 以高分子浓溶液为基体的玻璃微球悬浮体的粘度

基体及悬浮体均为假塑性流体,即表观粘度 η 随切变速率 $\dot{\gamma}$ 增大而减小。玻璃微球含量较低时,在低 $\dot{\gamma}$ 区切力变稀较为显著。随着玻璃微球含量的增加,切力变稀行为在较高 $\dot{\gamma}$ 区表现得更加显著。从相对粘度 η_r 与 $\dot{\gamma}$ 的关系图上(图 3)可以发现,当玻璃微球含量较低时,悬浮体与基体有相同的粘度行为。在玻璃微球含量较高时, $\eta_r \sim \dot{\gamma}$ 曲线在 $\dot{\gamma}$ 为 2 s^{-1} 左右出现峰值,玻璃微球的含量越大这种现象越显著。这与 Hoffman^[7] 观察到的胀塑性粘度行为十分相似。这种现象可以解释为:在剪切力的作用下,悬浮体中的玻璃微球形成粒子层。在稳态剪切流动时,粒子层之间存在相对运动,部分粒子在剪切流动中从层中挤出,但又不能进入相邻层,从而出现了粒子层之间的“阻塞”。在剪切速率较低时,这种“阻塞”并不易排除,因而表现出胀塑性行为。但当剪切速率超过某一临界值以后,这种“阻塞”的排除在切应力的作用下变得可能,从而悬浮体的粘度又表现为切力变

稀^[8].

6 以 Boger 流体为基体的玻璃微球悬浮体的 N_1

Boger 流体有相当大的第一法向应力差,表现出明显的弹性,其 $N_1 \sim \dot{\gamma}$ 呈对数线性关系,直线斜率约为 1.41。当添加了玻璃微球后,悬浮体在相同切变速率下 N_1 值更高, $N_1 \sim \dot{\gamma}$ 对数关系已出现明显非线性。可以用悬浮体与基体 Boger 流体的法向应力差之比值来表征,称为相对第一法向应力差 N_{1r} 。从该悬浮体系的 N_{1r} 与 $\dot{\gamma}$ 的关系图上(图 4)可以发现, N_{1r} 先随 $\dot{\gamma}$ 的增加而增加,超过一定的 $\dot{\gamma}$ 值后则出现下降,在中等 $\dot{\gamma}$ 区 N_{1r} 出现峰值,玻璃微球的含量 Φ 越大, N_{1r} 的升降幅度越大,并在较低的 $\dot{\gamma}$ 下提前出现峰值。

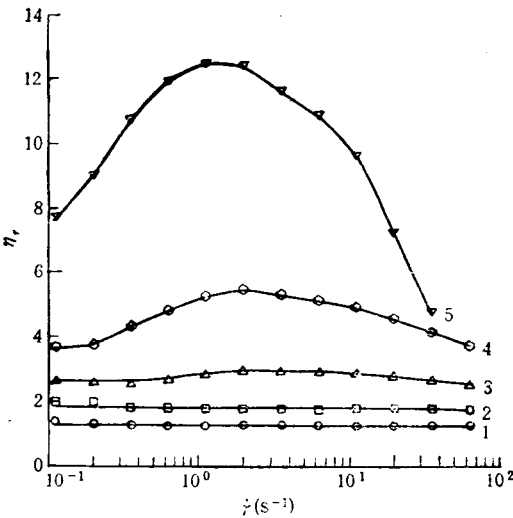


Fig. 3 The relative viscosity η_r as a function of shear rate $\dot{\gamma}$ for suspensions in the polymers solution

The volume fractions Φ were 0.098 (curve 1), 0.200(2), 0.297(3), 0.397(4) and 0.500 (5). All data were taken at 291K

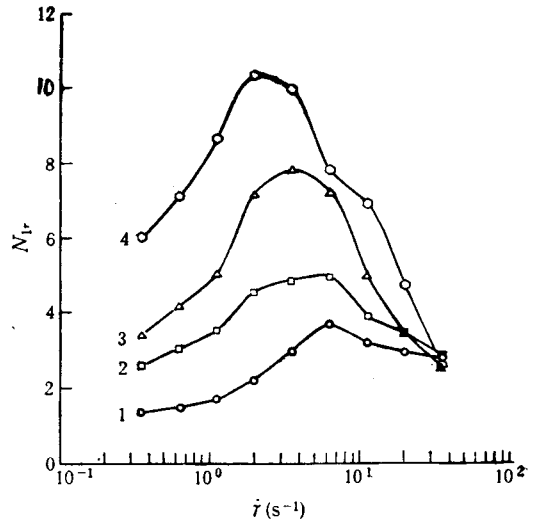


Fig. 4 The relative value N_{1r} of the first normal stress difference of suspensions in the Boger fluid as a function of shear rate $\dot{\gamma}$

The volume fractions Φ of glass beads were 0.094 (curve 1), 0.129(2), 0.236(3) and 0.333 (4). All data were taken at 291 K

7 以高分子浓溶液为基体的玻璃微球悬浮体的 N_1

如图 5 所示,对应 $\Phi = 0$ 为高分子浓溶液的第一法向应力差曲线。在相同 $\dot{\gamma}$ 之下与 Boger 流体相比,其弹性要小得多。添加玻璃微球后的悬浮体与基体比较,在相同的切变速率下, N_1 有较大的增加;玻璃微球含量越高, N_1 越大。悬浮体的 $N_1 \sim \dot{\gamma}$ 曲线仍具有明显的对数线性关系,即 $N_1 = A\dot{\gamma}^m$,式中 A 和 m 是经验常数。对于这种高分子浓溶液, $m = 1.67$;随着 Φ 增大, m 数值逐渐减小。当 Φ 为 0.098、0.200、0.297、0.397 和 0.500 时, m 值分别为 1.49、1.36、1.20、0.96 和 0.95。

8 小结

综上所述,比较上述三种不同基体的悬浮体系的流变行为,在所研究的范围内,可以认为:

8.1 当 Φ 值较小时,三种悬浮体的 η_r 基本不随 $\dot{\gamma}$ 改变而变化;但 Φ 值较大时,以牛

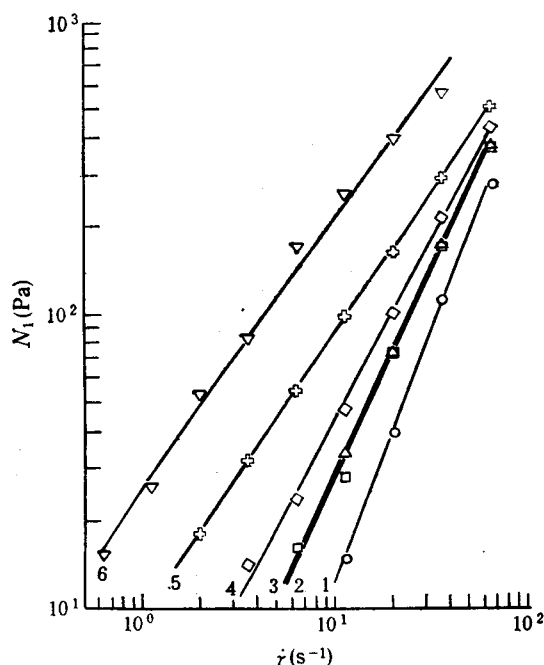


Fig. 5 The first normal stress difference N_1 as a function of shear rate $\dot{\gamma}$ for the polymer-concentrated solution (curve 1) and its suspensions with the volume fractions Φ of glass beads (curve 2. $\Phi = 0.098$, 3. $\Phi = 0.200$, 4. $\Phi = 0.297$, 5. $\Phi = 0.397$ and 6. $\Phi = 0.500$). All data were taken at 291 K

顿流体为基体悬浮体的 η_r 随 $\dot{\gamma}$ 增大略有下降, Boger 流体为基体悬浮体的 η_r 基本恒定, 而高分子浓溶液为基体悬浮体的 η_r 随 $\dot{\gamma}$ 增大开始增加达某一极大值, 然后下降。

8.2.3 三种悬浮体的 N_1 行为迥然不同, 牛顿流体为基体悬浮体根本没有法向应力差出现; 高分子浓溶液为基体的悬浮体则有明显的 $N_1 \sim \dot{\gamma}$ 对数线性关系, 其斜率的数值 m 由 1.67 减小到 0.95; Boger 流体基体 $N_1 \sim \dot{\gamma}$ 呈对数线性关系, 但悬浮体的关系出现明显非线性, 悬浮体与基体法向应力差之比值 N_{1r} 随 $\dot{\gamma}$ 的变化先升后降, 出现极大值。

参 考 文 献

- [1] Einstein A. *Ann Physik*, 1906, **19**:289
- [2] Boger D. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1977/1978, **3**: 87
- [3] Mackay M, Boger D. V. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1987, **22**:235
- [4] Metzner A. *TAPPI*, 1960, **43**: 300
- [5] Metzner A, Whitlock M. *Trans Soc Rheol*, 1958, **2**:239
- [6] Karnis A, Goldsmith H, Mason S. *J Colloid Sci*, 1966, **22**:531
- [7] Hoffman R. *Adv Colloid Interface Sci*, 1982, **17**: 161
- [8] Cheng D. *Chemistry & Industry*, 1982, **17**: 161

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF GLASS BEAD SUSPENSIONS IN THREE DIFFERENT FLUIDS

WU Dacheng, CHEN Junwu, XU Jianjun, DU Peng, GU Qun, LI Yujing

(Textile College, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

Abstract The rheological properties of glass beads suspensions in three difference matrices, i.e. Newtonian fluid, Boger fluid and concentrated polymer solution, were investigated. In this paper it analyzed the influence of the shear rate $\dot{\gamma}$ on viscosities and first normal stress differences N_1 of these [suspensions with the different volume fraction ϕ of glass beads in the different matrices. There was not any first normal stress difference N_1 for the suspension based on Newtonian fluid at all. For suspension in the concentrated polymer solution the linear relationship of logarithmic values of N_1 and $\dot{\gamma}$ was found. The slope of $\lg N_1 \sim \lg \dot{\gamma}$ was decreased with increasing ϕ . Although this linearity exists for Boger fluid itself, the nonlinearity relation of $\lg N_1 \sim \lg \dot{\gamma}$ is obvious for its suspensions. With increasing $\dot{\gamma}$ the ratio N_{1r} between first normal stress differences for the suspension [and their matrix of Boger fluid was increasing at the low range of $\dot{\gamma}$, through a maximum, then decreasing at the high range of $\dot{\gamma}$. In addition, the higher the value ϕ , the larger the value of N_{1r} , and the smaller the value of $\dot{\gamma}$ corresponding to the maximal N_{1r} .

Key words Polymer rheology, Boger fluid, Suspension, Polyisoprene